

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Косенко Екатерина Александровна

**ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ
АРМИРОВАНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Научный консультант: **Баурова Наталья Ивановна**, доктор технических наук, профессор, профессор РАН, декан факультета «Дорожные и технологические машины» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Официальные оппоненты: **Стоянов Олег Владиславович**, доктор технических наук, профессор, директор института Полимеров, заведующий кафедрой «Технологии пластических масс» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Хараев Арсен Мухамедович, доктор химических наук, профессор, проректор по организации приема и довузовской деятельности федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Сидоров Олег Иванович, доктор технических наук, начальник лаборатории федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится 21 ноября 2024 года в 15 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9), в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muctr.ru/> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан « ____ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
кандидат химических наук, доцент



Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе в машиностроении, авиастроении, автомобилестроении, при производстве изделий ракетно-космической техники, что связано с уникальным комплексом их физико-механических свойств и высокой весовой эффективностью.

Традиционно в качестве связующих при производстве деталей из стекло- или углепластиков используются эпоксидные материалы, для которых характерны уникальные технологические свойства, что позволяет проводить процесс отверждения конструкций из ПКМ в широком диапазоне температур. Еще одним бесспорным преимуществом эпоксидных связующих является их высокая адгезия к подавляющему большинству материалов, включая армирующие наполнители. Для эпоксидных матриц также характерна низкая пористость и усадка, высокая химическая стойкость к длительному воздействию различных рабочих сред (топлива, масла и др.). Однако ПКМ на основе эпоксидных матриц отличаются высокой хрупкостью, в том числе при длительном воздействии знакопеременных нагрузок.

Для снижения хрупкости в состав эпоксидных материалов вводят различные модификаторы, в частности теплостойкие термопласты, которые позволяют повысить межслоевую вязкость разрушения ПКМ и стойкость к ударным нагрузкам. Однако высокие значения динамической вязкости таких гибридных связующих приводят к серьезным технологическим проблемам, что затрудняет дальнейший рост производства деталей и изделий из ПКМ и снижает успешное замещение ими традиционных конструкционных материалов.

Расширение областей применения ПКМ требует, с одной стороны, разработки их принципиально новых составов, которые бы по своей структуре приближались к природоподобным материалам, например, древесине, являющейся природным композитом, для которой характерна высочайшая усталостная прочность. С другой стороны, необходимо обеспечить использование традиционных технологий при формовании деталей из этих материалов, что позволит не повышать себестоимость новых изделий и сделает возможным использование имеющегося огромного опыта проектирования и производства композитных конструкций. Все это позволит повысить конкурентоспособность отечественного машиностроения на мировом рынке за счет более высокой надежности продукции и низкой себестоимости.

Одним из перспективных направлений развития композитного материаловедения и рынка ПКМ является расширение температурного диапазона эксплуатации изделий, что является крайне актуальным в условиях наращивания темпов освоения Российской Федерацией Арктической зоны и достижения целей государственной политики Российской Федерации в Арктике. Создание ПКМ, приближающихся по своей структуре к природоподобным материалам, позволит получать композиты, в которых не происходит накопление дефектов во время деформации, в том числе при длительном воздействии отрицательных температур, что обеспечит конструкциям из таких материалов высокую надежность.

Таким образом, разработка совокупности технологических решений, направленных на создание теоретических основ проектирования и производства высокоэффективных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц, построенных по принципу природоподобных материалов, и технологий формования из них деталей, является актуальной межотраслевой проблемой в области технологии переработки полимерных композитов, имеющей важное хозяйственное значение.

Степень разработанности темы исследования. Большое внимание ПКМ и современным технологиям их переработки в своих работах уделяют представители ведущих отечественных научных школ под руководством академиков РАН Берлина А.А., Васильева В.В., Каблова Е.Н., член-корреспондента РАН Ковальчука М.В. и др. Большой вклад в изучение механизмов разрушения ПКМ внесли такие ученые как Васильев В.В., Баженов С.Л., Болотин В.В., Думанский А.М., Качанов Л.М., Кульков А.А., Новичков Ю.Н., Морозов Е.М., Мухелишвили Н.И., Партон В.З., Полилов А.Н., Овчинский А.С., Ошмян В.Г., Работнов Ю.Н., Черепанов Г.П., Фудзии Т., Дзако М., Gordon J.E., Cook J. и др. Однако, они ограничились традиционными олигомерными и полимерными связующими, что не позволило создать ПКМ со структурами природоподобных материалов.

Изучению закономерностей направленного регулирования свойств полимерных связующих и теоретическим основам адгезионного взаимодействия в системе «волоконно-полимерная матрица» посвящены работы Берлина А.А., Баженова С.Л., Бартенева Г.М., Горбаткиной Ю.А., Горбуновой И.Ю., Иржака В.И., Кербера М.Л., Липатова Ю.С., Нелюба В.А., Розенберга Б.А., Чернина И.З., Смехова Ф.М., Жердева Ю.В. и др. Вопросам биомеханики волокнистых композитов, направленных на изучение природоподобных материалов с управляемой структурой, посвящены работы Бауровой Н.И., Берлина А.А., Полилова А.Н., Татуся Н.А., Gordon J.E., Cook J. и др. Однако ими не предложены эффективные конструкторско-технологические решения для промышленного производства ПКМ, в составе которых, наряду с традиционной эпоксидной матрицей, также присутствует материал жидкой фазы, позволяющий обеспечить высокую усталостную прочность, характерную для природных материалов.

Все это не позволило создать научно-обоснованную систему управления параметрами структуры композитов и свидетельствует о необходимости развития теории проектирования ПКМ с природоподобной структурой и разработки научно-обоснованных технологических основ производства волокнистых композитов с двухфазной схемой армирования, что обеспечит повышенную прочность в зоне действия внешних нагрузок, том числе при воздействии отрицательных температур.

Цель работы заключается в разработке научных основ и комплексных решений технологических задач, направленных на создание ПКМ с двухфазной схемой армирования и технологии производства из них деталей, отличающихся высокой долговечностью при действии статических и динамических нагрузок, в том числе при низких отрицательных температурах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-технические задачи:

1. Изучить закономерности взаимодействия между эпоксидным связующим и материалами, используемыми в качестве жидкой фазы.
2. Исследовать влияние количества материала жидкой фазы и его химической природы на прочностные характеристики ПКМ с двухфазной схемой армирования в условиях действия статических и ударных нагрузок.
3. Исследовать влияние схемы армирования материалом жидкой фазы на прочностные и адгезионные характеристики эпоксидного материала.
4. Разработать методику многокритериальной оптимизации материала жидкой фазы в ПКМ.
5. Разработать модель ПКМ с двухфазной схемой армирования и исследовать его напряженно-деформированное состояние.

6. Исследовать влияние химической природы материала жидкой фазы на длительную прочность ПКМ с двухфазной схемой армирования.

Научная новизна:

Разработаны научные основы проектирования составов композиционных материалов и технологии получения из них изделий, заключающиеся в том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (олигомерный или эластомерный) материал, обеспечивающий формирование промежуточного слоя пониженной прочности, что обеспечивает локальное изменение прочностных и деформационных свойств ПКМ в зоне действия внешних нагрузок, подавляет нежелательные механизмы разрушения, что позволило создать ПКМ с регулируемой жесткостью, обеспечивающие получение ранее недостижимых сочетаний свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении в условиях низких отрицательных температур, при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок.

1. Установлены гипотезы разрушения ПКМ на основе волокнистых армирующих материалов и эпоксидной матрицы в зависимости от характера нагрузок и химической природы материала жидкой фазы:

1.1. использование в качестве материалов жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика приводит к уменьшению остаточных напряжений, повышает релаксационные свойства ПКМ и снижает жесткость межфазной границы «элементарное волокно-эпоксидная матрица»;

1.2. использование в качестве материала жидкой фазы синтетического воска приводит к увеличению жесткости ПКМ в условиях воздействия отрицательных температур и не позволяет улучшить его релаксационные характеристики.

2. Установлены реокинетические зависимости между эпоксидным связующим, содержащим в своем составе материал жидкой фазы, и его химической природой, что позволило установить полное отсутствие химического и межмолекулярного взаимодействия между эпоксидным связующим и материалами жидкой фазы: силиконовым герметиком и диметакрилатом триэтиленгликоля.

3. Установлены причинно-следственные связи между химической природой, количеством материала жидкой фазы и свойствами ПКМ, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены при малом (5 мас.ч.) содержании материала жидкой фазы.

4. Установлены причинно-следственные связи между технологией армирования материалом жидкой фазы и свойствами ПКМ, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены для тех схем армирования, в которых материал жидкой фазы располагается под углами 0 и +45° по отношению к прикладываемой нагрузке.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость:

1. Разработана методика многокритериальной оптимизации определения химического состава материала жидкой фазы, что позволило учесть влияние температуры, статических и динамических нагрузок.

2. Разработана модель ПКМ с двухфазной схемой армирования материалом жидкой фазы и предложена методика оценки его напряженно-деформированного состояния.

3. Установлена гипотеза накопления повреждений в нагруженных ПКМ с двухфазной схемой армирования, в том числе при действии ударных и циклических нагрузок, в зависимости от химического состава и количества материала жидкой фазы.

4. Установлены закономерности влияния схемы армирования материалом жидкой фазы на механические характеристики ПКМ в условиях статического и динамического нагружения.

5. Разработаны теоретические основы управления структурой и свойствами ПКМ в условиях длительного воздействия отрицательных температур и динамических нагрузок.

Практическая значимость:

1. Разработан технологический регламент формования деталей из ПКМ с двухфазной схемой армирования по технологии вакуумного формования с использованием диметакрилата триэтиленгликоля в качестве материала жидкой фазы. На разработанную технологию получен патент на изобретение.

2. Разработан оптимальный состав материала жидкой фазы с учетом требований к статической и динамической прочности ПКМ.

3. Разработаны оптимальные схемы армирования материалом жидкой фазы в условиях воздействия статических и динамических нагрузок.

4. Разработана методика идентификации количества и распределения материала жидкой фазы в ПКМ. На разработанный метод получен патент на изобретение.

5. Разработаны методики и методы оценки прочности ПКМ при изгибе в условиях статического и динамического нагружения. На разработанные методы получены патенты на изобретение.

6. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены на предприятии ЗАО «Универсал-Аэро» при производстве авиационного и аэродромного оборудования и в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)».

Методология и методы исследования.

Методологические основы исследований – методы статистического анализа результатов экспериментальных исследований, методы имитационного и численного моделирования напряженно-деформированного состояния полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, методы многокритериальной оптимизации материала жидкой фазы в ПКМ с двухфазной схемой армирования, методы механических испытаний композиционных материалов.

В качестве объекта исследования в работе использовано эпоксидное связующее ЭД-20 и аминный отвердитель ПЭПА и их импортные аналоги: смола Elan-TechES 57 и отвердитель W61, эпоксидное связующее Epolam 2017, смола EPR 320 и отвердитель EPH 943, эпоксидное связующее Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615, эпоксидная смола марки L с отвердителем EPH 161. В качестве материалов жидкой фазы эпоксидной матрицы использованы диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск. Изготовление образцов волокнистых ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось по препреговой технологии вакуумформованием на основе углеродной ленты и ткани: ткань саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex; биаксиальная углеродная ткань марки 12K-1270-410 (+45°/-45°), биаксиальная углеродная ткань марки Angeloni CBX-300 и однонаправленная лента FibArmTape-230/300. В качестве армирующего материала также использована биаксиальная базальтовая ткань БТ400 (0/90°).

Исследование влияния материалов жидкой фазы на кинетику процесса взаимодействия с эпоксидным связующим осуществлялось на основании реокинетических

исследований с помощью реометра MCR702 и вискозиметра CAP 2000 Brookfield, методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 и термогравиметрического анализатора TG 209F1 Libra, а также путем оценки изменения работы разрушения методом pull-out с применением оборудования Textechno FAVIMAT+.

Анализ структуры ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялся с помощью рентгеновского микротомографа марки SkyScan 1172, микровизора Vizo-MET-221 и цифрового микроскопа Eakins HDM1 1080P.

Идентификация материала жидкой фазы в структуре ПКМ осуществлялась с помощью специально разработанной и запатентованной методики (патент РФ 2763987) с помощью тепловизора Testo 875-1i.

Механические испытания ПКМ с двухфазной схемой армирования на растяжение и изгиб осуществлялись с помощью испытательной машины УТС 110М-50 с использованием системы температурных испытаний СТИ ТС 3.

Выдержка образцов перед низкотемпературными механическими испытаниями осуществлялась в климатической камере КМН-64S, в камере PozisFH-258-1, жидкостном криостате LOIP FT-311-80.

Испытания на ударную прочность осуществлялись по методу Шарпи с применением копра маятникового Testsystems TCKM-300.

Испытания по определению прочности при межслоевом сдвиге осуществлялись методом короткой балки.

Оценка температур стеклования ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциально-сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Phoenix® NETZSCH-GERAETEBAU GmbH).

Исследование упругих свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось методом динамического механического анализа (ДМА) с помощью динамомеханического анализатора DMA 242 EArtemis.

Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось в модуле Static Structural конечно-элементного пакета Ansys Mechanical версии 2019R3. Моделирование динамических нагрузок проводили на образце углепластика в программе ANSYS, Transient Structural.

Испытания по определению усталостной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялись методом циклического растяжения и изгиба. Испытания на циклическое растяжение выполнялись с помощью универсальной испытательной машины Zwick Z 100. Испытания на циклический изгиб выполнялись с помощью специально разработанной испытательной машины (патент РФ 2788917) и испытательной машины УТС 110М-50.

Оценка влияния материала жидкой фазы на обрабатываемость ПКМ осуществлялась путем исследования изменения шероховатости поверхности реза с помощью профилометра модели 130 (степень точности 1).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты реокинетических исследований эпоксидного связующего, в состав которого в качестве материала жидкой фазы введен диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик.

2. Результаты комплексных экспериментальных исследований адгезионных, механических и упругих свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования в условиях воздействия комнатных и низких отрицательных температур.

3. Результаты многокритериальной оптимизации состава ПКМ с двухфазной схемой армирования.

4. Результаты моделирования напряженно-деформированного состояния углепластиков с двухфазной схемой армирования.

5. Принципы создания ПКМ с двухфазной схемой армирования и технология формования из них конструкций, отличающихся высокой усталостной прочностью и уникальным комплексом свойств.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена согласованием результатов теоретических и экспериментальных исследований, полученных при проведении испытаний большого количества образцов с использованием современного оборудования, методов статистической обработки, методов оптимизации и численных методов оценки напряженно-деформированного состояния (НДС).

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного Задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FSFM-2020-0011 на тему «Создание методологических основ разработки конструкционных и ремонтных материалов для использования в условиях Арктики».

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах, форумах и научных школах: Всероссийские научно-технические конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 2017, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва 2021 и 2023 гг.); Международные научно-методические и научно-исследовательские конференции МАДИ (МАДИ, г. Москва, 2017, 2018, 2020 – 2023 гг.); Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 2018 г.); Международные форумы «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии», (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2019, 2021 и 2022 гг.); International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment, ICMTME 2020 (Sevastopol, 2020); Advances in composites science and technologies 2020, ACST 2020 (Moscow, 2020); IV Международная молодежная конференция «Новые материалы, подходы и технологии проектирования, производства и эксплуатации ракетно-космической техники» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2020 г.); Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию со дня рождения профессора, д.т.н., Б.В. Перова «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданский отраслей промышленности» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 2020 г.); Международные научно-технические конференции «Интерстроймех-2020» (СамГТУ, г. Самара, 2020 г.) «Интерстроймех-2021»; (МИСИ-МГСУ, г. Москва, 2021 г.) и «Интерстроймех-2022» (ЯГТУ, г. Ярославль, 2022 г.); Intelligent Manufacturing and Materials (Yalta, 2021); Международная конференция с участием молодых ученых «Наука и техника в дорожной отрасли» (МАДИ, г. Москва, 2021 г.); Всероссийские научные конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, 2021 и 2023 гг.); Международные научно-практические конференции «Новые полимерные композиционные

материалы. Микитаевские чтения» (Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, КБР, п. Эльбрус, 2022 и 2023 гг.); International Scientific and Practical Conference “Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering” (ERSME-2023) (Rostov-on-Don, 2023); IV Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина, г. Дзержинск Нижегородской области, 2023 г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Белорусско-Российский университет, Республика Беларусь, г. Могилев, 2023 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации отображено в 62 научных работах, из них 34 работы опубликовано в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук» из них 24 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. По результатам работы получено 4 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 227 страницах, включает 77 рисунков, 40 таблиц. Список литературы содержит 269 наименований. Приложения представлены на 2 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость выполненной работы.

Глава 1. Состояние исследуемого вопроса

В первой главе обосновывается важное научно-практическое значение создания ПКМ с управляемой природоподобной структурой на основе волокнистых армирующих материалов и эпоксидных матриц. Рассмотрены работы ведущих отечественных и зарубежных ученых в областях проектирования конструкций из ПКМ и технологий формования. Все это свидетельствует о необходимости разработки принципиально нового подхода к проектированию ПКМ с двухфазной схемой армирования на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных связующих.

На основании проведенного обзора была сформулирована цель и определены основные задачи диссертационного исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований в работе использованы смола ЭД-20 и аминный отвердитель ПЭПА и их импортные аналоги: эпоксидные смолы Elan-TechEC 57, L, EPR 320 и аминные отвердители: W61, EPH 161 и EPH 943. В работе также использовались эпоксидное связующее марки Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615 и связующее марки Epolam 2017.

В работе предложен принципиально новый подход к созданию волокнистых ПКМ на основе эпоксидной матрицы. Для этих целей в качестве самостоятельной армирующей (жидкой) фазы использованы мономерный, эластомерный и олигомерный материалы, которые не должны вступать в химическое взаимодействие с эпоксидным связующим и должны сохранять свое исходное агрегатное состояние после отверждения ПКМ. В качестве таких материалов применялись три состава: диметакрилат триэтиленгликоля,

двухкомпонентный силиконовый герметик и синтетический воск. Все три материала в работе получили условное название – материал жидкой фазы.

В качестве волокнистых армирующих материалов использованы углеродные ленты и ткани: ткань саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex; биаксиальная углеродная ткань марки 12K-1270-410 (+45°/-45°), биаксиальная углеродная ткань марки Angeloni CBX-300 и однонаправленная лента FibArmTape-230/300. В качестве армирующего материала также использована биаксиальная базальтовая ткань БТ400 (0/90°).

Для экспериментальной оценки свойств использовано следующее оборудование: реометр MCR702, вискозиметр CAP 2000 Brookfield, термогравиметрический анализатор TG 209F1 Libra, ИК-Фурье спектрометр марки Nicoletis10, динамомеханический анализатор DMA 242 EArtemis, дифференциально-сканирующий калориметр DSC 204F1 Phoenix.

Изготовление образцов и проведение испытаний по оценке адгезионной прочности методом pull-out в системе элементарное волокно – полимерная матрица (в состав которой вводили в качестве материалов жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик) проводились с помощью разрывной машины TextechnoFAVIMAT+ при квазистатическом нагружении.

Механические испытания композитов проводились на универсальной испытательной машине марки Zwick Z 100, а также на машине «УТС 110М-50», оснащенной системой температурных испытаний «СТИ ТСЗ». Ударная прочность определялась с использованием копра маятникового Testsystems ТСКМ-300. В работе использовались морозильные камеры, обеспечивающие температуры -30 °С и -50 °С: камера PozisFH-258-1, жидкостный криостат LOIP FT-311-80, климатическая камера КМН-64S.

При проведении структурного анализа использовались: микровизор Vizo - MET- 221, цифровой микроскоп Eakins HDMI 1080P и рентгеновский микротомограф марки SkyScan 1172.

Измерение шероховатости поверхности ПКМ после фрезерования осуществилось с помощью профилометра модели 130 (степень точности 1).

Для проведения экспериментальных исследований были разработаны новые методы и испытательное оборудование, позволяющие определять изгибную жесткость при статическом нагружении (патент РФ 2745947) и длительную прочность при циклическом нагружении (патент РФ 2788917). Разработан метод идентификации материала жидкой фазы в ПКМ с помощью тепловизора Testo 875-1i (патент РФ 2763987).

Глава 3. Исследование влияния материалов жидкой фазы на кинетику процесса взаимодействия с эпоксидным связующим

Реокинетические исследования эпоксидного связующего при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика.

Материал жидкой фазы (в качестве которого на данном этапе работы использовали диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик) добавляли в уже готовый состав эпоксидного материала, перемешивали в течение 5 мин и проводили реокинетические исследования. Влияние диметакрилата триэтиленгликоля, используемого в качестве материала жидкой фазы, изучали экспериментально (рисунок 1), определяя кинетику изменения вязкости при трех разных температурах. Путем аппроксимации на ось абсцисс зависимости обратной вязкости установили время гелеобразования и по полученным данным с использованием программного обеспечения Origin определяли константы нарастания вязкости (рисунок 2, таблица 1). Корректность полученных результатов подтверждена высокой сходимостью значений энергий активации, которые определялись

двумя способами: по константе скорости нарастания вязкости и по обратному времени гелеобразования.

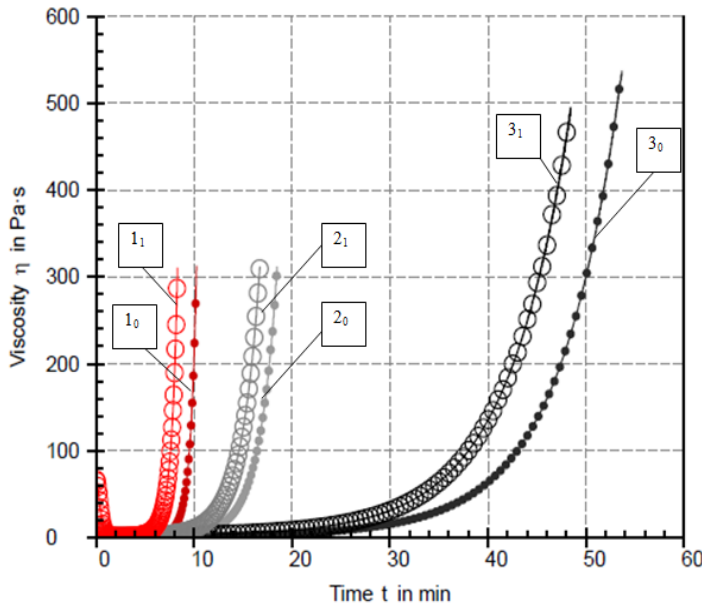


Рисунок 1 – Зависимость вязкости для эпоксидного состава (ЭД-20+ПЭПА) при температурах: +40 °С (3₀); +60 °С (2₀) и +80 °С (1₀) и этого же материала с диметакрилатом триэтиленгликоля при этих же температурах: +40 °С (3₁); +60 °С (2₁) и +80 °С (1₁)

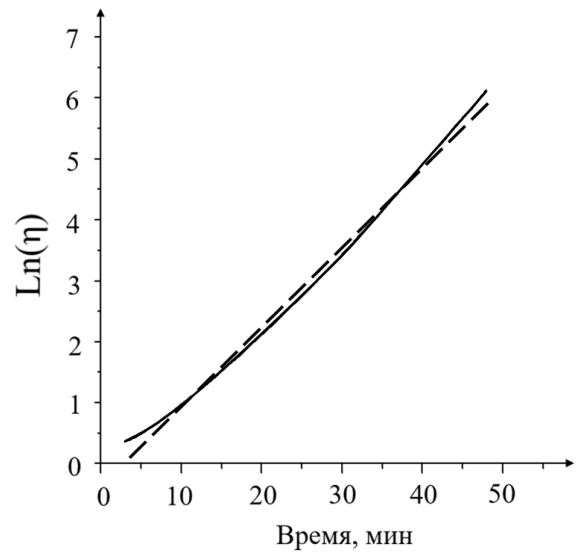


Рисунок 2 – Графическое определение константы нарастания вязкости для состава (ЭД-20+ПЭПА) с диметакрилатом триэтиленгликоля при температуре +40 °С: прямая линия – экспериментальные значения, штриховая линия – расчетные значения

Таблица 1–Значения констант нарастания вязкости при разных температурах в зависимости от материала жидкой фазы

Материал жидкой фазы	Константы нарастания вязкости k_η , при температуре, °С		
	+40	+60	+80
Без материала жидкой фазы	0,129	0,435	1,152
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,131	0,450	1,129
Силиконовый герметик	0,131	0,478	1,198

Аналогичные испытания проведены при использовании в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика. Установлено, что введение в эпоксидный состав диметакрилата триэтиленгликоля или силиконового герметика в количестве 20 мас. ч. (это максимально возможное содержание материала жидкой фазы в ПКМ) не приводит к изменению кинетики процесса гелеобразования, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между эпоксидным связующим и используемыми материалами жидкой фазы.

Исследование кинетики процесса взаимодействия связующего с материалами жидкой фазы методом ИК-спектроскопии.

В качестве материалов жидкой фазы на этом этапе работы также использовались диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик, которые вводили в количестве 30 мас.ч. в предварительно приготовленный эпоксидный материал и снимали их ИК-спектры (рисунок 3). Получить аналогичные спектры с использованием синтетического воска, который далее в работе также используется в качестве материала жидкой фазы невозможно и поэтому на этом этапе работы сравнивали между собой только эти два материала (диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик).

Анализ полученных спектров показал, что если в качестве материала жидкой фазы использовать диметакрилат триэтиленгликоль, то наблюдается уменьшение волновых чисел в диапазоне $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, что указывает на уменьшение силовой постоянной связи О-Н. Валентное колебание связи С=О в смеси (спектр 3) проявляется с меньшим волновым числом, чем наблюдаемое для чистого диметакрилата триэтиленгликоля, что также указывает на уменьшение силовой постоянной для этой связи.

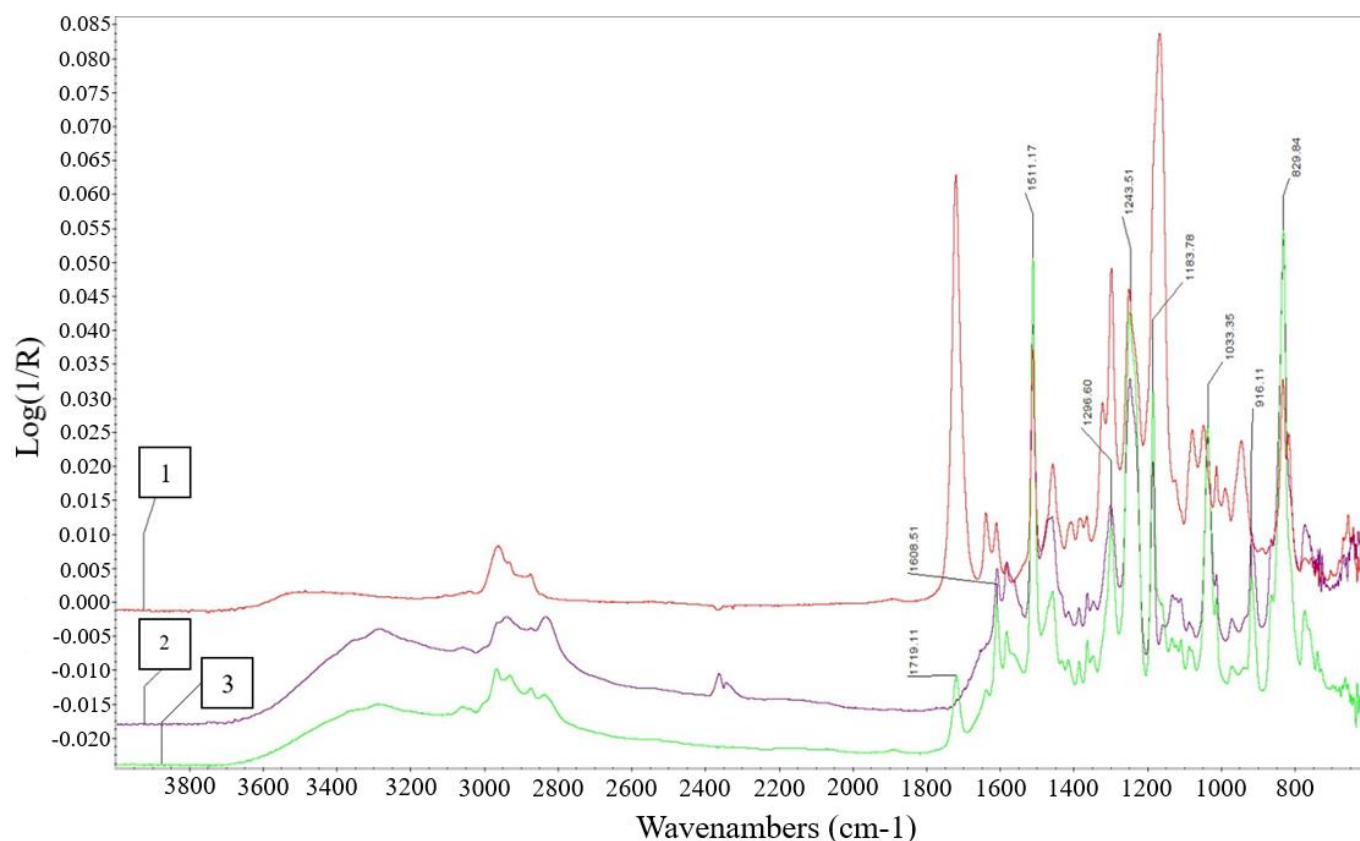


Рисунок 3 – ИК-спектры: диметакрилат триэтиленгликоля (1), эпоксидный состав ЭД-20+ПЭПА (2), смесь эпоксидного состава с диметакрилатом триэтиленгликоля (3)

Если же в качестве материала жидкой фазы использовать силиконовый герметик, то характерные смещение валентных колебаний в ИК-спектрах полностью отсутствуют. Полученные результаты указывают на отсутствие химического взаимодействия между эпоксидным связующим и используемыми материалами жидкой фазы.

Оценка влияния количества материала жидкой фазы на адгезионную прочность системы эпоксидная матрица – элементарное волокно.

Для оценки влияния материала жидкой фазы на величину адгезионной прочности межфазной границы волокнистых ПКМ использовали метод pull-out, специальное прецизионное оборудование и оснастку (рисунок 4, а), что позволяло получить образцы, отличающиеся от всех стандартных адгезионных соединений размерами диаметра элементарного волокна (11,76 – 16,09 мкм) и высокой точностью контроля глубины погружения волокна в связующее (± 10 мкм). В процессе проведения испытаний проводилась видеосъемка, которая позволила фиксировать форму эпоксидной матрицы, в том числе в момент вытягивания из нее волокна (рисунок 4, б, в). Деформация матрицы (рисунок 4, в) указывает на ее интенсивное пластичное течение.

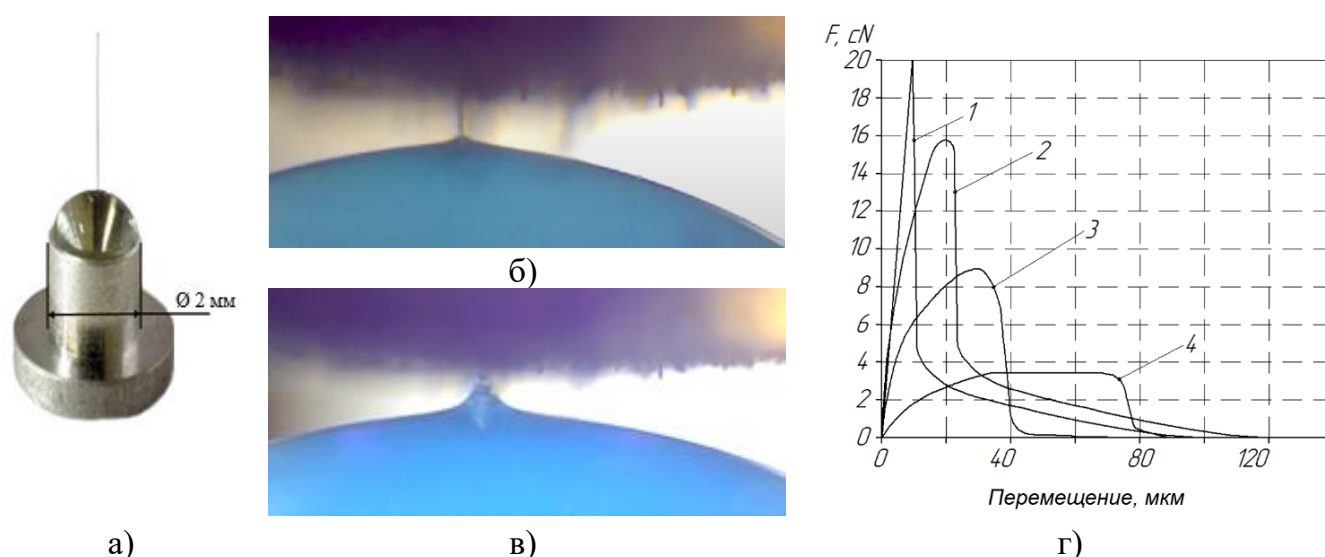


Рисунок 4 – Фото образца, состоящего из элементарного базальтового волокна и эпоксидной матрицы до (а) и после (б, в) испытаний методом pull-out и диаграмма напряжение-деформация (г) без материала жидкой фазы (1), с 1 мас. ч. (2), 5 мас. ч. (3) и 20 мас. ч. (4) диметакрилата триэтиленгликоля

Введение в связующее материала жидкой фазы приводит к изменению формы диаграммы (рисунок 4, г), что указывает на изменение механизма разрушения с хрупкого на пластичный, и подтверждается повышением работы разрушения (таблица 2).

Таблица 2 – Значение адгезионной прочности и работы разрушения системы базальтовое волокно-эпоксидная матрица, определенные методом pull-out

Материал жидкой фазы	Содержание материала жидкой фазы, мас.ч.				
	0	1	5	10	20
Адгезионная прочность, МПа					
Диметакрилат триэтиленгликоля	30	26	21	15	4,5
Силиконовый герметик		24	20	16	9
Работа разрушения, Дж					
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,65	2,5	2,4	1,7	1,1
Силиконовый герметик		3,8	3,6	2,5	2,3

Введение в эпоксидный материал даже в небольших количествах материала жидкой фазы приводит к снижению значений адгезионной прочности, что косвенно указывает на отсутствие между ними химического взаимодействия. При увеличении площади адгезионного соединения, которое достигалось за счет изменения глубины погружения волокна в связующее, характер кривых (см. рисунок 4, г) и значения адгезионной прочности (таблица 2) не меняется, что указывает на то, что уменьшение адгезионной прочности связано с изменением свойств матрицы, в состав которой введен материал жидкой фазы.

Выбор базальтовых волокон при проведении испытаний методом pull-out связан с тем, что их адгезионные соединения, как правило, разрушались адгезионно, тогда как аналогичные соединения углеродных волокон, чаще всего, разрушались когезионно (по волокну). Однако в соединениях с углеродным волокном (для эпоксидного материала ЭД-20 + ПЭПА) адгезионная прочность на 25% выше, чем с базальтовым.

Глава 4. Разработка технологии изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования и исследование ее влияния на прочность и теплостойкость эпоксидной матрицы

Разработка технологии изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования.

Для получения образцов первоначально изготавливались слои препрега и на один из них наносился материал жидкой фазы. Далее осуществлялась сборка вакуумного пакета, аналогичного технологии вакуумной инфузии, и проводился процесс отверждения при температуре +80 °С в течение 2 ч при использовании установки ИК-нагрева.

Неоднородное распределение материалов жидкой фазы в структуре углепластиков (рисунок 5), подтвержденное результатами исследования образцов с помощью микротомографа, является следствием влияния технологии формования и различной вязкости используемых материалов жидкой фазы.

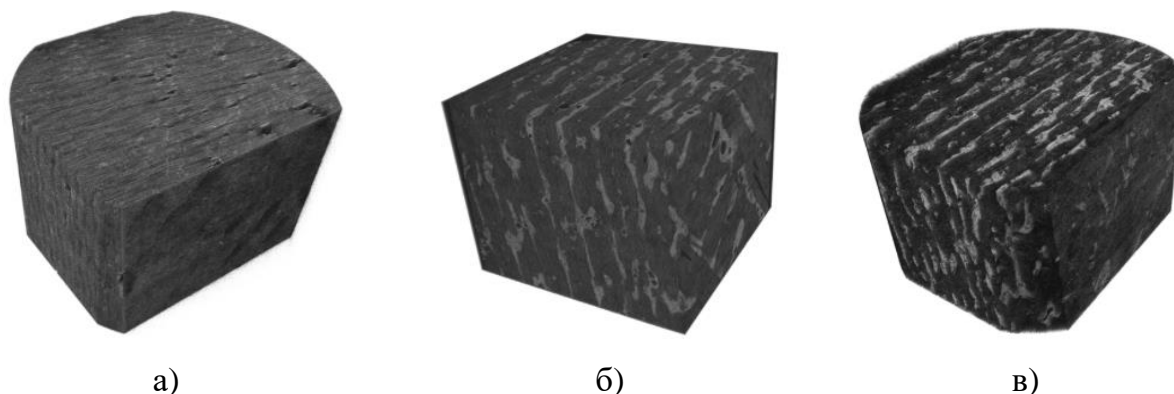


Рисунок 5 – Фото структур углепластиков, изготовленных с использованием в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля (а), силиконового герметика (б), синтетического воска (в)

Разработка методики идентификации количества материала жидкой фазы в ПКМ.

В рамках фоновой теории теплопроводности для образцов углепластика получены значения температур Дебая (T_D), которые были использованы в качестве маркеров для оценки точности диагностических сигналов методом инфракрасной термографии (рисунок б). Полученные результаты (рисунок б, а, в, д) позволяли определить количество материала жидкой фазы в углепластике.

Для появления диагностического сигнала достаточно обеспечить температуру нагрева, при которой происходит возбуждение 1 фонона с максимальной частотой

($T=1,4T_D$). Установлено, что продолжительность оптимального наблюдения соответствующих сигналов на образцах из ПКМ толщиной до 1,3 мм должна находиться в пределах 0 – 0,5 мин, т.к. при ее увеличении имеет место потеря точности диагностического сигнала. При увеличении толщины образцов ПКМ в 2 раза, продолжительность оптимального времени наблюдения увеличится в ~4 раза.

С помощью разработанной методики в каждом конкретном образце ПКМ было установлено наличие или отсутствие материала жидкой фазы. Однако разработанный метод не позволил определить точное количество материала жидкой фазы в образцах ПКМ и поэтому все образцы были разделены на три группы, в которых содержание материала жидкой фазы находилось в диапазонах: I группа 1 – 5 мас. ч., II группа 5 – 10 мас. ч., III группа 10 – 20 мас. ч. Максимальное количество материала жидкой фазы в образцах ПКМ при любой схеме их раскроя для выбранной технологии нанесения (см. рисунок 5) не превышало 20 мас. ч.

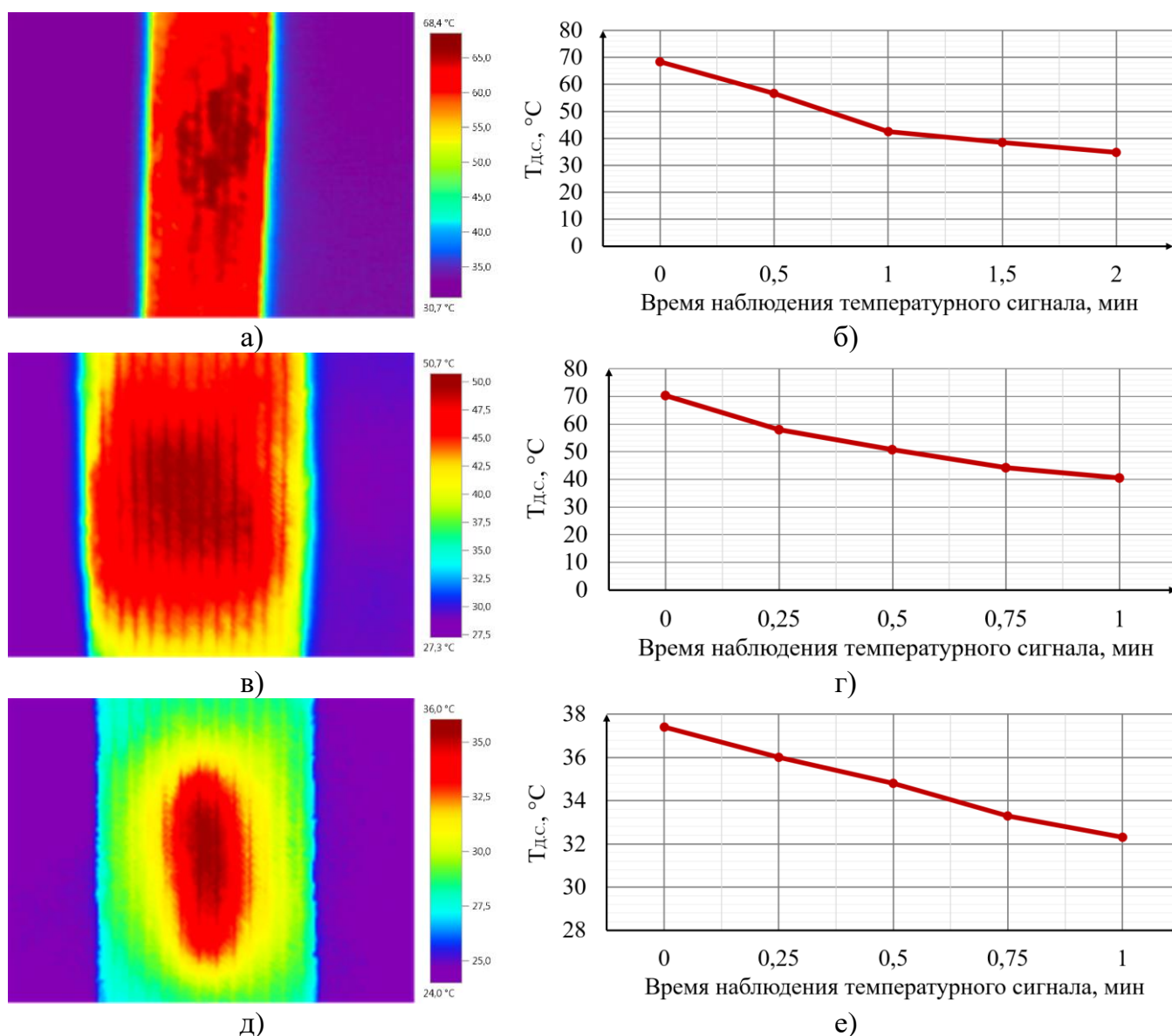


Рисунок 6 – ИК-термограмма углепластика с силиконовым герметиком (а), диметакрилатом триэтиленгликоля (в) и синтетическим воском (д), в качестве материала жидкой фазы; зависимость максимальной температуры диагностического сигнала ($T_{дс}$) от времени наблюдения (б, г, е)

Исследование влияния схем армирования материалом жидкой фазы на прочность эпоксидного материала.

Рассмотрено влияние типовых схем армирования волокнистых ПКМ при использовании для армирования материала жидкой фазы: 0° (напряжение вдоль оси волокна), 90° (напряжение в поперечном направлении), $+45^\circ$ и -45° (напряжение под углом к оси волокна). Рассмотрено 10 вариантов схем армирования (рисунок 7), отличающихся между собой не только углом нанесения материала жидкой фазы, в качестве которого использовался силиконовый герметик, но и его количеством. В качестве стандартного армирующего материала использована биаксиальная углеродная ткань 12К-1270-410, которую располагали перпендикулярно прилагаемой нагрузке, что позволило полностью исключить волокна из передачи нагрузки.

Первоначально проводились испытания изготовленных образцов углепластиков (см. рисунок 7) на изгиб (рисунок 8) при статических нагрузках различной величины с определением значений прогиба.

Оценка изменения жесткости углепластиков в зависимости от схемы армирования материалом жидкой фазы и его количества осуществлялась путем измерения прогиба под действием статической нагрузки (P) равной 0,1 Н, 0,2 Н, 0,3 Н, 0,4 Н, 0,5 Н. Образцы закреплялись консольно на расстоянии 30 мм, обеспечивая длину свободной части, равную 220 мм. Нагрузка прикладывалась к свободному концу образца на расстоянии 20 мм (см. рисунок 8). Оценка жесткости осуществлялась по критерию суммарного относительного прогиба, значения которого для образцов исследуемых серий представлены на рисунке 9.


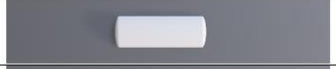
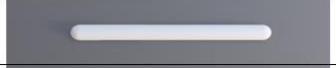
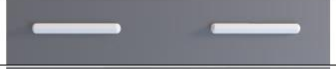






Номер серии образцов	Схема армирования материалом жидкой фазы
№1	
№2	
№3	
№4	
№5	
№6	
№7	
№8	
№9	
№10	
№11	Контрольный образец

Рисунок 7 – Используемые в работе схемы армирования препрега силиконовым герметиком, используемым в качестве материала жидкой фазы

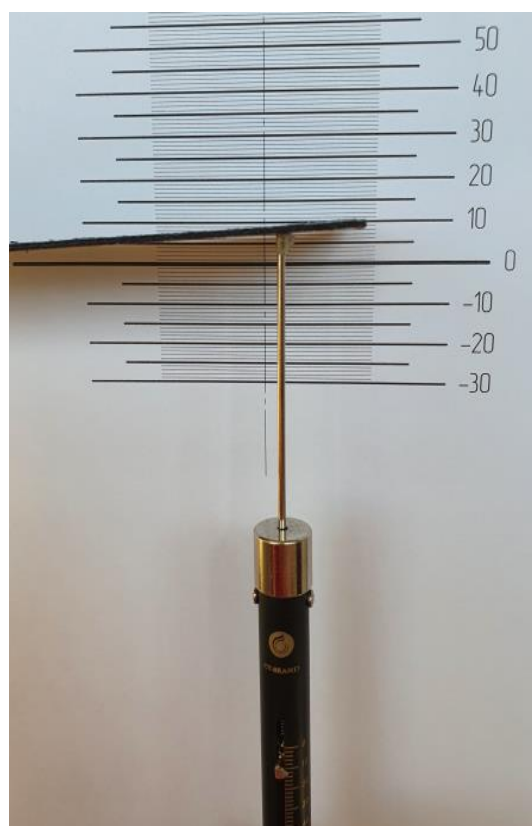


Рисунок 8 – Фото образца углепластика и оснастки, используемых для определения изгибной жесткости образцов углепластика

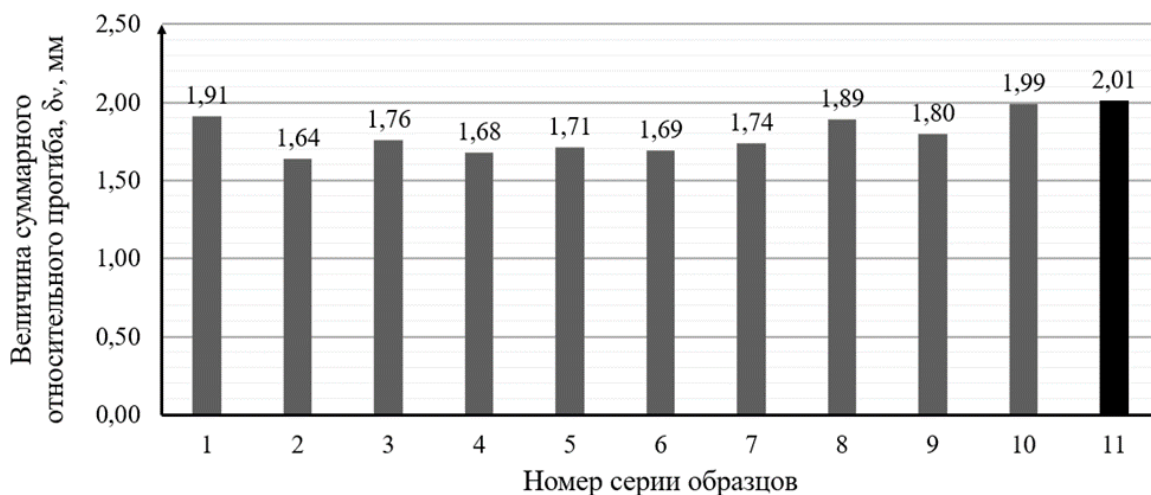


Рисунок 9 – Значения суммарного относительного прогиба образцов (см. рисунок 7)

Установлено, что все используемые схемы армирования привели к повышению жесткости полимерной матрицы, выраженной через снижение величины суммарного относительного прогиба. Наибольшей жесткостью обладают образцы, изготовленные по схемам армирования 2, 4 и 6 (см. рисунок 7). Для этих же схем армирования были проведены испытания на растяжение и межслоевой сдвиг (рисунок 10) и установлено, что при любой схеме армирования этот показатель снижается по сравнению с исходным эпоксидным составом. В наименьшей степени он падает для образцов с 6, 7 и 8 схемами армирования. Полученные результаты полностью согласуются с результатами оценки прочности при межслоевом сдвиге, значения которой определялись только для тех схем армирования, которые позволили получить наибольшие значения прочности (схемы 6-8) и с результатами определения адгезионной прочности методом pull-out. Введение в состав ПКМ материала жидкой фазы приводит к снижению прочности эпоксидной матрицы, что подтверждает отсутствие между ними химического взаимодействия.

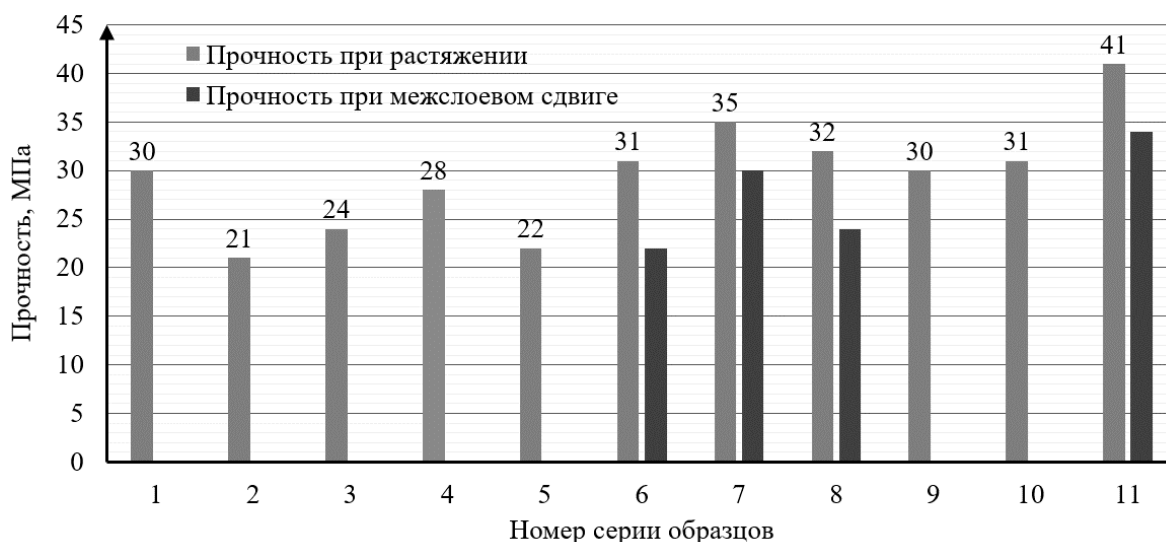


Рисунок 10 – Прочность эпоксидных материалов при растяжении и межслоевом сдвиге при разных схемах армирования (см. рисунок 7)

По результатам всех проведенных исследований наибольшими значениями прочности эпоксидной матрицы при статических нагрузках обладают образцы, в составе которых

отсутствует материал жидкой фазы, и образцы, у которых при армировании использовалась схема № 6 – 8. Установлено, что использование силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы приводит к увеличению разброса экспериментальных данных. Наилучшие характеристики наблюдаются у образцов углепластиков, армированных материалом жидкой по схемам № 3, 7 – 10.

Проведенные экспериментальные исследования прочности полимерной матрицы показали, что нельзя однозначно выделить наилучшую схему армирования, однако по сумме всех полученных результатов наилучшей является схема армирования № 6 (см. рисунок 7), которая и была использована далее в работе при изготовлении всех серий образцов.

Оценка температур стеклования ПКМ, армированных материалом жидкой фазы.

В таблице 3 приведены значения температур стеклования, которые определялись методом ДСК для образцов базальтопластиков, изготовленных с использованием 6 схемы армирования (см. рисунок 7).

Таблица 3 – Значения температур стеклования базальтопластиков

Материал жидкой фазы	Диапазон значений температуры стеклования, °С			ΔC_p , Дж/г·К
	начало	середина	конец	
Без материала жидкой фазы	69	71	73	0,094
Диметакрилат триэтиленгликоля	70	71	72	0,013
Силиконовый герметик	71	72	74	0,052
Синтетический воск	67	68	69	0,019

Установлено, что значения температур стеклования для базальтопластиков, изготовленных на эпоксидном связующем без материала жидкой фазы и с использованием трех исследованных составов жидкой армирующей фазы (диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика и синтетического воска) отличаются между собой менее чем на 5 %. Силиконовый герметик очень незначительно повышает значения температуры стеклования, а синтетический воск, наоборот, снижает. Аналогичным образом изменяются значения температур стеклования углепластика, выполненного на этом же связующем.

В существенно большей степени материалы жидкой фазы оказывают влияние на величину теплоемкости базальтопластиков, значения которой многократно снижаются. Аналогичных закономерностей для углепластиков не установлено, и величина их теплоемкости при использовании для армирования всех исследованных материалов жидкой фазы изменяются в пределах ± 7 %.

Глава 5. Исследование влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при статических и ударных нагрузках.

Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при растяжении при различных температурах

Образцы углепластиков изготавливались из однонаправленной углеродной ленты с использованием схемы армирования №6 (см. рисунок 7) и далее каждый образец идентифицировался по разработанной методике, что позволило разделить все образцы на три группы в зависимости от количества материала жидкой фазы: I группа – до 5 мас. ч., II группа 5 – 10 мас. ч., III группа 10 – 20 мас. ч. Полученные результаты показаны на рисунке 11. Особенностью испытаний на растяжение являлась не только длительная выдержка образцов при отрицательных температурах в течение 30 дней, но и непосредственное проведение самих испытаний при этих же минусовых температурах.

Из полученных данных следует, что наибольшие значения прочности (для всех используемых материалов) достигаются при минимальном содержании материала жидкой фазы (1 – 5 мас. ч.). При использовании диметакрилата триэтиленгликоля прочность при всех исследованных температурах, в том числе и при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, повышается на $\sim 8\%$, тогда как при использовании силиконового герметика и синтетического воска она, наоборот, снижается при $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 16 и 60 % соответственно.

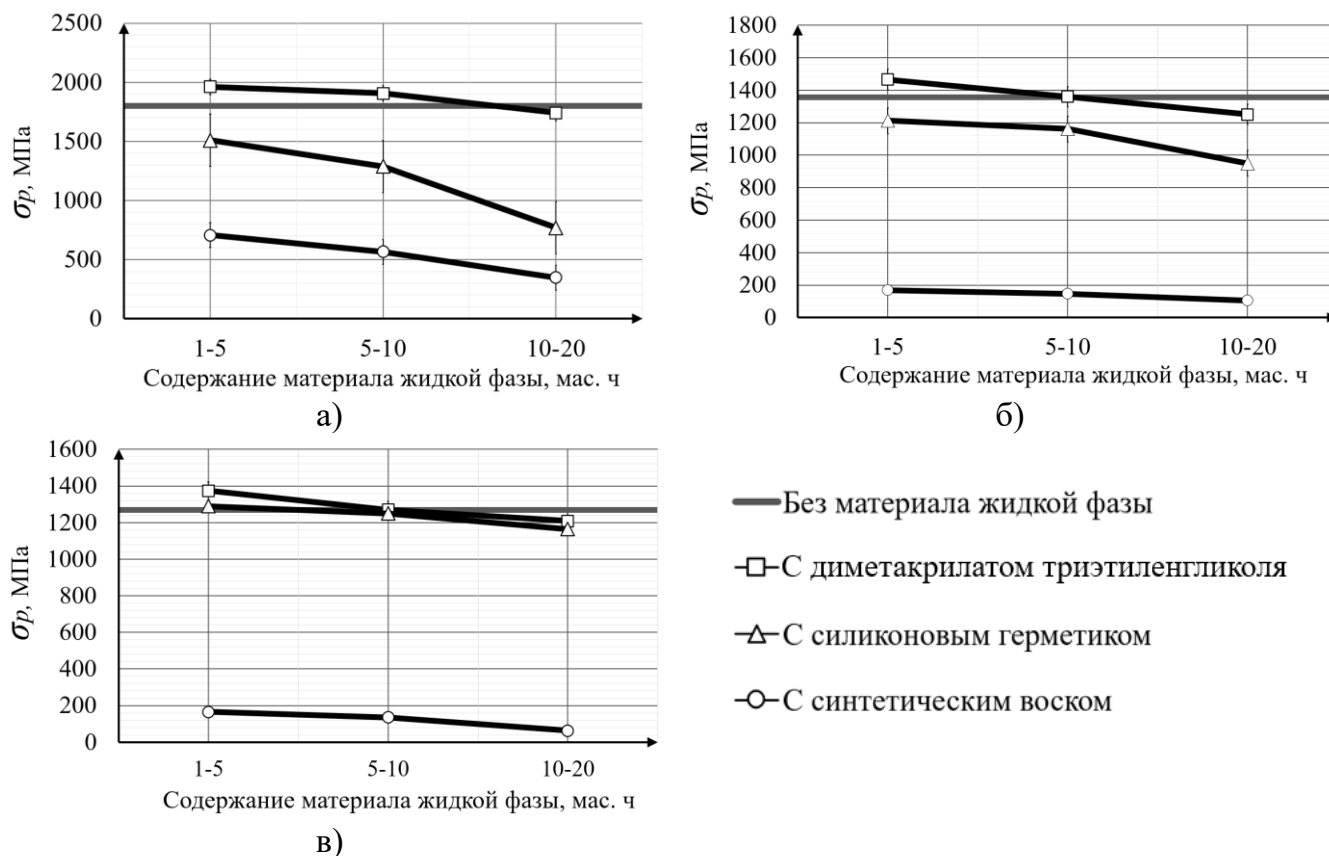


Рисунок 11 – Прочность углепластиков при растяжении при температурах: $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в) при использовании в качестве материалов жидкой фазы: диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика, синтетического воска

Проведенный статистический анализ результатов испытаний показал, что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет существенно снизить значения среднеквадратического отклонения и коэффициента вариации. Использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет снизить значения среднеквадратического отклонения, по сравнению с исходным составом эпоксидного связующего в 1,7 раза при комнатной температуре, и в 2,3 и 1,4 раза при температурах $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при ударных нагрузках при различных температурах.

Прочность при ударных нагрузках определялась методом Шарпи с применением маятникового копра. Установлено (рисунок 12), что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволило увеличить значение прочности при комнатной температуре на 36 %, при температурах $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 33 и 31 % соответственно. Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика

также привело к повышению ударной прочности на 18 % при комнатной температуре и на 20 % при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

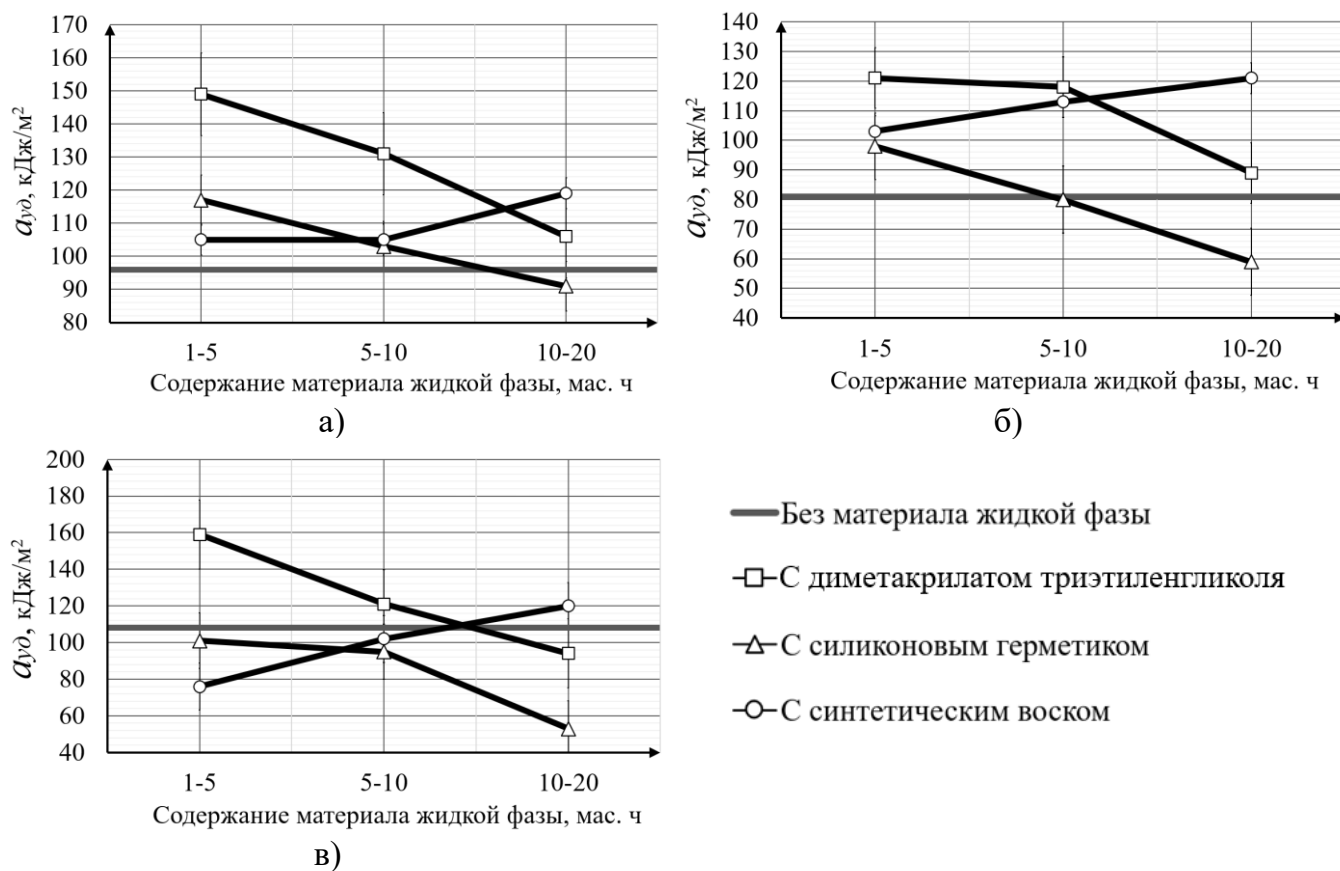


Рисунок 12 – Прочность углепластиков при ударных нагрузках при температурах: $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в) при использовании в качестве материалов жидкой фазы: диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика, синтетического воска

Использование синтетического воска при его содержании в композите до 5 мас.ч. приводит к повышению ударной прочности на 9 и 22 % при комнатной температуре и после выдержки при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Максимальное содержание воска позволяет повысить ударную прочность на 20 % при комнатной температуре, на 33 % после выдержки при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на 8 % - после выдержки при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты статистической обработки значений ударной прочности углепластиков хорошо согласуются с аналогичными характеристиками при растяжении. Использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет снизить значения среднеквадратического отклонения по сравнению с исходным составом эпоксидного связующего в 2,4 раза при комнатной температуре, и в 3,7 и 1,3 раза при температурах $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, что указывает на более высокое качество технологического процесса.

Оценка модулей упругости и потерь ПКМ, армированных материалов жидкой фазы.

Значения модулей упругости и потерь базальтопластиков, изготовленных с использованием 6 схемы армирования (см. рисунок 7), определялись методом ДМА (таблица 4).

Таблица 4 – Значения модулей упругости базальтопластика

Материал жидкой фазы	Модуль упругости при изгибе, МПа при температурах °С при содержании материала жидкой фазы, мас. ч.			
	+30°С		+75°С	
	до 5 мас. ч.	≈10 мас. ч.	до 5 мас. ч.	≈10 мас. ч.
Без материала жидкой фазы	36512		34754	
Диметакрилат триэтиленгликоля	25250	15000	24380	7500
Силиконовый герметик	36040	33990	34100	32100
Синтетический воск	33950	30740	32320	28100

Установлено, что введение в эпоксидный материал в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика и синтетического воска практически не привело к изменению упругих свойств базальтопластиков, тогда как при использовании диметакрилата триэтиленгликоля даже в количестве до 5 мас. ч, их значения снизились на ~30 %, что указывает на уменьшение жесткости ПКМ. Увеличение в составе ПКМ диметакрилата триэтиленгликоля в два раза (с 1 – 5 мас. ч. до 5 – 10 мас. ч.) привело к снижению модуля упругости при +30 °С на 40,5 %, тогда как для силиконового герметика и синтетического воска они уменьшились всего на 5,7 % и 9,5 % соответственно.

Глава 6. Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования и оптимизация материала жидкой фазы

Разработка модели углепластика с двухфазной схемой армирования.

Разработана модель углепластика, состоящая из трех групп элементов (рисунок 13, а): 1 – ортотропного углеродного армирующего материала, 2 – изотропной эпоксидной матрицы, 3 – материала жидкой фазы. Эпоксидная матрица в модели представляла собой непрерывную фазу. Геометрические размеры каждой из фаз в модели заданы такими, чтобы соответствовать фазовому составу ПКМ, состоящему из 40% матрицы и 60% армирующего наполнителя.

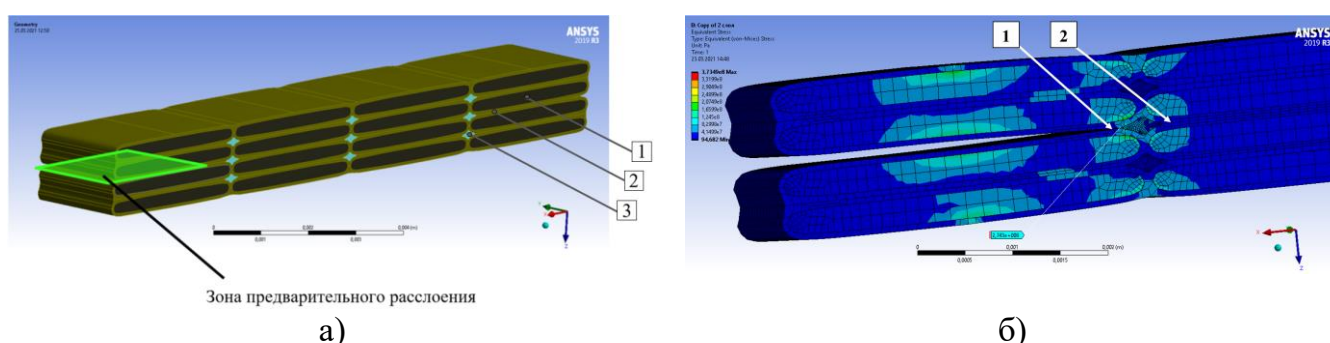


Рисунок 13 – Модель углепластика, армированного материалом жидкой фазы с указанием зоны предварительного расслоения (а) и результаты расчета максимальных напряжений в вершине трещины (1) и за ее пределами (2)

В образце смоделирована трещина (рисунок 13, а) и выделены две зоны (рисунок 13, б): зона 1 – в вершине трещины, зона 2 – в материале жидкой фазы, которая располагается непосредственно за трещиной.

Моделирование напряженно-деформированного состояния проводилось в модуле Static Structural конечно-элементного пакета Ansys Mechanical версии 2019R3.

Геометрическая модель была подготовлена во внешней CAD-системе Siemens NX версии 1855. При разработке конечно-элементной модели, между всеми твердыми телами модели автоматически созданы контактные пары типа «Bonded» («склеенные») в количестве 57 контактных зон. В конечно-элементной модели использованы твердотельные объемные 8-узловые линейные элементы SOLID185 и плоские контактные элементы поверхность-поверхность CONTA174. Конечно-элементная сетка состоит из 128454 узлов и 85095 элементов.

Для повышения скорости и точности расчетов была проведена оптимизация сетки: на углеродном волокне сетка сгущается к боковым граням; на эпоксидной матрице сетка равномерная; на материале жидкой фазы сетка равномерная, но существенно более густая, чем на эпоксидной матрице. Результаты расчета напряженно-деформированного состояния показали, что значения напряжений (таблица 5) максимальны в вершине трещины и они выше, чем в материале жидкой фазы. С увеличением модуля упругости материала жидкой фазы, значения коэффициента запаса прочности снижаются (рисунок 14).

Таблица 5 – Результаты расчетов максимальных напряжений

Максимальные напряжения, МПа	Модуль упругости материала жидкой фазы, МПа				
	1	10	20	50	100
В вершине трещины (№1, рисунок 13, б)	68	55	54	52	50
За трещиной (№2, рисунок 13, б)	62	51	44	29	18



Рисунок 14 – Результаты моделирования значений коэффициентов запаса прочности в зоне материала жидкой фазы в зависимости от его упругих характеристик

Исследование влияния упругих характеристик материала жидкой фазы на напряженно-деформированное состояние углепластика.

Модель углепластика, приближенная по своей структуре к реальному материалу (см. рисунок 5, б) показана на рисунке 15, а.

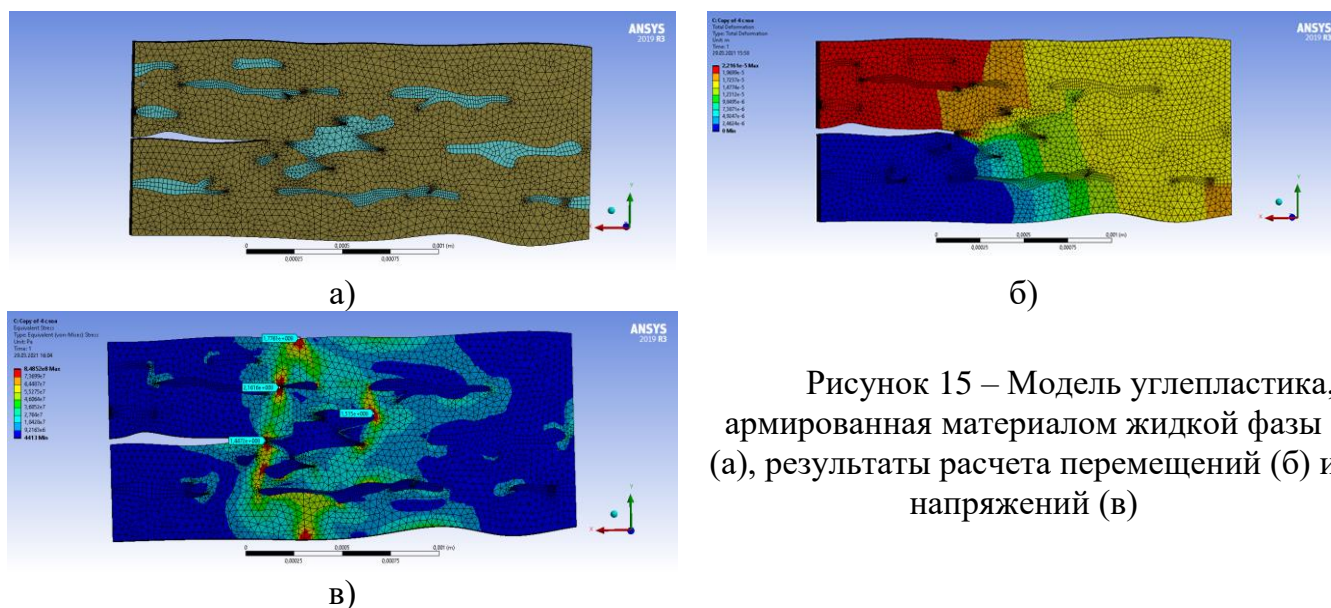


Рисунок 15 – Модель углепластика, армированная материалом жидкой фазы (а), результаты расчета перемещений (б) и напряжений (в)

В зависимости от сложности геометрии твердого тела конечно-элементная сетка построена из объемных 10-узловых тетраэдрических элементов SOLID187 или 20-узловых гексагональных элементов SOLID186. Контактные пары созданы с применением плоских контактных элементов поверхность-поверхность типа CONTA174, сетка содержит 338371 узла и 184287 элемента. Граничные условия аналогичны тем, что были использованы ранее (см. рисунок 13) и позволяют оценить значения напряжений при возникновении трещины и ее последующем росте.

Рассмотрены четыре расчетных случая (таблица 6), отличающиеся своими составами. Полученные результаты частично показаны в таблице 7 и на рисунке 15, б, в.

Таблица 6 – Составы композиционных материалов, используемые в расчетах НДС

Расчетный случай	Фазовый состав, ч			Модуль материала жидкой фазы, МПа
	Волокно	Матрица		
		Эпоксидная	Жидкая фаза	
1	0,52	0,33	0,15	10
2		0,33	0,15	500
3		0,48	–	–
4	0,6	0,4	–	–

Таблица 7 – Результаты оценки напряженно-деформированного состояния

Расчетный случай по таблице 6	Предел прочности, МПа	Расчетное напряжение в вершине трещины, МПа	Запас прочности	Характер развития повреждения
1	40	33,4	1,2	Рост трещины приостановлен
2	50	144,7	0,35	Медленный рост трещины
3	55	1410	0,04	Быстрый рост трещины
4	2231	2468	0,91	Медленный рост трещины

В результате проведенных расчетов установлено, что наибольшим запасом прочности обладает углепластик, содержащий материал жидкой фазы с наименьшим модулем упругости. Существенно меньший запас прочности имеет углепластик, у которого в качестве жидкой фазы использован материал с более высоким модулем упругости. Наихудшие результаты получены для композита, в котором содержится избыточное количество эпоксидной матрицы (№3, см. таблицу 7). Состав №4, который использован в качестве эталона, имеет меньший запас прочности, чем состав №1, но он превосходит составы №2 и №3.

Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода идеальной точки.

Определение оптимального материала жидкой фазы осуществлялось на основании решения задач многокритериальной оптимизации двумя методами: идеальной точки и равномерной оптимизации.

Задача определения оптимального материала жидкой фазы методом идеальной точки сформулирована как задача минимизации потери механических свойств ПКМ при переходе в область действия отрицательных температур (1).

$$R = \sqrt{f^j(\Delta\sigma^{-30})^2 + f^j(\Delta\sigma^{-50})^2 + f^j(\Delta a_n^{-30})^2 + f^j(\Delta a_n^{-50})^2 + f^j(Z_{\text{доп}})^2} \rightarrow \min. \quad (1)$$

В качестве критериев оптимальности принимаемого решения использованы следующие показатели (рисунок 16): величина потери прочности при растяжении после выдержки и испытаниях при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta\sigma^{-30}$); величина потери прочности при растяжении после выдержки и испытаниях при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta\sigma^{-50}$); величина потери ударной прочности после выдержки при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Δa_n^{-30}); величина потери ударной прочности после выдержки при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Δa_n^{-50}); величина дополнительных затрат на закупку материалов ПКМ ($Z_{\text{доп}}$). Выбранные критерии имеют разную размерность и поэтому для решения задачи оптимизации они были представлены безразмерными величинами.

Задача определения оптимального материала жидкой фазы решалась как задача определения минимального значения до идеальной точки при условии равной значимости всех критериев. В результате проведенных расчетов (таблица 8) установлено, что оптимальным материалом жидкой фазы для выбранных критериев является силиконовый герметик – $R=0,9$.

Таблица 8 – Экспериментальные данные и результаты расчета оптимального состава методом идеальной точки

Показатели	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
		Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Синтетический воск
$\Delta\sigma^{-30}$, МПа	440	490	300	540
$\Delta\sigma^{-50}$, МПа	530	590	220	545
Δa_n^{-30} , кДж/м ²	16	30	17	2
Δa_n^{-50} , кДж/м ²	-14*	-10*	17	29
$Z_{\text{доп}}$, руб	0	2300	180	90
R	1,1	1,9	0,9	1,7

* знак «-» означает увеличение показателя.

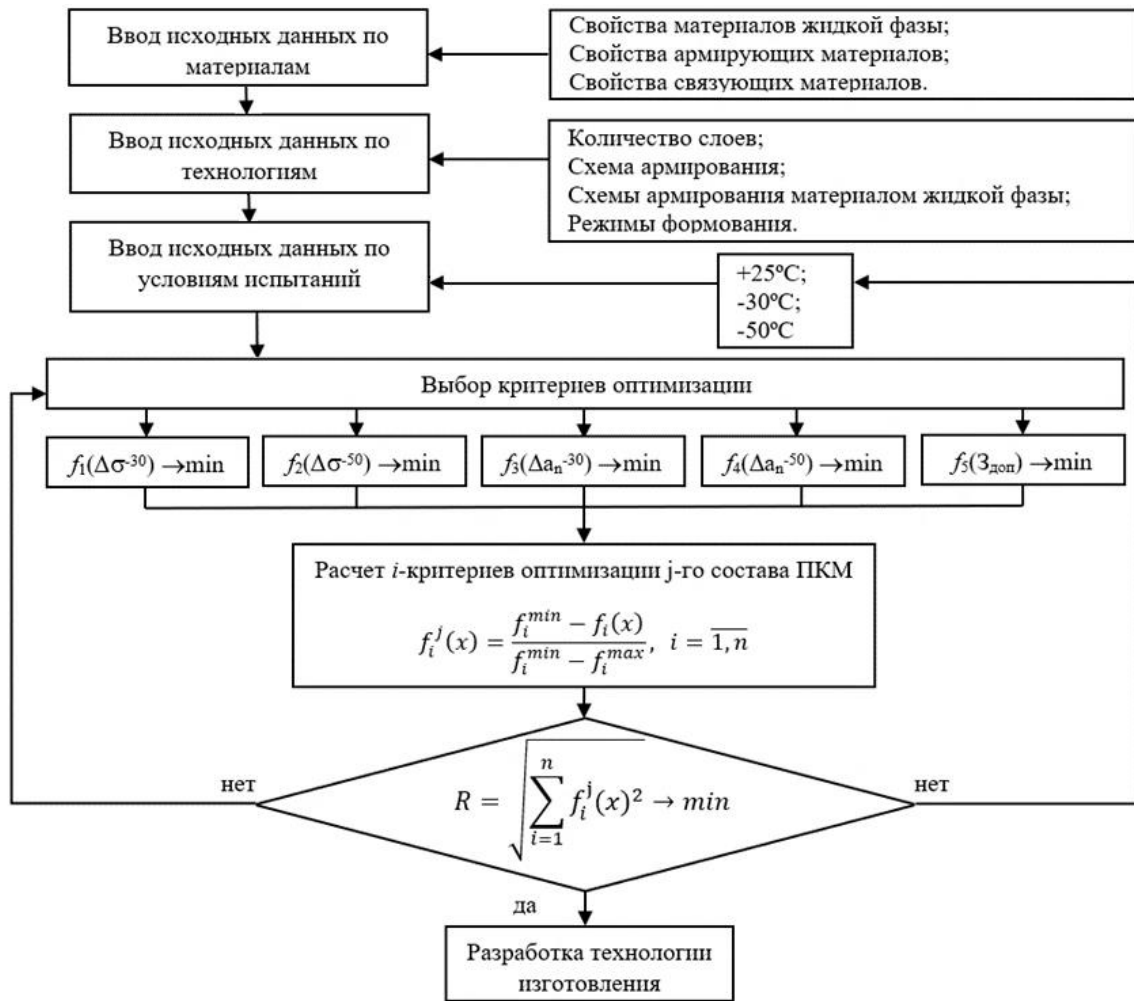


Рисунок 16 – Алгоритм расчета оптимального материала жидкой фазы методом идеальной точки

Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода равномерной оптимизации.

Задача определения оптимального материала жидкой фазы методом равномерной оптимизации сформулирована как задача максимизации показателей механических свойств ПКМ (2).

$$E = f^j(\sigma_{+25}) + f^j(\sigma_{-30}) + f^j(\sigma_{-50}) + f^j(a_{+25}) + f^j(a_{-30}) + f^j(a_{-50}) + f^j(E) + f^j(Tg) \rightarrow \max. \quad (2)$$

В качестве критериев оптимизации использованы следующие показатели (рисунок 17): среднее значение прочности при растяжении при температуре +25°C (σ_{+25}); среднее значение прочности при растяжении при температуре -30°C (σ_{-30}); среднее значение прочности при растяжении при температуре -50°C (σ_{-50}); среднее значение ударной прочности при температуре +25°C (a_{+25}); среднее значение ударной прочности при температуре -30°C (a_{-30}); среднее значение ударной прочности при температуре -50°C (a_{-50}); модуль упругости при изгибе (E); температура стеклования (Tg). Таким образом, в отличие от оптимизации методом идеальной точки при таком подходе учтены не только прочностные, но и упругие характеристики созданных ПКМ, а также их теплостойкость.

В результате проведенных расчетов установлено (таблица 9), что оптимальным материалом жидкой фазы является диметакрилат триэтиленгликоля – $\Sigma=6,75$.

Таблица 9 – Экспериментальные данные и результаты расчета оптимального состава методом равномерной оптимизации

Показатели	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
		Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Синтетический воск
σ_{+25} , МПа	1800	1960	1510	710
σ_{-30} , МПа	1360	1470	1210	170
σ_{-50} , МПа	1270	1370	1290	165
a_{+25} , кДж/м ²	96	150	117	105
a_{-30} , кДж/м ²	80	120	100	103
a_{-50} , кДж/м ²	110	160	100	76
E, МПа	36512	25250	36040	33950
Tg, °C	71	71	72	68
Σ	4,86	6,75	5,51	1,52

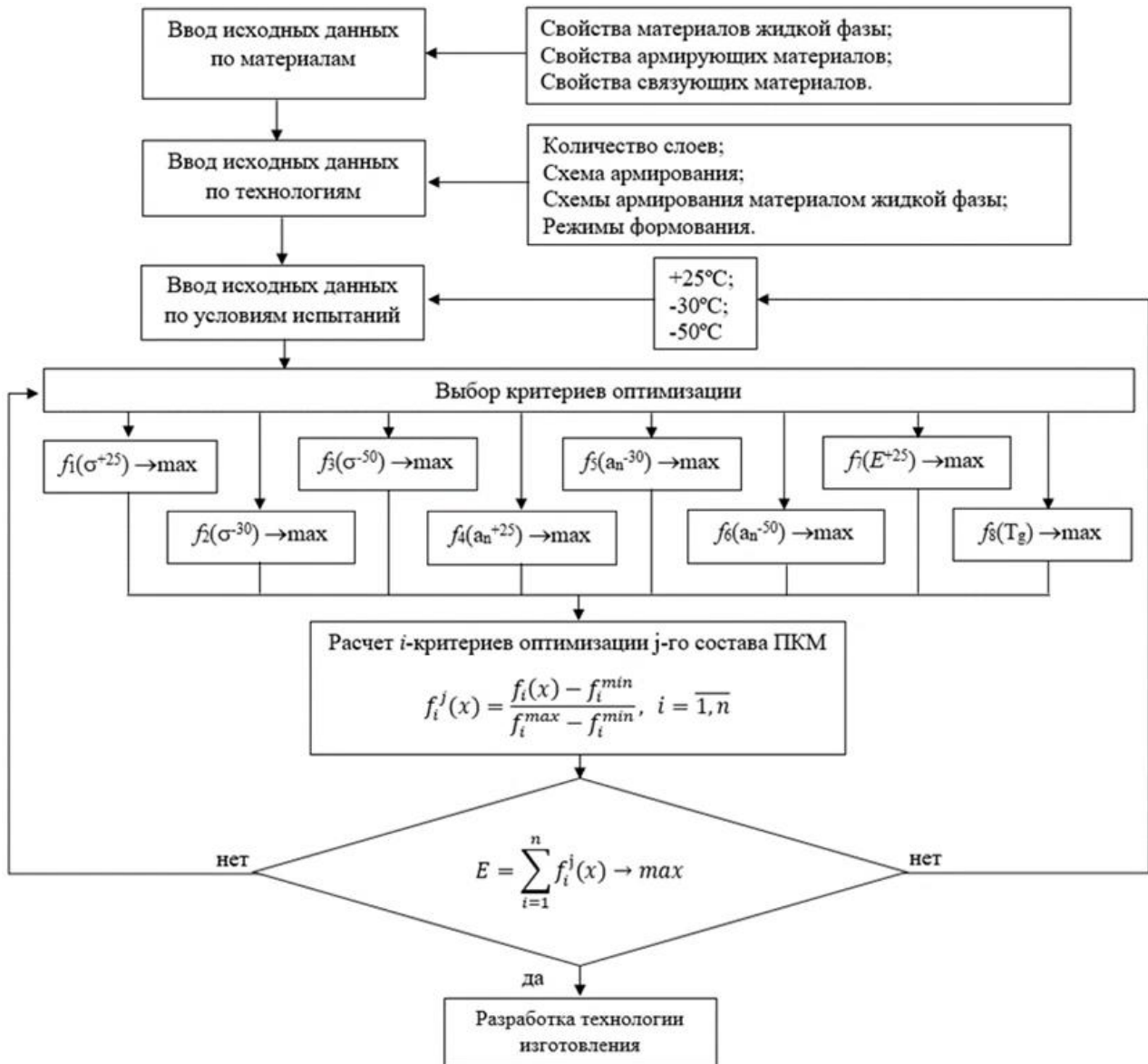


Рисунок 17 – Алгоритм расчета оптимального материала жидкой фазы методом равномерной оптимизации

Глава 7. Оценка длительной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования

Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при растяжении.

Для определения длительной прочности при действии циклических нагрузок были изготовлены образцы углепластиков на растяжение из ткани GG 200T A-38-3K-200 tex. Материал жидкой фазы располагался по схеме 6 (см. рисунок 7). Первоначально определялись значения разрушающих напряжений и далее при проведении циклических испытаний к каждому типу образцов прикладывались напряжения, соответствующие 70 % от разрушающих. Количество циклов нагружения составляло 100, 500 и 1000 и после каждой серии испытаний проводились испытания до разрушения (рисунок 18).

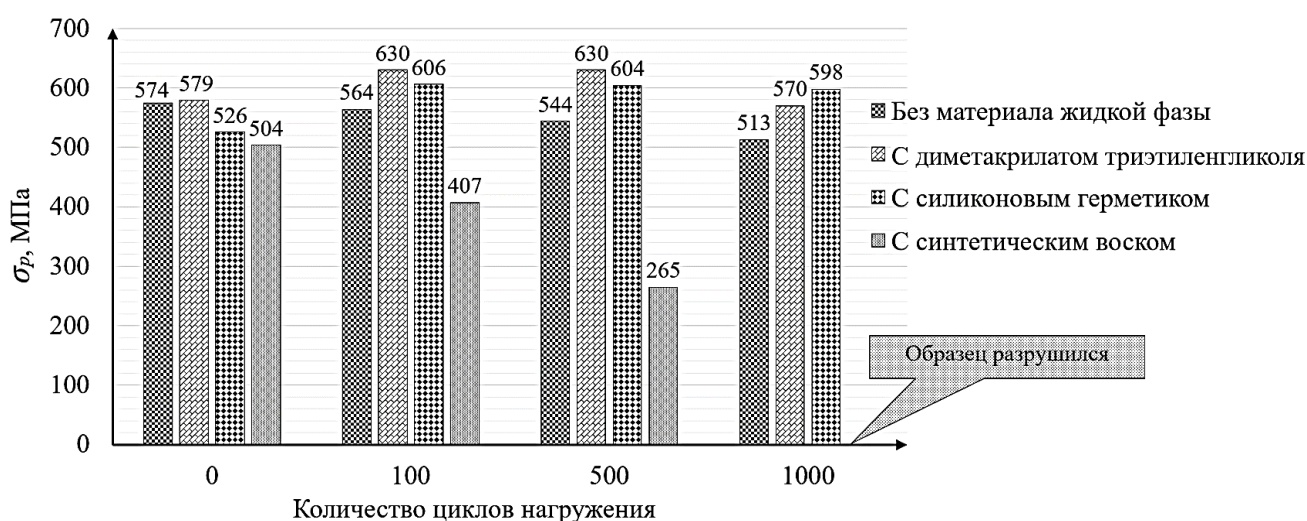


Рисунок 18 – Значения предела прочности углепластиков после воздействия циклических нагрузок

В результате проведенных испытаний установлено, что диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик, используемые в качестве материала жидкой фазы, позволяют повысить прочность. При увеличении количества циклов нагружения разница в прочности $\Delta\sigma$ между углепластиком, изготовленным без использования материала жидкой фазы, и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика увеличивается и составляет при 100 циклах нагружения $\Delta\sigma=66$ МПа и $\Delta\sigma=42$ МПа соответственно; при 500 циклах нагружения $\Delta\sigma=86$ МПа и $\Delta\sigma=60$ МПа для диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика соответственно. Синтетический воск, используемый в составе ПКМ в качестве материала жидкой фазы, наоборот, приводит к снижению прочности и в условиях циклического растяжения такие ПКМ не выдержали 1000 циклов нагружения.

Проведена экспериментальная оценка остаточных напряжений и установлено, что значения остаточных напряжений для всех исследованных эпоксидных составов очень близки между собой и составляют 2,4-2,7 МПа. Введение в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений до 2,0-2,2 МПа, а силиконового герметика до 1,9-2,4 МПа.

Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ при изгибе в условиях действия динамических нагрузок.

Моделирование динамических нагрузок проводили в программе ANSYS, TransientStructural на образцах, идентичных тем, что ранее применяли при оценке изгибной

жесткости углепластиков, но изготовленных из однонаправленной ленты. В результате проведенных расчетов установлено, что перемещение под действием циклически прикладываемой нагрузки в образце, содержащем материал жидкой фазы, в 1,3 раза выше, чем в образце углепластика без материала жидкой фазы.

Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при изгибе.

Для определения длительной прочности при действии циклических нагрузок были изготовлены образцы углепластиков из однонаправленной ленты FibArmTape-230/300 и эпоксидного связующего Elan-TechEC 57 (отвердитель W61). Материал жидкой фазы располагали по схеме 6 (см. рисунок 7).

Для оценки длительной прочности углепластиков при изгибных нагрузках разработана специальная установка (рисунок 19, б), которая позволила выполнить циклическое нагружения плоских образцов углепластиков с амплитудой равной 70% от максимального прогиба, частотой 5 Гц, количество циклов 10^5 (рисунок 19, а). После циклического нагружения были проведены испытания до разрушения (рисунок 19, в).

Результаты испытаний показали, что прочность при изгибе у образцов с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком, используемыми в качестве материала жидкой фазы, после 10^5 циклов нагружения практически не изменяется (рисунок 19, в), что является подтверждением более высоких релаксационных характеристик данных типов материалов по сравнению с углепластиковыми, в составе которых нет материала жидкой фазы.

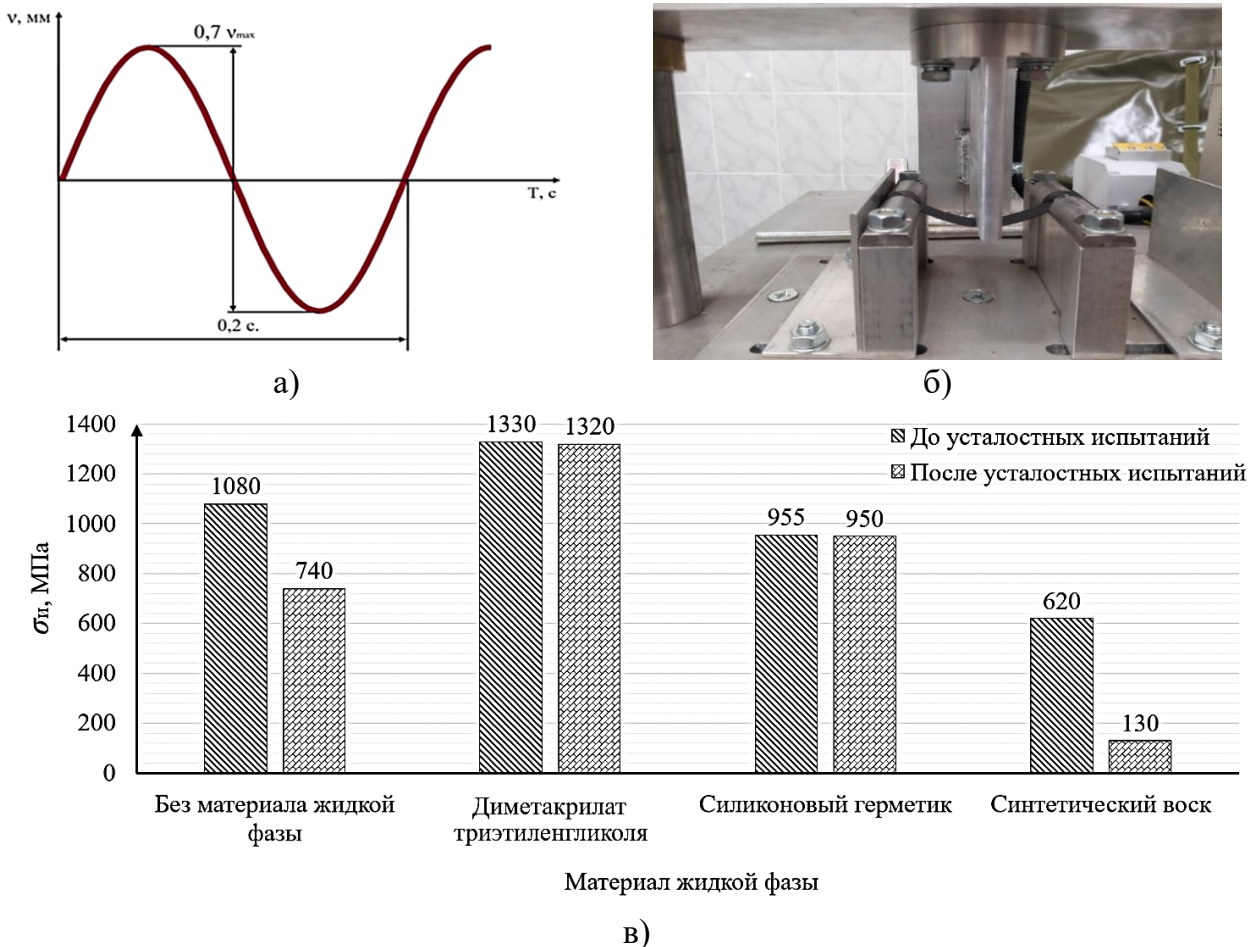


Рисунок 19 – Значения предела прочности углепластиков после воздействия 10^5 циклов нагружения

Полученные результаты испытаний по оценке длительной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования при изгибе (рисунок 19) хорошо согласуются с результатами оценки длительной прочности при растяжении (см. рисунок 18).

В работе проведена оценка обрабатываемости углепластиков и базальтопластиков, изготовленных без использования материалов жидкой фазы и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика при торцевой фрезерной обработке. Установлено, что наличие в ПКМ материала жидкой фазы позволяет снизить силу резания без изменения технологических режимов обработки, что приводит к повышению качества обработки за счет снижения шероховатости и качества: для углепластиков $\Delta R_a = 1,25$, для базальтопластиков $\Delta R_a = 14,0$. Вероятной причиной повышения качества обрабатываемой поверхности при проведении фрезерной обработки является снижение межволоконного трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен эффективный метод проектирования состава композиционных материалов и получения из них изделий за счет использования дополнительного армирующего материала, находящегося в жидкой фазе, что позволило создать ПКМ с регулируемой жесткостью, обеспечивающие получение ранее недостижимых сочетаний свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении в условиях низких отрицательных температур, при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок.

2. Проведена оценка реокинетических характеристик эпоксидного связующего, модифицированного материалом жидкой фазы: определены значения времени гелеобразования, констант нарастания вязкости при различных температурах и энергии активации, что позволило доказать отсутствие между ними химического взаимодействия при условии, что содержание используемых материалов жидкой фазы (диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика) не превышает 20 мас. ч.

3. На основе метода ИК-термографии разработана методика оценки фазовой структуры ПКМ, позволяющая определить в композите диапазон содержания материала жидкой фазы, что позволило разделить все используемые в работе образцы ПКМ на три группы: с малым (1 – 5 мас. ч.), средним (5 – 10 мас. ч.) и большим (10 – 20 мас. ч.) содержанием материала жидкой фазы.

4. Проведены экспериментальные исследования механических характеристик ПКМ при растяжении и ударных нагрузках при температурах $+23^{\circ}\text{C}$, -30°C и -50°C . Установлено, что при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля прочность ПКМ при растяжении повышается на $\sim 8\%$, а при ударных нагрузках на $\sim 35\%$. Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика также приводит к повышению ударной прочности ПКМ на 18% при комнатной температуре и на 20% при температуре -30°C . Выявлены причинно-следственные связи между количеством материала жидкой фазы заданной химической природы и механической прочностью композита, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены при малом (5 мас. ч.) содержании материала жидкой фазы. Из всех исследованных материалов жидкой фазы наиболее эффективно применение диметакрилата триэтиленгликоля.

5. Разработана методика оценки влияния схемы армирования ПКМ материалом жидкой фазы на прочностные характеристики углепластиков, что позволило определить рациональные схемы армирования. Выявлены причинно-следственные связи между прочностью эпоксидной матрицы, количеством и химической природой материала жидкой

фазы, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены для трех схем армирования, при которых материал жидкой фазы располагается под углами 0 и +45° по отношению к прикладываемой нагрузке. Полученные результаты согласуются со значениями адгезионной прочности, определенной методом pull-out, и прочностью при межслоевом сдвиге. Установлено, что используемые материалы жидкой фазы оказывают незначительное влияние на температуры стеклования.

6. Методами многокритериальной оптимизации (методами идеальной точки и равномерной оптимизации) определен оптимальный материал жидкой фазы. Установлено, что если в качестве критериев оптимальности использовать комплекс показателей, характеризующих потери прочности композита при динамических и статических нагрузках в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом жидкой фазы является силиконовый герметик. Если в качестве критериев оптимальности использовать средние значения прочности, в том числе в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом жидкой фазы является диметакрилат триэтиленгликоля.

7. В рамках теории упругости в анизотропных средах получены закономерности изменения напряженно-деформированного состояния в зависимости от упругих свойств материала жидкой фазы, заключающиеся в том, что увеличение модуля упругости материала жидкой фазы в десять раз приводит к снижению запаса прочности ПКМ более чем в три раза. Получены закономерности изменения напряженно-деформированного состояния в зависимости от упругих свойств материала жидкой фазы, что позволило получить значения максимальных напряжений и оптимизировать упругие характеристики материала жидкой фазы.

8. Проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований по оценке прочности ПКМ с материалом жидкой фазы при длительном воздействии динамических нагрузок. Значение динамической прочности оценивали на образцах при растяжении после воздействия 100, 500 и 1000 циклов. Установлено, что прочность углепластика, в составе которого в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик, на 10-15% выше, чем без него. При увеличении количества циклов нагружения разница в прочности $\Delta\sigma$ между углепластиком, изготовленным без использования материала жидкой фазы, и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика увеличивается.

9. Проведена оценка величины остаточных напряжений всех используемых в работе составов эпоксидных связующих и установлено, что значения остаточных напряжений очень близки между собой и составляют 2,4 – 2,7 МПа. Введение в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений на 15 – 17 %, а при двухфазной схеме армирования с применением силиконового герметика значение остаточных напряжений снижается на 17 – 23%.

10. Разработана методика определения изгибной жесткости и прочности при воздействии статических и динамических нагрузок, заключающаяся в разработке оснастки для закрепления образца и специальной установки, обеспечивающей изгиб с заданной амплитудой и частотой. Установлено, что прочность углепластиков на изгиб, в которых в качестве материала жидкой фазы используются диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик, после 100 тыс. циклов нагружения не изменяется, тогда, как для обычного углепластика на основе эпоксидной матрицы она снижается более чем на 30%.

11. Проведена оценка механизма разрушения ПКМ с двухфазной схемой армирования материалом жидкой фазы и установлено, что причинами повышения прочности при динамическом нагружении являются: релаксация напряжений, пластичное поведение

эпоксидной матрицы при нагружении, увеличение работы разрушения между элементарным волокном и полимерной матрицей и снижение трения между волокнами армирующего наполнителя.

12. Разработаны принципы создания новых видов ПКМ, заключающиеся в том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (олигомерный или эластомерный материал, названный в работе «жидкой фазой», который не изменяет свое агрегатное состояние и не вступает в химическое взаимодействие с компонентами ПКМ), обеспечивающий формирование промежуточного слоя пониженной прочности, что обеспечивает локальное изменение прочностных и деформационных свойств ПКМ в зоне действия внешних нагрузок, подавляет нежелательные механизмы разрушения и приводит к повышению прочности.

В процессе выполнения данной работы удалось реализовать принципиально новый подход к созданию волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, отличающихся высокой стойкостью к длительному воздействию циклических нагрузок. Дальнейшие исследования будут продолжены в следующих направлениях:

- изучение особенностей физико-химического взаимодействия диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика, используемых в качестве материала жидкой фазы, с различными типами терморезактивных (эпоксидные с ангидридными отвердителями, полиэфирными, гибридными и др.) и термопластичных (полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфон и др.) связующих при изменении температурно-временных условий их отверждения, в том числе при температурах 200°C. Установление закономерности старения таких полимерных композиционных материалов при длительном воздействии различных климатических факторов и рабочих сред, что позволит разработать обоснованные рекомендации для оптимизации конструкторско-технологических решений изготовления из них деталей в условиях различных типов производств;

- исследование механизма поведения эластомерных материалов на основе каучуков различной химической природы, используемых для дополнительного армирования и технологии их введения в состав волокнистых композитов с терморезактивной матрицей. Определение оптимальных химических составов эластомеров, используемых в качестве материалов жидкой фазы в зависимости от химической природы связующего и волокнистого армирующего материала. Разработка технологии получения двух- и трехмерных преформ, в которых эластомер используется в качестве материала жидкой фазы;

- разработка технологии введения капсулированных анаэробных герметиков в структуру нетканых армирующих материалов типа «Сорик», что позволит точно обеспечивать геометрию любых заданных схем армирования. На основании полученных результатов планируется разработать экономически эффективные технологии формования, обеспечивающие длительную стойкость полимерных композиционных материалов при усталостных и ударных нагрузках;

- изучение кинетики процессов разрушения композитов с многофазной схемой армирования при длительном воздействии на них статических и динамических нагрузок в зависимости от химической природы материала жидкой фазы, что позволит доработать теорию пластичного разрушения и количественно оценить вклад всех факторов в диссипацию энергии в процессе разрушения полимерного композиционного материала;

- разработка методов структурной и параметрической идентификации фазового состава волокнистых и дисперсно-наполненных композитов в зависимости от химической природы материала жидкой фазы, используемого для дополнительного армирования, что позволит в режиме реального времени, с высокой степенью точности, определять размеры пластических зон и прогнозировать их упруго-прочностные свойства в условиях длительного воздействия динамических нагрузок и на основании полученных результатов разработать технологии создания композитов с повышенной жесткостью и вязкостью разрушения;

- разработка технологии получения материалов, используемых в качестве жидкой фазы, содержащих добавки, понижающие горючесть и разработать технологии производства из них деталей с регулируемыми деформационно-прочностными, теплофизическими, диффузионными и др. характеристиками.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации

1. Zorin, V.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography / V.A. Zorin, N.I. Baurova, E.A. Kosenko // Polymer Science - Series D. – 2017. – Vol. 10. – Is. 3.– P. 241-243. DOI: 10.1134/S1995421217030212. (*Scopus*)

2. Zorin, V.A. Analysis of the influence of quantum-mechanical processes on the possibilities of determining the low degree of curing a binder when molding products from polymer composite materials / V.A. Zorin, N.I. Baurova, E.A. Kosenko // Polymer Science - Series D. – 2018. – Vol. 11.– Is. 3.– P. 334-338. DOI: 10.1134/S1995421218030255 (*Scopus*)

3. Kosenko, E.A. Analysis of the effect of a constant magnetic field on the results of infrared thermography quality control of the polymeric parts / E.A. Kosenko, V.A. Zorin, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2019. – Vol. 12. – Is. 1. – P. 69-71. DOI: 10.1134/s1995421219010088. (*Scopus*)

4. Zorin, V.A. Assessing the state of mechanical systems of different complexity / V.A. Zorin, N.I. Baurova, V.I. Balovnev, V.V. Grib, E.A. Kosenko // Russian engineering research. – 2019. – Vol. 39. – Is. 8. – P. 683 – 685. DOI: 10.3103/S1068798X19080239. (*Scopus*)

5. Zorin, V.A. Information model of state change in mechanical system / V.A. Zorin, N.I. Baurova, V.I. Balovnev, V.V. Grib, E.A. Kosenko // Russian engineering research. – 2019. – Vol. 39. – Is. 8. – P. 680-682. DOI: 10.3103/S1068798X19080227. (*Scopus*)

6. Kosenko, E. Quality control of parts which were manufactured from polymeric composite materials with hybrid matrix with the application of method of infrared thermography / E. Kosenko, N. Baurova, V. Zorin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 971. – P. 022098. DOI: 10.1088/1757-899X/971/2/022098. (*Scopus*)

7. Kosenko, E.A. The development of natural-like polymer composite materials with liquid matrix and their use in mechanical engineering / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Polymer Science. Series D. – 2020. – Vol. 13. – Is. 3. – P. 341-344. DOI: 10.1134/S1995421220030107. (*Scopus*)

8. Kosenko, E.A. Service properties of composites with various types of hybrid matrices / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Russian Metallurgy (Metally). – 2020. – Vol. 2020. – Is. 13. – P. 1526-1530. DOI: 10.1134/s0036029520130169. (*Scopus*)

9. Косенко, Е.А. Исследование деформационных свойств композитов с гибридной матрицей методом динамического механического анализа / Е.А. Косенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2021. – №10. – С.81-89.
10. Kosenko, E.A. Mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics with various types of hybrid matrices at negative temperatures / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – Vol. 2021. – Is. 13. – P. 1705-1708. DOI: 10.1134/s0036029521130103. (*Scopus*)
11. Kosenko, E.A. Naturelike materials and structures in mechanical engineering / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Polymer Science - Series D. – 2021. – Vol.14. – Is. 1. – P. 69-72. DOI: 10.1134/S1995421221010135. (*Scopus*)
12. Kosenko, E. Creation of basalt plastics with different types of hybrid matrices / E. Kosenko, N. Baurova, V. Zorin // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1037 MSF. – P. 189-195. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.189. (*Scopus*)
13. Kosenko, E.A. Optimization of the composition of polymer composite materials with hybrid matrices for the production of machine parts operating in Arctic conditions / E.A. Kosenko, V.A. Zorin // Journal of Physics: Conference Series. – 2021.– Vol. 1990. – P. 012070. DOI: 10.1088/1742-6596/1990/1/012070. (*Scopus*)
14. Kosenko, E.A. Evaluation of the stress-strain state of a polymer-composition material with a hybrid matrix / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub // Polymer Science - Series D. – 2022. – Vol.15. – Is. 2. – P. 240-244. DOI: 10.1134/s1995421222020137. (*Scopus*)
15. Kosenko, E.A. Prospects of applying the neural-network modeling for estimating the structure and properties of polymer-composite materials with hybrid matrices / E.A. Kosenko, A.V. Ostroukh, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2022. – Vol.15. – Is. 3. – P. 452-456. DOI: 10.1134/s1995421222030157. (*Scopus*)
16. Bolotnikov, I.S. Tool selection in machining the edges of carbon fiber parts / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Russian Engineering Research. –2022. – Vol. 42. – Is. 11. – P. 1185-1188. DOI: 10.3103/S1068798X22110053. (*Scopus*)
17. Kosenko, E.A. Simulation of the characteristics of a composite material with a “liquid” matrix / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 2022. – Is. 13. – P. 1744-1749. DOI: 10.1134/s0036029522130158. (*Scopus*)
18. Bolotnikov, I.S. Choice of cutting conditions for basalt fiber reinforced polymers / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, P.E. Demin // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 2022. – Is. 13. – P. 1702-1708. DOI: 10.1134/s0036029522130031. (*Scopus*)
19. Косенко, Е.А. Оценка показателя жесткости углепластиков с гибридной матрицей / Е. А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т. 84. – № 2(92). – С. 282-289.
20. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т. 84. – № 2(92). – С. 262-268.
21. Косенко, Е.А. Инфракрасная термография углепластиков с гибридной матрицей / Е.А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т. 84. – № 3(93). – С. 183-190.
22. Kosenko, E. Assessment of the stress-strain state of machine structural elements made of polymer composite materials with a hybrid matrix by numerical simulation / E. Kosenko, V. Nelyub, V. Zorin // E3S Web of Conferences ERSME. – 2023. – Vol. 376. – P. 01017. DOI: 10.1051/e3sconf/202337601017. (*Scopus*)

23. Bolotnikov, I.S. Methods for mechanical processing of machine parts made of fibrous polymer composite materials (Review) / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko // *Steel in Translation*. – 2023. – Vol. 53. – Is. 7. – P. 586-588. DOI: 10.3103/S0967091223070021. (*Scopus*)

24. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования при циклическом изгибающем нагружении / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – №4. – С. 37-42.

25. Косенко, Е.А. Исследование влияния схемы армирования эпоксидной матрицы материалом жидкой фазы на прочность при растяжении / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – №5. – С. 38-43.

26. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования в условиях циклического растяжения / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // *Вестник Технологического университета*. – 2023. – Т. 26. – №10. – С. 75-79.

27. Косенко, Е.А. Исследование влияния материалов жидкой фазы на реокинетические характеристики эпоксидного связующего / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – № 6. – С. 52-58.

28. Косенко, Е.А. Оценка технико-экономической эффективности применения полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // *Вестник Технологического университета*. – 2023. – Т. 26. – № 11. – С. 136-143.

29. Bolotnikov, I.S. Influence of machining modes and negative temperature on the static bending strength of carbon fiber reinforced plastics / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, P.E. Demin // *Polymer Science - Series D*. – 2023. – Vol.16. – Is. 4. – P. 1028-1033. DOI: 10.1134/S1995421223040068. (*Scopus*)

30. Kosenko, E.A. Study of the kinetics of the interaction process of material of “liquid” phase and epoxy binder / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // *Polymer Science - Series D*. – 2023. – Vol. 16. – Is. 4. – P. 924-927. DOI: 10.1134/S1995421223040172. (*Scopus*)

31. Kosenko, E.A. A study of the influence of negative temperatures on the impact strength of a carbon-fiber composite with a hybrid matrix / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Polymer Science - Series D*. – 2023. – Vol. 16. – Is. 4. – P. 957-964. DOI: 10.1134/S1995421223040184. (*Scopus*)

32. Kosenko, E.A. Impact toughness of carbon fiber-reinforced polymers under extremely low Arctic temperature conditions: the role of hybrid matrix components / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2023. – Vol. 2023. – Is. 13. – P. 2167-2172. DOI: 10.1134/s0036029523700246. (*Scopus*)

33. Kosenko, E.A. A study of the strength properties of carbon-fiber-reinforced plastics with a two-phase reinforcement scheme / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // *Polymer Science - Series D*. – 2024. – Vol. 17. – Is. 1. – P. 106-109. DOI: 10.1134/s199542122370017X. (*Scopus*)

34. Косенко, Е.А. Методика идентификации материала жидкой фазы в структуре полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // *Химическая промышленность сегодня*. – 2024. – №1. – С. 67-78.

Публикации в других изданиях

35. Зорин, В.А. Анализ изменения состояния деталей машин, изготовленных с использованием полимерных композиционных материалов / В.А. Зорин, Е.А. Косенко // *Строительные и дорожные машины*. – 2015. – № 6. – С. 52-54.

36. Зорин, В.А. Методологическое обеспечение поддержки решений при технологической подготовке производства деталей машин с использованием полимерных

композиционных материалов / В.А. Зорин, Е.А. Косенко // Строительные и дорожные машины. – 2015. – № 9. – С. 33-36.

37. Косенко, Е.А. Применение инфракрасной термографии при дефектации деталей машин из полимерных композиционных материалов / Е.А. Косенко, В.А. Зорин, Н.И. Баурова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы II Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 30 ноября 2017 года. – Москва: ВИАМ, 2017. – С. 73-78.

38. Косенко, Е.А. Методы неразрушающего контроля изделий машиностроения, изготовленных из полимерных композиционных материалов (обзор) / Е.А. Косенко // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2020. – №1. – С. 12-17.

39. Косенко, Е.А. Применение метода динамомеханического анализа при исследовании деформационных свойств полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2020. – № 2(61). – С. 24-31.

40. Косенко, Е.А. Природоподобные полимерные композиционные материалы и конструкции в дорожно-строительном машиностроении / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XVI Международной научно-практической конференции, Нальчик, 07-11 октября 2020 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – Нальчик, 2020. – С. 218-221.

41. Косенко, Е.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц при производстве деталей машин / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности: Сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Б.В. Перова, Москва, 23 октября 2020 года. – Москва: ВИАМ, 2020. – С. 42-54.

42. Косенко, Е.А. Исследование механических свойств базальтопластиков с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Новые материалы, подходы и технологии проектирования, производства и эксплуатации ракетно-космической техники: Сборник докладов IV Международной молодежной конференции, Москва, 20 ноября 2020 года. – Москва: Издательский дом «Спектр», 2020. – С. 9-15.

43. Косенко, Е.А. Применение углепластиков с различными типами гибридных матриц при производстве деталей машин, работающих в условиях воздействия отрицательных температур / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Механизация и автоматизация строительства : Сборник статей III Региональной научно-технической конференции, Самара, 17-18 декабря 2020 года / Самарский государственный технический университет. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2020. – С. 267-273.

44. Косенко, Е.А. Исследование механизма разрушения полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц, применяемых в машиностроении / Е.А. Косенко // Наука и техника в дорожной отрасли : Материалы конференции, Москва, 18 марта 2021 года. Том 2. – Москва: МАДИ, 2021. – С. 34-36.

45. Косенко, Е.А. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании характеристик полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова // Актуальные проблемы науки о полимерах: Сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным

участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 25–26 мая 2021 года. – Казань: изд-во КНИТУ, 2021. – С. 156-158.

46. Болотников, И.С. Способы и технологические особенности резки полимерных композиционных материалов (обзор) / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование в дорожной и строительной отраслях : Материалы международной научно-практической конференции, Белгород, 23–25 сентября 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 19-25.

47. Косенко, Е.А. Исследование деформационных свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей, применяемых при производстве деталей транспортно-технологических машин / Е.А. Косенко // Интерстроймех-2021: Сборник докладов XXV Международной научно-технической конференции, Москва, 5-7 октября 2021 года. – Москва: Издательство МИСИ – МГСУ, 2021. – С. 164-168

48. Косенко, Е.А. Применение динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при оценке свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : Сборник докладов V Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 19 ноября 2021 года. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. – С. 196-208.

49. Косенко, Е.А. Формирование механических свойств полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, П.Е. Демин // Технология металлов. – 2021. – №10. – С.28-34.

50. Косенко, Е.А. Применение полимерных композиционных материалов при изготовлении рессор транспортных средств (обзор) / Е.А. Косенко, К.С. Климова // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2022. – №5. – С. 16-21.

51. Косенко, Е.А. Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе гибридных полимерных матриц / Е.А. Косенко // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции, Нальчик, 4-9 июля 2022 года. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2022. – С. 174.

52. Косенко, Е.А. Оптимизация состава гибридной матрицы углепластиков с природоподобной структурой при производстве деталей машин, работающих в условиях отрицательных температур / Е.А. Косенко // Интерстроймех-2022 : Материалы XXVI Международной научно-технической конференции, Ярославль, 12-14 октября 2022 года. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2022. – С. 294-305.

53. Болотников, И.С. Технологические особенности механической обработки полимерных композиционных материалов / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. 12. – № 4. – С. 63-68.

54. Болотников, И.С. Влияние режимов фрезерования углепластиков на их прочность при циклическом изгибающем нагружении / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2023. – № 1(72). – С. 15-21.

55. Косенко, Е.А. Влияние масштабного фактора на прочность углепластиков с двухкомпонентной матрицей / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №2. – С. 33-39.

56. Косенко, Е.А. Исследование кинетики процесса взаимодействия материала «жидкой» фазы и эпоксидного связующего в процессе формования углепластиков / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // Актуальные проблемы науки о полимерах: Материалы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 10-12 апреля 2023 года. – Казань: изд-во КНИТУ, 2023. – С. 107-108.

57. Косенко, Е.А. Исследование усталостной прочности волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения : Материалы XIX Международной научно-практической конференции, Нальчик, 3-8 июля 2023 года. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2023. – С. 212.

58. Болотников, И.С. Влияние режимов фрезерования и отрицательной температуры на прочность углепластиков при циклическом изгибающем нагружении / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Технология металлов. – 2023. – № 7. – С. 8-16.

59. Косенко, Е.А. Исследование свойств волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии : Сборник трудов. Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, Дзержинск, 26-28 сентября 2023 года. – Н. Новгород: Гладкова О.В. – 2023. – С. 113-115.

60. Косенко, Е.А. Полимерные композиционные материалы с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : Материалы Международной научно-технической конференции, Могилев, 26 - 27 октября 2023 года. – Могилев: Белорус. – Рос. унт-т, 2023. – С. 64.

61. Косенко, Е.А. Влияние материалов жидкой фазы различной химической природы на комплекс свойств полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 24 ноября 2023 года. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. – С. 244-257.

62. Косенко, Е.А. Природоподобные материалы и конструкции в машиностроении: Монография / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2020. – 304с.

Патенты

1. Пат. 2702544 Российская Федерация, МПК В32В 5/00, В32В 37/00. Способ создания изделий из полимерных композиционных материалов с повышенными деформационными свойствами / Баурова Н.И., Косенко Е.А., Зорин В.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)». – №2019103260; заявл. 06.02.2019; опубл. 08.10.2019. – Бюл. №28.

2. Пат. 2745947 Российская Федерация, МПК G01M 5/00, G01N 3/20. Способ определения изгибной жесткости полимерных композиционных материалов при различных температурных условиях / Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)». – №2020121826; заявл. 02.07.2020; опубл. 05.04.2021. – Бюл. №10.

3. Пат. 2763987 Российская Федерация, МПК G01J 5/60, G01N 25/72. Устройство для инфракрасной термографии полимерных композиционных материалов в среде постоянного магнитного поля / Зорин В.А., Косенко Е.А., Баурова Н.И.; заявитель и патентообладатель

ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)». – №2021107752; заявл. 24.03.2021; опубл. 12.01.2022. – Бюл. №2.

4. Пат. 2788917 Российская Федерация, МПК G01N 3/00. Испытательная машина для определения характеристик усталости полимерных композиционных материалов в условиях циклического изгибающего нагружения / Баурова Н.И., Зорин В.А., Косенко Е.А., Болотников И.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)». – №2022110399; заявл. 18.04.2022; опубл. 25.01.2023. – Бюл. №3.