

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

陈阳阳

Чэнь Янян

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ИЗ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.07.02 – Проектирование, конструкция и производство
летательных аппаратов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор Г.В. Малышева

Москва 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Применение полимерных композиционных материалов в авиастроении.....	12
1.2. Современные представления о механизмах отверждения эпоксидных связующих	15
1.3. Методы определения кинетических параметров процесса отверждения эпоксидных связующих.....	19
1.4. Методы моделирования процессов теплопереноса в процессе отверждения полимерных композиционных материалов	23
1.5. Методы оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов	27
1.6. Методики решения многокритериальных задач при принятии технологических решений.....	32
1.7. Выводы по 1 главе	35
ГЛАВА 2. ОЦЕНКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ	36
2.1. Оценка температуры и времени гелеобразования	36
2.2. Определение кинетических характеристик процесса отверждения эпоксидных связующих	40
2.3. Определение теплоемкости эпоксидных связующих в процессе их отверждения.....	44
2.4. Определение теплопроводности эпоксидных материалов в процессе их отверждения	48
2.5. Выводы по 2 главе	53
ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ.....	54

3.1.	Разработка алгоритма определения режимов отверждения	54
3.2.	Оценка влияния изменения агрегатного состояния связующих на точность определения температурного поля в процессе отверждения	58
3.3.	Оценка влияния экзотермических эффектов на процесс отверждения стеклопластика и углепластика.....	64
3.4.	Результаты моделирования режимов отверждения с учетом изменения фазового состояния связующего	71
3.5.	Выводы по 3 главе	87
ГЛАВА 4.	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКОВ.....	89
4.1.	Разработка геометрической модели баллона	89
4.2.	Исследование кинетики процесса отверждения баллона высокого давления.....	93
4.3.	Исследование кинетики отверждения стрингера из углепластика.....	101
4.4.	Выводы по 4 главе	111
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ		114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		116
ПРИЛОЖЕНИЕ.		134

ВВЕДЕНИЕ

Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) применяются в качестве конструкционных материалов при производстве большого ассортимента деталей летательных аппаратов (ЛА). При создании конструкций из стекло- и углепластиков, эксплуатация которых осуществляется при температурах до 200-250°C, широкое распространение получили эпоксидные связующие. Их основным преимуществом является хорошая адгезионная прочность к армирующим материалам, малая усадка, высокая химическая стойкость, хорошие электроизоляционные свойства и др.

Эффективное внедрение ПКМ и дальнейшее расширение областей их применения возможно только при условии снижения их себестоимости и разработки экономически эффективных технологий.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При разработке новых изделий расширяется диапазон рабочих нагрузок, увеличиваются температуры, давления, что требует разработки новых технологических режимов при их производстве, отвечающих этим требованиям. Качество и надежность конструкций ЛА из ПКМ зависят от совершенствования технологических процессов производства. При производстве деталей ЛА из ПКМ, технологическая операция отверждения, является завершающим этапом и от качества ее выполнения зависит весь комплекс их свойств.

Процесс отверждения, по затрачиваемым ресурсам (большая энергоемкость и продолжительность), относится к наиболее дорогостоящим технологическим операциям, особенно если производятся крупногабаритные детали ЛА. Снижение себестоимости (без потери качества) – это одно из приоритетных направлений развития авиационной промышленности. Проблеме исследования кинетики процессов отверждения уделяется большое внимание, особенно если решаются вопросы разработки технологии формования

многослойных, крупногабаритных изделий сложной геометрической формы, в которых процессы отверждения протекают неравномерно, что приводит к возникновению остаточных напряжений и, как следствие, к снижению прочности композитной конструкции. Основным фактором, влияющих на возникновение термических напряжений, является неравномерность распределения выделяемого в процессе отверждения тепла. Этот тепловой поток является главным источником повышения температуры и основной причиной возникновения градиентов температур и локального перегрева отверждаемой конструкции.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования, связанные с тепловыми расчетами композитных конструкций ЛА в процессе их производства, однако они проводятся без учета кинетики процесса отверждения. В процессе отверждения изделий из стекло- и углепластиков на основе эпоксидных связующих, независимо от химической природы отвердителя, происходит изменение фазового состояния, т.к. материал последовательно переходит из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое и эти процессы сопровождаются выделением тепла. В результате имеет место образование термических напряжений, что приводит к снижению прочности композитной конструкции. Однако, в технической литературе этим вопросам уделено мало внимание. Разработчики конструкторско-технологических решений, в процессе создания новых изделий из ПКМ, не учитывают кинетику изменения теплофизических свойств связующего в процессе его отверждения. Это приводит к большим погрешностям при исследовании температурного состояния деталей из ПКМ в процессе их отверждения, что отрицательно влияет на точность определения оптимальных режимов отверждения. В результате, из-за неравномерного распределения температурного поля, возникают термические напряжения, что ухудшает качество деталей из ПКМ. Существуют различные экспериментальные методы оценки кинетики процесса отверждения, позволяющие оптимизировать технологические режимы формования деталей ЛА из ПКМ, однако отсутствуют научно-обоснованные методики, позволяющие

оптимизировать режимы нагрева для конкретных пар «связующее-армирующий наполнитель».

Локальные термические напряжения особенно опасны при изготовлении тонкостенных конструкций ЛА, к которым относятся баллоны, в том числе используемые в беспилотных летательных аппаратах, стрингеры, обтекатель, фюзеляж самолетов и др.

Таким образом, работа, ориентированная на оптимизацию технологических режимов производства конструкций ЛА из композиционных материалов на этапе отверждения с улучшенным комплексом свойства и низкой себестоимостью является актуальной и сопряжена с решением сложной научно-технической задачи.

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Существенный вклад в идентификацию процессов теплообмена изделий из ПКМ внесли работы Бабаевского П.Г., Баринова Д.Я., Дмитриева О.С., Кепмана А.В., Просунцова П.В., Резника С.В., Сафронова Е.В., Малкова Г.В., Страхова В.Л., Тарасова И.В., Хаскова М.А., и др. Cho K., Ding J., Flores J.D., Lakho D.A., Li Dongna, Liu Z., Lu L., Ishaq M., Mgbemena C.O., Muc A., Mustata F., Yao D., и др. Однако, в своих работах они не учитывали влияние скорости процессов нагрева на общее количество выделяемого в процессе отверждения тепла и роль фазовых переходов.

Вопросам создания современных методов оценки качества конструкции ЛА посвящена работы Бойцова Б.В., Малкина А.Я. и др. Исследование влияния масштабного фактора на кинетику теплообменных процессов рассмотрено в работах Дмитриева О.С., Хаскова М.А. и др. и установлено влияние толщины конструкции и теплофизические свойства армирующих материалов. Все это позволило разработать методику оптимизации технологии отверждения, использование которой приводило к существенному снижению величины остаточных напряжений и позволяло повысить механические характеристики формуемых деталей.

Однако в научной литературе отсутствует информация об экспериментальных методах оценки теплофизических свойств полимерных связующих в процессе их отверждения, нет методик теоретической оценки значений тепловых полей с учетом фазового состояния связующего и геометрических особенностей конструкции.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Целью настоящей работы является совершенствование процесса производства деталей летательных аппаратов из полимерных композиционных материалов за счет оптимизации технологических режимов отверждения полимерного связующего.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование теплофизических характеристик связующих в зависимости от изменения их фазового состояния в процессе производства конструкций ЛА.
2. Установление связи между теплофизическими свойствами армирующих материалов и технологическими характеристиками режимов отверждения при производстве конструкций ЛА.
3. Исследование влияния температурно-временных режимов производства конструкций ЛА на кинетику процессов отверждения деталей из композиционных материалов.
4. Разработка методики оптимизации технологических решений при производстве конструкций ЛА для режимов отверждения деталей из композиционных материалов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Впервые исследованы теплофизические характеристики полимерных связующих в процессе изменения их фазового состояния при разной степени конверсии.

Установлены причинно-следственные связи между теплофизическими характеристиками связующих, армирующих материалов и кинетикой процесса отверждения при производстве деталей летательных аппаратов из полимерных композиционных материалов.

Предложена и апробирована на опытных образцах новая методика отверждения полимерного связующего при производстве деталей летательных аппаратов из композиционных материалов, учитывающая масштабные факторы, кинетику нагрева и температурно-временные режимы гелеобразования при различных химических составах связующих.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Теоретическая ценность диссертации состоит в следующем:

Установлены закономерности изменения значений температурно-временных режимов гелеобразования в зависимости от химического состава связующих, кинетики их нагрева при производстве деталей ЛА.

Создана методика определения оптимальных технологических режимов с учетом требований по кинетике процесса отверждения на базе полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований в области производства конструкций ЛА из композиционных материалов.

Практическое значение работы заключается в следующем:

Разработана методика и определены теплофизические характеристики эпоксидных связующих при изменении их агрегатного состояния.

Разработана методика многокритериальной оптимизации режимов отверждения полимерного связующего при производстве деталей летательных аппаратов из композиционных материалов.

Теоретически и экспериментально обоснованы рекомендации по оптимизации режимов отверждения полимерного связующего в заготовках деталей летательных аппаратов из композиционных материалов (баллоны высокого давления, элементы силового набора крыла).

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предлагаемые методы и подходы базируются на результатах моделирования тепловых полей и кинетики процесса отверждения. Для математического моделирования использовались программы Femap & NX Nastran и ESI PAM-RTM.

Методологические основы исследований составляет аппарат теории оптимизации и математической статистики.

Теплофизические свойства оценивались методом дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix, методом лазерной вспышки на приборе LFA457 MicroFlash®, методом динамо-механического анализа на приборе DMA 242E Artemis и на приборе ИТ-С-400(ГОСТ 23630.1-79) и ИТ-λ-400(ГОСТ 23630.2-79).

Для отверждения образцов использовалась лабораторная электрическая печь France Etuves серия XU112.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Методики оценки температуры и времени гелеобразования.
2. Методики оценки теплофизических характеристик связующих в процессе их отверждения.
3. Результаты исследований теплофизических свойств композиционных материалов в зависимости от кинетики процессов нагрева.
4. Методика оптимизации технологического режима отверждения при производстве ПКМ.
5. Технологии производства деталей ЛА из композиционных материалов на этапе отверждения.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ И АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием математических моделей, основанных на фундаментальных законах теплофизики, высоким уровнем метрологического обеспечения

экспериментальных исследований, а также хорошим согласием теоретических и экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов композиционных материалов.

Основные положения докладывались на международных и всероссийских научных конференциях, и семинарах:

- XXII Международной научной конференции «Перспектива-2018», г. Нальчик, 27- 30 апреля 2018 г.;
- Всероссийской научно-технической конференции «Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги», г. Москва, 24 мая 2018 г.;
- Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли», г. Казань, 8-10 августа 2018 г.;
- Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении», г. Севастополь, 10-14 сентября 2018 г. и 09-13 сентября 2019 г.;
- 3-й международной конференции «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций», г. Москва, 23-25 октября 2018 г.;
- Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», г. Могилев, Беларусь, 25-26 октября 2018 г.;
- XIII и XIV Всероссийской инновационной молодежной научно-инженерной выставке «Политехника», г. Москва, 21-24 ноября 2018 г. и 19-22 ноября 2019 г.;
- XLIII и XLIV Академических чтениях по космонавтике, г. Москва, 29 января-01 февраля 2019 г. и 28-31 января 2020 г.;
- Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг», Россия, г. Сочи, 25-29 марта 2019 г.;
- VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика биология: пути интеграции», г. Москва, 17-19 апреля 2019 г.;
- 1-м и 2-м международном форуме по композитам «Ключевые тренды в

композитах: наука и технологии», г. Москва, 05-08 декабря 2018 г. и 20-21 ноября 2019 г.;

- III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии», г. Дзержинск, 11-13 сентября 2019 г.;

- VI Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении», г. Москва, 26-27 ноября 2019 г.;

- Международной конференции «Advanced Materials & Demanding Applications» (онлайн), Рексэм, Великобритания, 22-26 June 2020 г.;

- Международном научно-техническом семинаре, посвященном 90-летию МАДИ, г. Москва, 21-22 октября, 2020 г..

ПУБЛИКАЦИИ

Материалы диссертации отражены в 16 научных статьях, в том числе в 3 в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ для кандидатских диссертаций и 8 в журналах, входящих в базу Scopus.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 149 наименований. Текст изложен на 134 страницах, включает 71 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 149 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение полимерных композиционных материалов в авиастроении

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в аэрокосмической отрасли благодаря своей высокой удельной прочности, уникальным теплофизическим свойствам, хорошей коррозионной стойкости и высокой экономической эффективности [9, 26, 94, 100, 106, 129, 130]. Наряду с алюминием, сталью, титаном, ПКМ стали одними из основных авиационных материалов в самолетах нового поколения [14, 27, 86, 105, 135, 141].

Объемы использования современных композитных материалов в конструкциях самолетов с каждым годом увеличиваются. ПКМ используются при изготовлении таких деталей, носовой обтекатель фюзеляж, панели пола, лючки, створки шасси, руль высоты, руль направления, элероны, оперение и др.

По данным авторов работ [9, 86, 94, 105, 141], доля ПКМ, используемых в современных международных гражданских самолетах, увеличилась до 50%, что позволило повысить эффективность топлива самолета более чем на 20%, масса и затраты на техническое обслуживание снизились на 20-30%.

В таблице 1.1 показаны объемы применения композитных материалов, в конструкциях некоторых русских и иностранных пассажирских самолетов.

Таблица 1.1. – Применение композиционных материалов в некоторых конструкциях самолетов

Модель самолета	Производитель	Время первого полета, г.	Доля КМ, %
DC-9	Макдоннелл Дуглас	1960	1
B747	Боинг	1969	1
B767	Боинг	1981	4

A300	Аэробус	1985	5
A310	Аэробус	1986	10
ИЛ-96	КБ Ильюшина	1988	6
Ту-204С	ОКБ Туполева	1989	14
A320	Аэробус	1989	15
B777	Боинг	1994	11
A380	Аэробус	2005	22
B787	Боинг	2009	66
A350	Аэробус	2013	52
МС-21	Иркут	2017	33

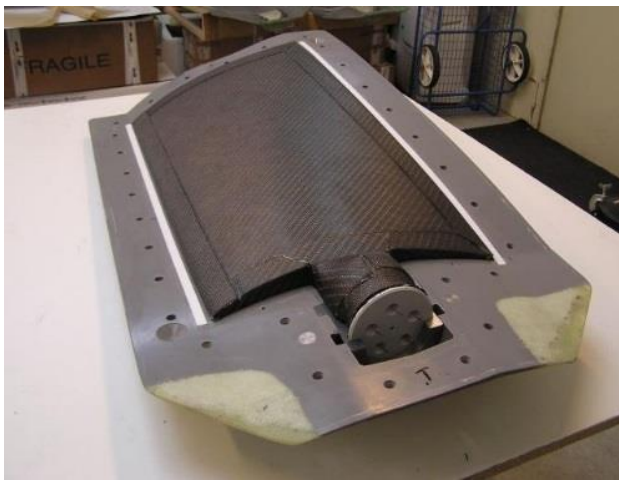
С целью дальнейшего внедрения ПКМ в конструкции ЛА в последние несколько десятилетий успешно внедряются ряд специальных программ, например, в 2000 году Европейский Союз предложил программу «TANGO» (Technology application to the near term business goals and objectives of the aerospace industry), в 2005 году «ALCAS», в 2019 году началась программа «The Wing of Tomorrow». Для обеспечения качества деталей ЛА в этих программах были разработаны новые технологии формования, такие как пропитка под давлением (Resin Transfer Molding – RTM), пропитка плёночным связующим (Resin Film Infusion – RFI), вакуумная инфузия (Vacuum Infusion - VI) и др. (рис. 1.1).



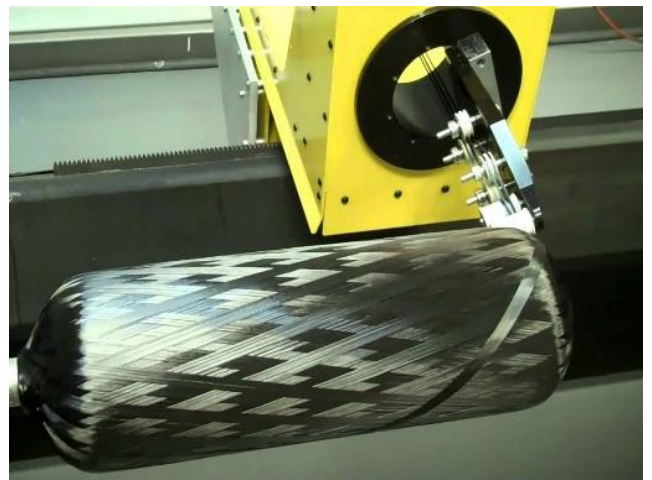
а)



б)



в)



г)

Рис. 1.1. Технология формования деталей из полимерных композиционных материалов. а) технология с использованием препрега; б) технология вакуумной инфузии; в) технология пропитки под давлением (RTM); г) технология намотки [146-149].

В процессе формования деталей из ПКМ, независимо от технологии формования, на заключительном этапе формования всегда выполняется операция отверждения. Известно [50, 85, 122, 130, 141], что качество деталей зависит от технологии отверждения, а режимы отверждения (температура, время, давление) определяются химической природой и составом связующего.

1.2. Современные представления о механизмах отверждения эпоксидных связующих

В настоящее время в различных странах, для производства деталей из стекло-и углепластиков широкое распространение получили связующие на основе эпокси-диановых смол [9, 14, 26, 85, 94, 105, 122]. В России, наибольшее распространение получила эпокси-диановая смола марки ЭД-20 (рис. 1.2) на основе которой создано большое количество современных связующих [4, 9, 14, 31]. Данная смола представляет собой вязкую прозрачную жидкость светло-жёлтого цвета, которая хорошо растворима в ряде органических растворителей (ацетон, спирт, толуол, ряд кетонов и др.), что позволяет их использовать для снижения ее вязкости. При ее взаимодействии с отверждающим реагентом, она переходит в твердое, нерастворимое и неплавкое состояние.

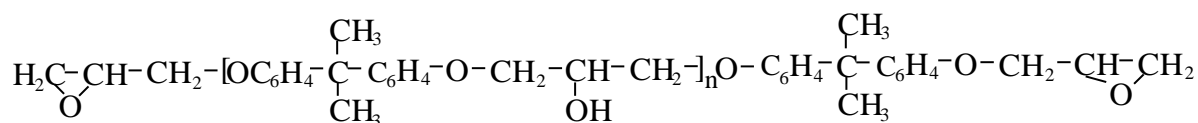


Рис. 1.2. Химическая структура эпоксидной смолы ЭД-20

В КНР применяются близкие по структуре и свойствам эпоксидные смолы марок E-20(601) (табл. 1.2) [86, 94, 130]. Аналогичные материалы разрабатываются и производятся такими крупнейшими компаниями, как Китайская нефтехимическая корпорация, Китайская национальная химическая корпорация, Китайская Цзянсу Санму корпорация и так др.

Основными преимуществами эпоксидной смолы ЭД-20 являются ее уникальные технологические свойства, что позволяет, в зависимости от свойств отверждающих материалов, проводить процессы отверждения при различных температурных условиях.

Авторы многочисленных работ [4, 27, 43, 47, 50] предлагают подразделить все составы эпоксидных связующих на два класса: холодного и горячего отверждения. Отверждение связующих холодного отверждения происходит при

комнатной температуре.

Таблица 1.2. – Свойства эпоксидных смол

Свойства	Марки эпоксидных смол	
	ЭД-20 (Россия)	Е-20(601) (КНР)
Молекулярная масса	390	450-500
Содержание эпоксидных групп, %	21,0	18,0-22,0
Содержание гидроксильных групп, %	1,7	≤ 2,0
Динамическая вязкость при 25°С. Па·с	18,4	11-15
Плотность, кг/м ³	1,13	1,36
Содержание летучих, не более, %	1	≤1

В качестве отверждающих агентов в таких составах используют алифатические амины, например, диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетраамин (ТЭТА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтилендиамин (ПЭПА), модифицированные алифатические амины, например, АФ2 (продукт взаимодействия фенола, формальдегида с этилендиамином), УП-0633М (моноцианэтилированный ДЭТА (цианэтилированный амин) и др. [31, 47, 50]. Основным недостатком этих типов материалов является их низкая жизнеспособность, что существенно ограничивает области их применения.

Отверждение связующих горячего отверждения происходит только при повышенных температурах. В качестве отверждающих агентов в таких составах используют ангидриды, например, малеиновый ангидрид, ИМТГФА (изометилтетрагидрофталевого ангидрид), фталевый ангидрид и др. Основным преимуществом этих типов материалов является их высокая жизнеспособность, что существенно расширяет области их применения. На основе этих отверждающих систем создан большой ассортимент современных связующих и клеевых препрегов [4, 31, 85, 100]. Отверждение этих материалов происходит в диапазоне температур от 150°С до +200°С [4, 31, 50].

В процессе отверждения эпоксидных связующих, как холодного, так и

горячего отверждения, происходит их последовательный переход из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое [1, 50]. Процесс отверждения ПКМ на основе эпоксидных связующих принято подразделять на несколько этапов рис. 1.3. [1, 2, 64, 115].

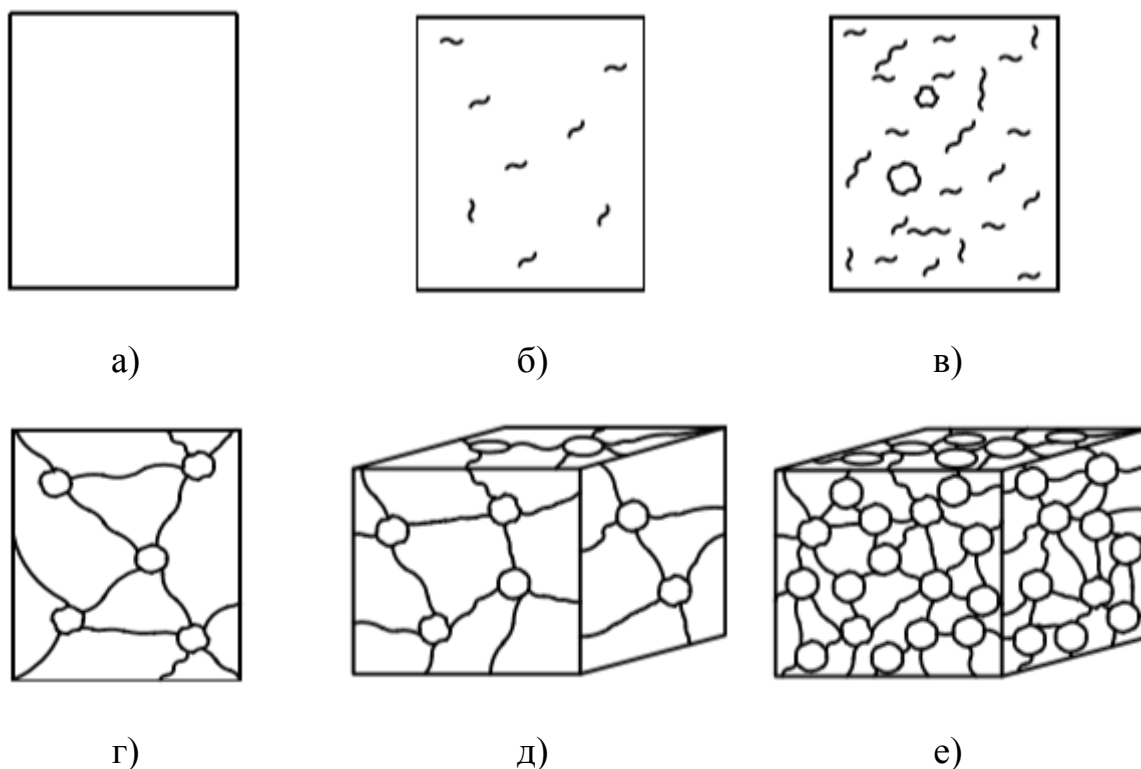


Рис. 1.3. Схема процесса отверждения эпоксидного связующего: а) структура олигомера после перемешивания всех компонентов; б) начало химической реакции микрогелеобразования; в) завершение процесса микрогелеобразования; г) завершение процесса макрогелеобразования; д) начало формирования сетчатого полимера; е) завершение процесса формирования сетчатой структуры [1].

На первом этапе (рис. 1.3, а), который наступает непосредственно сразу же после перемешивания компонентов связующего, структура однородна, никаких химических реакций не происходит.

На следующем этапе (рис. 1.3, б-г) происходит процесс гелеобразования, который протекает последовательно и приводит к постепенному нарастанию

вязкости. На этом этапе имеет место изменение исходной структуры макромолекулы эпоксидной смолы. Гелеобразное состояние, в зависимости от масштабного уровня, подразделяется на субмикро-, микро и т.д. Каждый уровень отличается размером и количеством образованных гелей.

На следующем этапе происходит возникновение (рис. 1.3, д) и окончательное формирование сетчатой структуры полимера (рис. 1.3, е).

Качество ПКМ формируется на последнем этапе (отверждение) и фактически от него зависят все эксплуатационные характеристики деталей и изделий, изготовленных из ПКМ.

В качестве армирующих материалов, при производстве композитных конструкций, широкое распространение получили стеклянные и углеродные ткани (табл. 1.3), в том числе и производства КНР.

Таблица 1.3. – Свойства стеклянных и углеродных тканей

Показатели	Значения показателей для тканей	
	Углеродная	Стеклянная
Марка волокна	T300	КС
Тип структуры	Однонаправленная лента	
Коэффициент проницаемости, м ²	1·10 ⁻⁹	
Толщина ткани (мм)	0,15	0,23
Коэффициент линейного термического расширения, К ⁻¹	0,45·10 ⁻⁶	7,2·10 ⁻⁶
Плотность (кг/м ³)	1500	2565
Теплопроводность (Вт/м·К)	2	0,25
Теплоемкость (Дж/кг·К)	600	1265
Продольный модуль упругости (ГПа)	230	69,0
Предел прочности при растяжении вдоль волокон (МПа)	3530	3000

Известно [50, 65, 115, 130], что режимы отверждения (температура и время) определяются химической природой и составом связующего, а технологические

режимы нагрева (до заданной температуры отверждения) зависят от габаритов деталей из ПКМ и теплофизических свойств армирующих наполнителей.

1.3. Методы определения кинетических параметров процесса отверждения эпоксидных связующих

В процессе отверждения эпоксидных связующих имеет место выделение тепла, количество которого зависит от многих факторов: химического состава связующего, скорости нагрева, теплофизических характеристик используемого армирующего материала и т.д. По оценке автора работ [53, 140], этот дополнительный тепловой поток будет приводить к перегреву, что негативным образом скажется на качестве композитной конструкции.

Основным кинетическим параметром любого термореактивного связующего, в том числе и эпоксидного, является степень отверждения α , которую определяют следующим образом [34, 67, 70, 97, 99, 102]

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_r} \quad (1.1)$$

где α – степень отверждения, %; ΔH_t – тепловой эффект химической реакции за время t , Дж; ΔH_r – общее количество теплоты, выделившейся в результате полного отверждения, Дж.

Для описания скорости процесса отверждения, авторы многочисленных работ [29, 41, 67, 70, 95], предлагают использовать уравнения (1.2-1.3), для одно и многоступенчатых режимов отверждения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_r} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (1.2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (1.3)$$

где $k(T)$ – коэффициент, зависящий от температуры и химической природы связующего, $f(\alpha)$ – функциональность степени отверждения; H – количество теплоты, выделяющееся за данное время.

Значение коэффициента $k(T)$ определяют по уравнению Аррениуса [97, 120, 121] (1.4)

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.4)$$

где A – коэффициент, зависящий от свойств связующего, сек^{-1} ; E – энергия активации, Дж/мол; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(мол·К).

Авторы работ [67, 99, 107] предлагают 2 основные модели, позволяющие описать кинетику процесса отверждения. Одна модель получила название Borchardt-Daniels [95, 121], (1.5), вторая – Kamal [29, 108, 113], (1.6)

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1.5)$$

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (1.6)$$

где m, n – порядок реакции.

Скорость химической реакции процесса отверждения при $t=0$, имеет минимальное значение.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (1.7)$$

или

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (1.8)$$

где β – скорость нагрева, равная $\frac{dT}{dt}$.

Авторы работ [29, 67, 99, 109, 113, 118, 121, 124] предлагают определять энергии активации E из уравнения Kissinger (Киссинджера) (1.9) и проводить учет экзотермического эффекта оцениваем по уравнению (1.10)

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT} - \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (1.9)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (1.10)$$

где T_p – температура пика на кривой ДСК в процессе экзотермической реакции.

Авторы работ [3, 53-56] предложили методику оценки кинетики процесса

отверждения, основанную на результатах дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). В диссертационных работах [55] и в технической литературе [3, 37, 113, 127] приведены результаты многочисленных исследований, в которых авторы, используя результаты ДСК с разной скоростью нагрева (рис. 1.4) нагрева и определяют константы (табл. 1.4).

Таблица 1.4. – Константы кинетики процесса отверждения для эпоксидного связующего Araldite LY8615+ XB 5173 [55]

Параметры	Значения
E (кДж/моль)	7289
m	0,85
n	1,15
H (Дж/г)	194,3

На рис. 1.4, приведены кривые ДСК, полученные при использовании импортного эпоксидного связующего марки Araldite LY8615+ XB 5173[55], а на рис. 1.5 – отечественного, изготовленного на основе хлорсодержащих смол ЭХД и УП-631 и сшивающего агента 4,4'-диаминодифенилсульфон [38], которые имеют общие закономерности.

Таким образом, использование моделей (1.3 и 1.6) позволяет оценивать кинетику процесса отверждения.

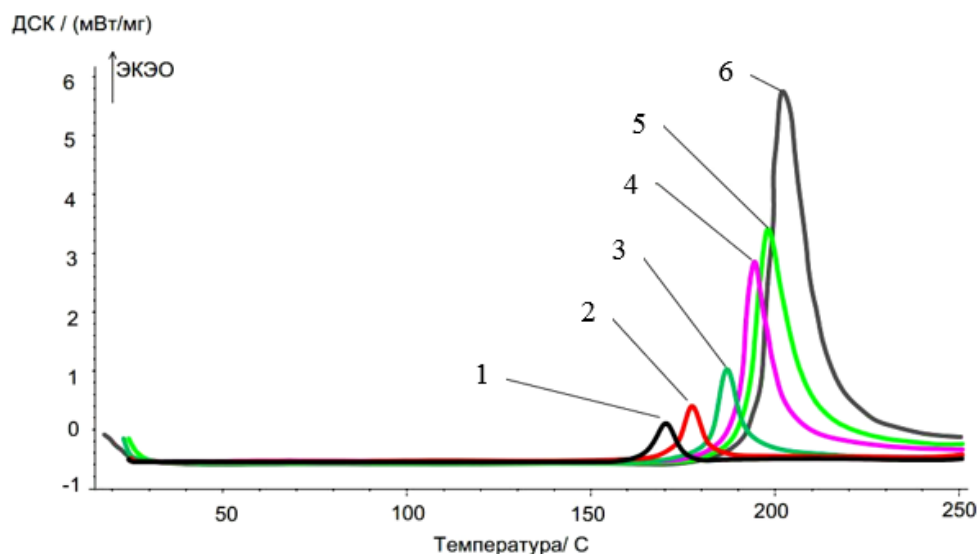


Рис. 1.4. Результаты ДСК эпоксидного связующего марки Araldite LY8615+ XB 5173 при разных скоростях нагрева 1 – 0,5°С/мин; 2 – 1 °С/мин; 3 – 5°С/мин; 4 – 10°С/мин; 5– 15°С/мин; 6– 20°С/мин [55]

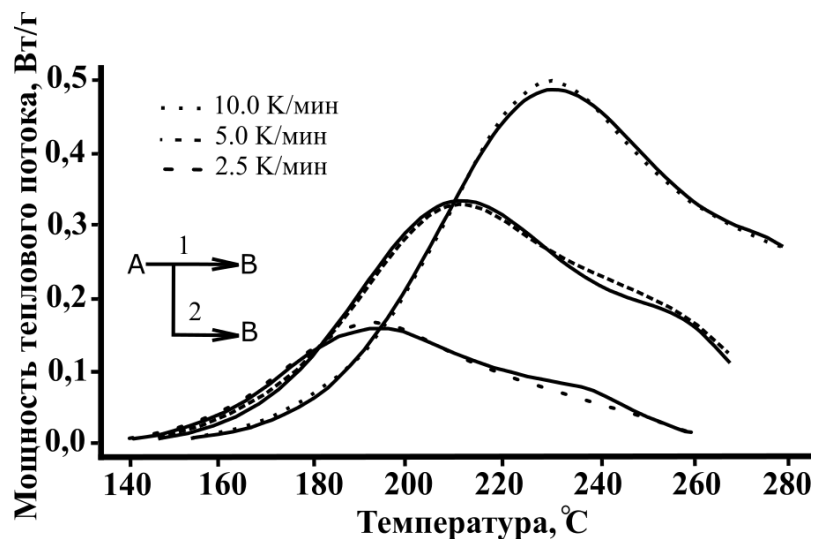


Рис. 1.5. Результаты ДСК: экспериментальные (точки) и теоретические (сплошная линия), полученные при отверждении связующего на основе смол ЭХД, при скоростях нагрева 2,5, 5 и 10 град/мин [38]

Интенсивность тепловыделения (см. рис. 1.4, 1.5) зависит не только от кинетики процесса нагрева, но и от геометрических размеров композитных конструкций, т.к. они оказывают влияние на кинетику отвода тепла из

внутренних слоев ПКМ.

1.4. Методы моделирования процессов теплопереноса в процессе отверждения полимерных композиционных материалов

Теоретические основы оценки теплопроводности конструкций из ПКМ представлены в работах Резника С.В., Просунцова П.В. [44, 57-60, 125, 131, 132], Новикова И. И. [49], Дмитриева О.С. [17, 18, 96], Кепмана А.В.[29], Страхова В.Л. [28, 35], Хаскова М.А. [25, 43, 70-74] и др. [7, 10, 11, 30, 33, 52, 104, 136].

Разработке математических модели, для расчета температурных полей при отверждении, посвящены труды ученых МГТУ им. Н.Э. Баумана [6, 45, 46, 53-55, 68], ТГТУ [15-21], ВИАМ [5, 23- 25, 40, 42, 70-74] и ЦНИИСМ [28, 29, 35], и др. [12, 61, 107, 111, 114, 117, 119]. Ими предложены методы моделирования, основанные на решении нестационарного уравнения теплопроводности с внутренними источниками тепла (1.11) с учетом зависимости изменения теплофизических свойств ПКМ. Для моделирования процесса отверждения было использовано уравнение теплопроводности (1.11) с внутренним источником тепла[112]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho_r v_r H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (1.11)$$

где ρ – плотность используемого полимерного композиционного материала, кг/м³; C_p – удельная теплоемкость ПКМ, Дж/(кг·К); T – абсолютная температура образца, К; k_{xx} , k_{yy} , k_{zz} – теплопроводности анизотропного материала, Вт/(м·К); ρ_r – плотность связующих, кг/м³; v_r –объемное содержание связующих, %; H_r – общее количество теплы, выделяемой в процессе отверждения, Дж/кг; α – степень отверждения, %.

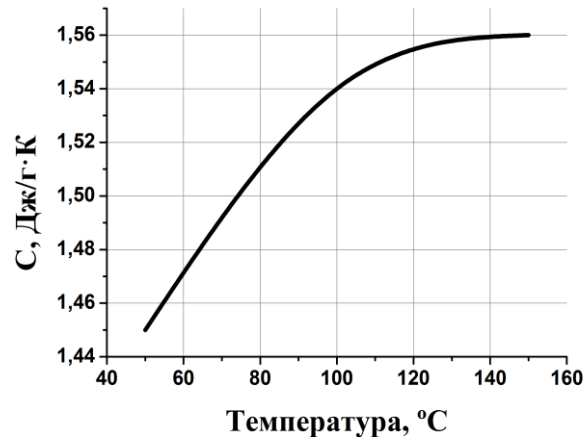
При использовании уравнения (1.11), авторами работ [39] решалась задача моделирования температурных полей, которая рассматривалась как одномерная за счет низкого контактного термического сопротивления отверждаемого материала и используемого оборудования. Для проведения расчетов

использованы результаты экспериментальных исследований (рис. 1.6).

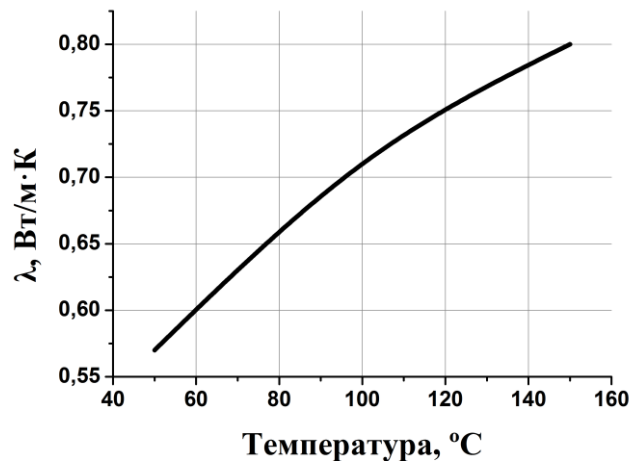
Уравнение (1.11) позволяет учесть влияние количества выделяемого тепла на процесс отверждения. Авторы работ [20, 24, 36, 55] называют фактор тепловыделения – внутренним источником тепла, учет которого существенным образом повышает точность тепловых расчетов. Например, автор работ [55] провел расчеты тепловых полей рефлектора зеркальной космической антенны без и с учетом тепловыделения (рис. 1.7).

При всей внешней схожести рис. 1.7 (а, б) они отличаются значениями температур, на что указывает цветовая шкала. Таким образом, разработаны и получили широкое распространение методики оценки тепловых полей композитных конструкций непосредственно в процессе их отверждения, что позволило авторам оптимизировать технологические режимы.

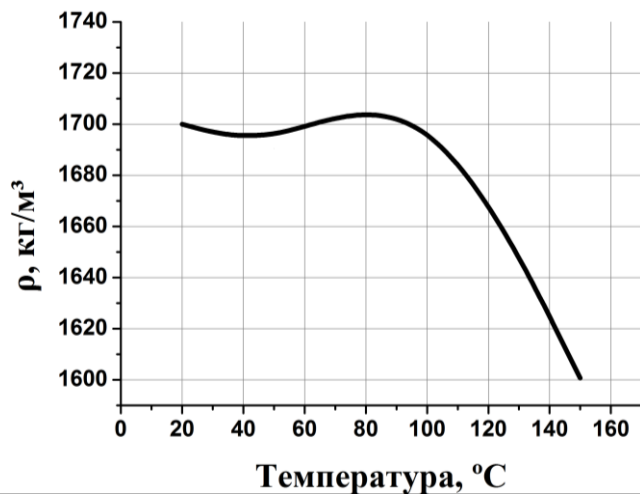
Армирующие материалы оказывают существенное влияние на процессы отверждения связующих, в том числе эпоксидных. Это связано с изменениями состава связующего, за счет избирательной сорбции, в результате взаимодействий между функциональными группами наполнителя и связующего. Армирующий наполнитель также оказывает существенное влияние на теплофизические свойства ПКМ, что необходимо учитывать при разработке технологических процессов отверждения.



а)

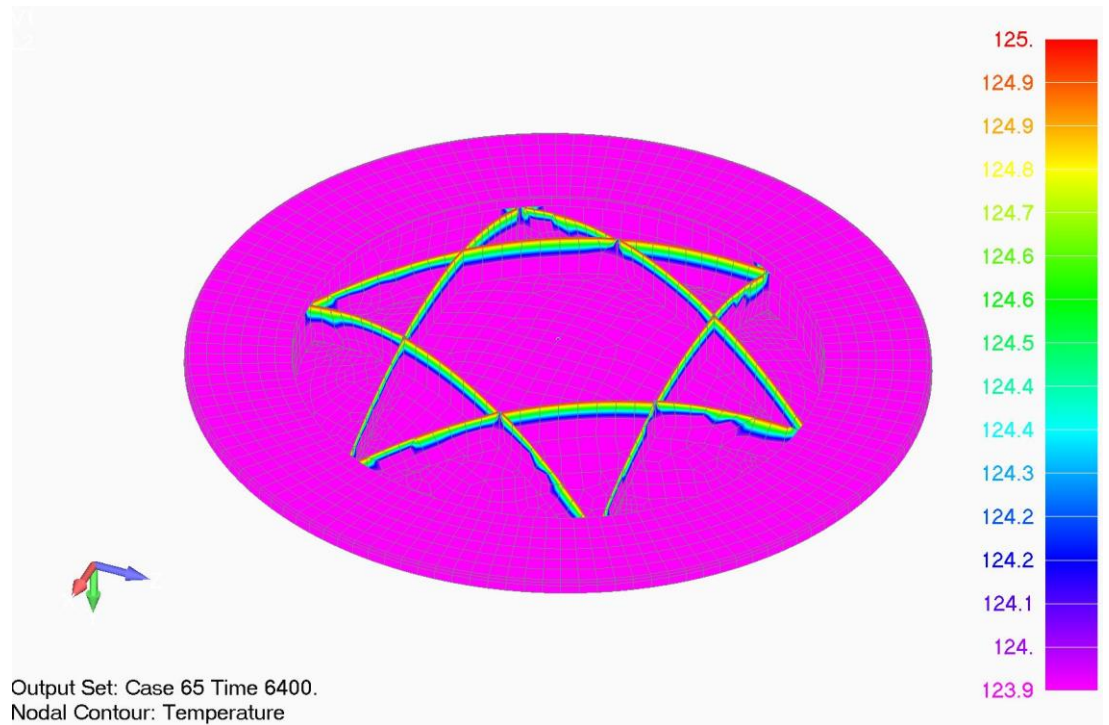


б)

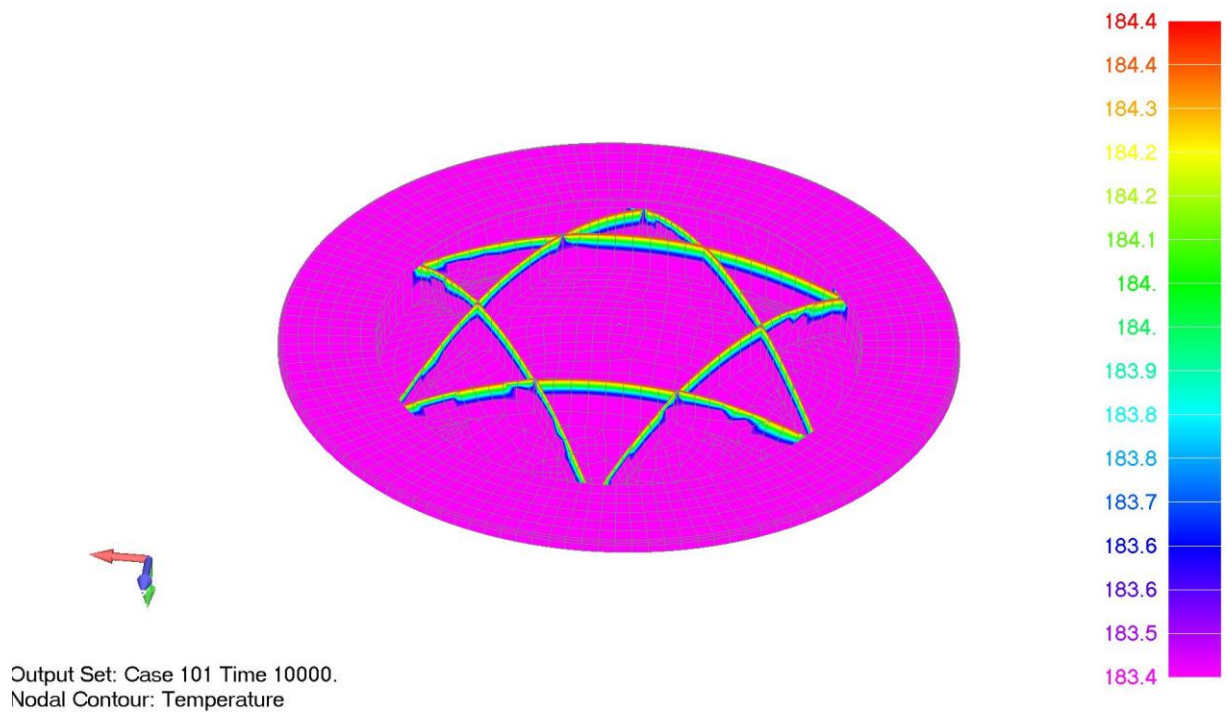


в)

Рис. 1.6. Зависимость теплоемкости (а), теплопроводности (б) и плотности (в) препрега углепластика от температуры [39]



а)



б)

Рис. 1.7. Распределение температурных полей на поверхности рефлектора без учета (а) тепловыделения (на 6400 сек прогрева) и с учетом (б) (на 11000 сек прогрева) [55]

1.5. Методы оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов

Известно [50, 85, 86, 116, 126, 130, 135], что качество изделий из композитов на основе ПКМ окончательно формируется в процессе их отверждения. Выбор оптимальной технологии температурно-временного режима отверждения представляется важным, особенно при разработке технологии формования крупногабаритных изделий сложной геометрической формы.

При разработке технологии отверждения изделий из ПКМ учитывают следующие факторы [43, 50, 89-92, 130, 141]:

- равномерность температурного поля изделий в процессе отверждения, которая влияет на характеристики усадки и остаточных напряжений, что особенно актуально для тонкостенных деталей;
- время процесса отверждения, так как в силу его высокой энергоемкости оно оказывает существенно влияние на себестоимость.

Теоретические основы взаимодействий связующих с армирующими материалами, происходящие в процессе отверждения ПКМ, представлены в работах Дмитриева О.С. [15-22] его учеников (рис. 1.8, 1.9). Ими показано, что определяющее влияние на теплофизические свойства оказывают геометрические размеры [15]. При малых толщинах (до 5 мм) допустимо использовать для отверждения деталей из органо-, стекло- и углепластиков один технологический режим, однако при больших толщинах требуются их корректировки. Аналогичные результаты приведены в работах [39, 55] (рис. 1.10, 1.11).

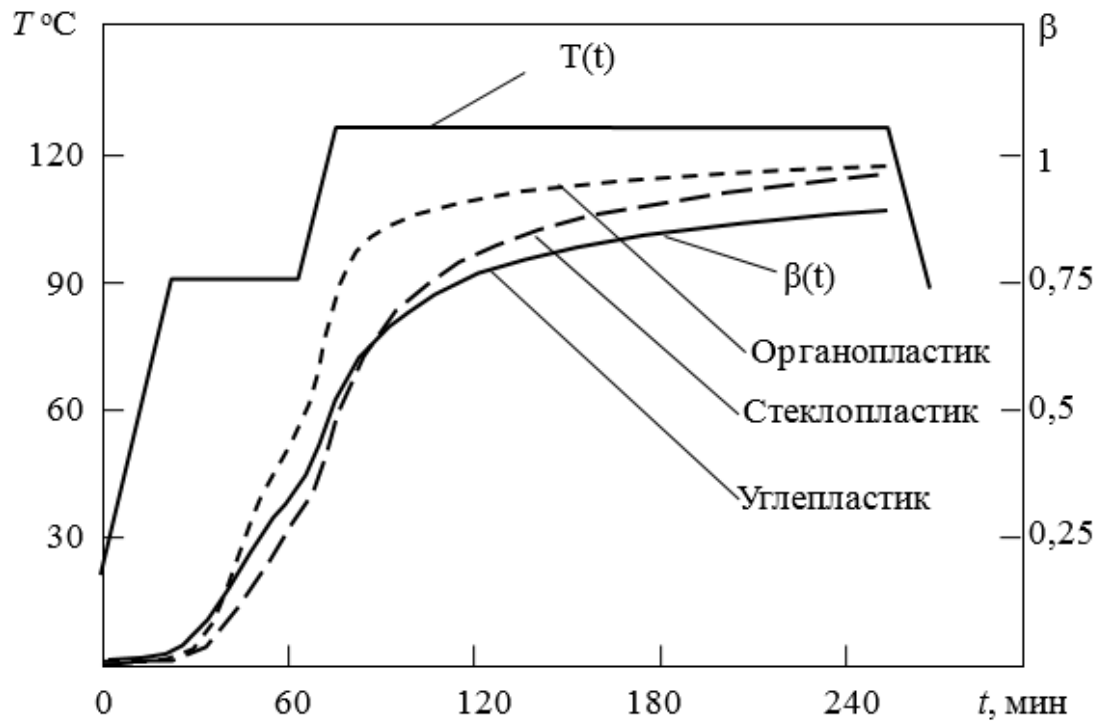


Рис. 1.8. Кинетика отверждения трех типов ПКМ толщиной 2 мм по регламентному режиму [15]

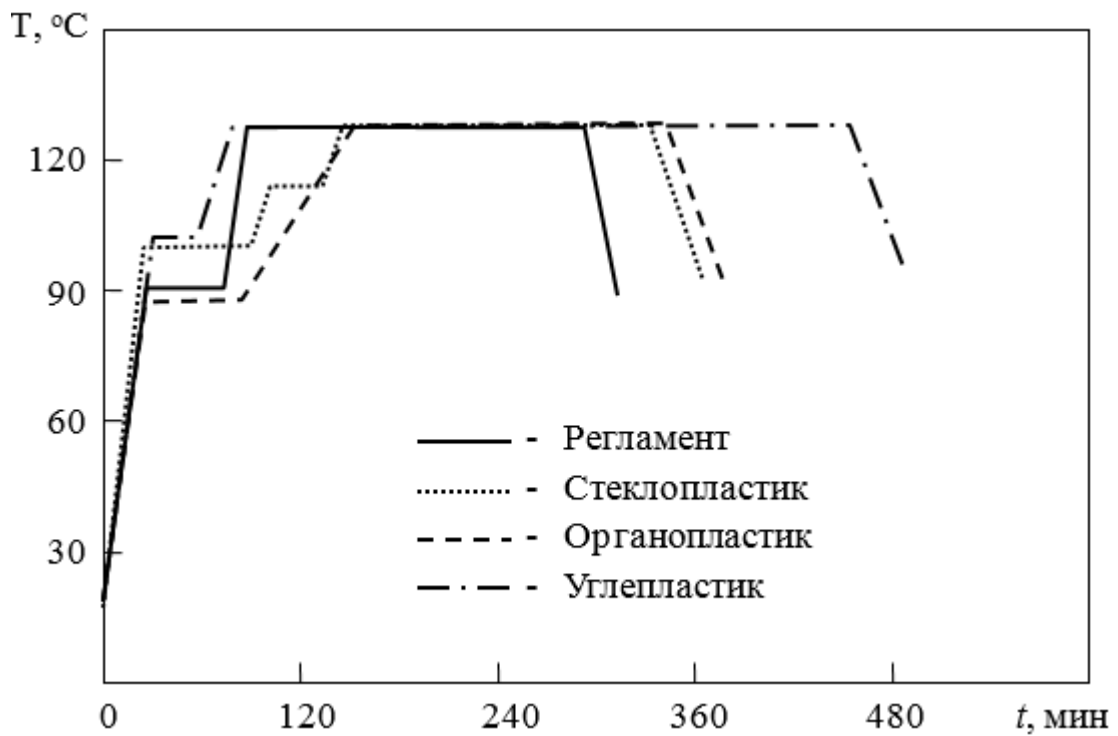


Рис. 1.9. Оптимальные режимы отверждения плоских изделий из ПКМ толщиной 10 мм [15]

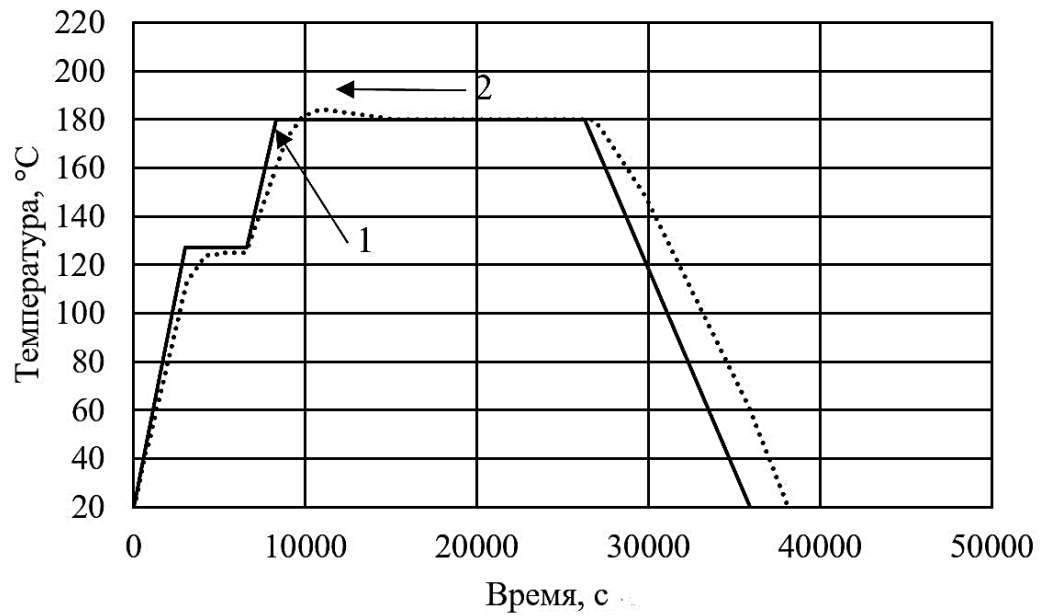


Рис. 1.10. Заданный (1) и фактический (2) режимы отверждения (с учетом тепловыделения) верхней поверхности рефлектора [55]

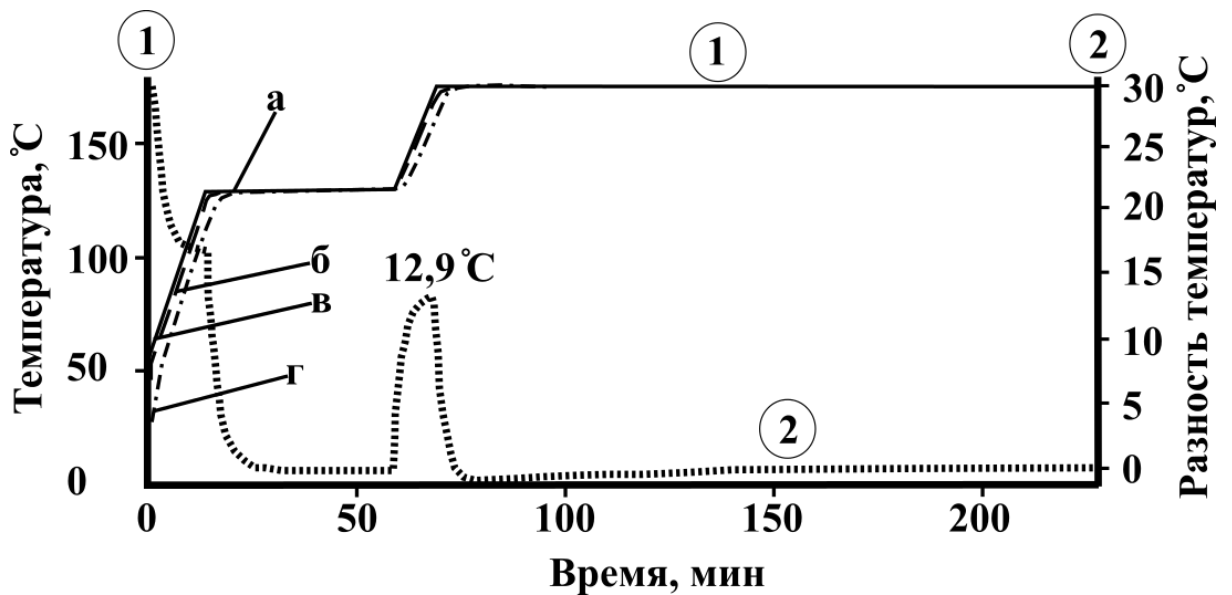


Рис. 1.11. Результаты моделирования температурных полей при отверждении многослойного пакета углепластика толщиной 20 мм (пояснения в тексте). [39]

На рис. 1.11 приведены значения температуры на поверхности плиты пресса (а), температура на внешней поверхности плиты ПКМ (б), на $\frac{1}{4}$ толщины от поверхности плиты (в), на $\frac{1}{2}$ толщины от поверхности плиты (г). Зависимость представляет собой разность между значениями температур на поверхности плиты ПКМ и в срединном слое. Таким образом, авторы работ [15, 39, 55] доказали, что созданная ими математическая модель адекватна физической модели и позволяет описать значения температурных полей непосредственно в процессе отверждения.

Разработанные математические модели позволили авторам работ [16, 35, 46, 107, 110-112, 142, 143] оптимизировать температурно-временные режимы отверждения многослойных ПКМ, что привело к получению максимальных физико-механических характеристик.

Авторы работ [16] показали, что ПКМ обладают большой тепловой инертностью, что связано не только с влиянием количества теплоты, выделяемой в результате химической реакции отверждения, но и с влиянием их геометрических размеров, в первую очередь, толщины.

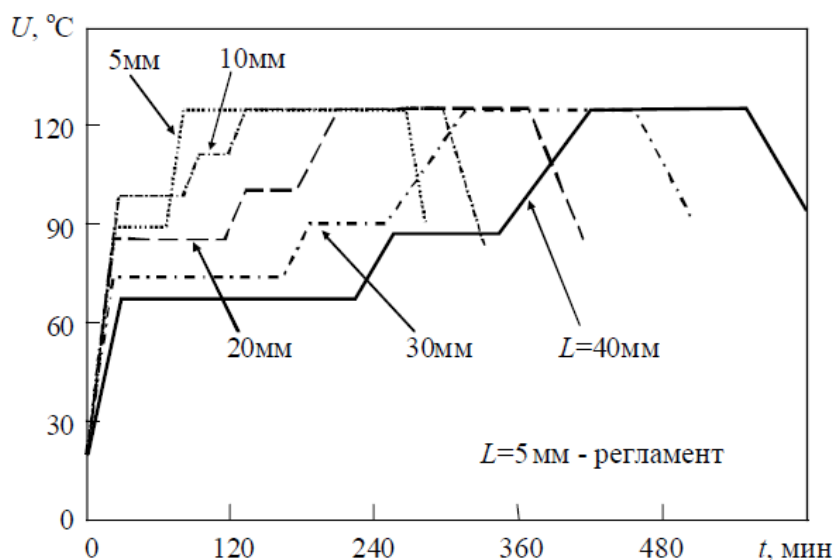


Рис. 1.12. Оптимальные режимы отверждения изделий из стеклопластика [16]

На рис. 1.13 показан стандартный алгоритм определения режимов отверждения. Его использование позволяло не только оценить кинетику процесса

пропитки с учетом тепловыделения, но и оптимизировать режимы нагрева в зависимости от теплофизических свойств армирующих материалов.

Структура проектирования конструкторско-технологических решений показана на рис. 1.14, которая широко используется в настоящее время при изготовлении композитных конструкций [71, 92, 94].

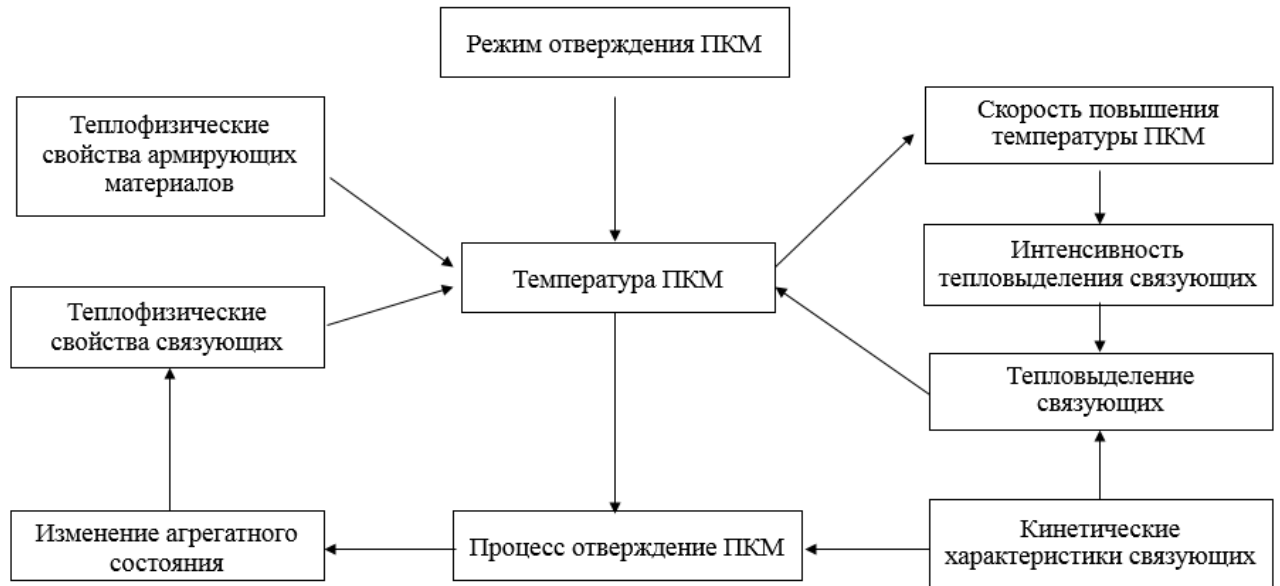


Рис. 1.13. Алгоритм определения режимов отверждения

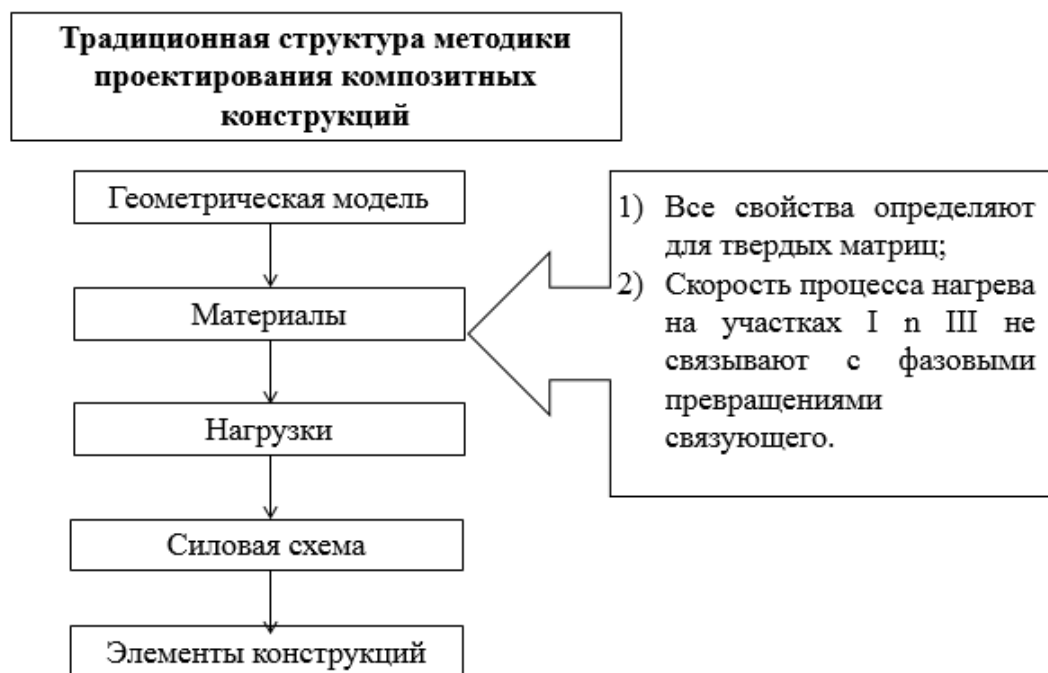


Рис. 1.14. Структура проектирования конструкторско-технологических решений

Таким образом, анализ технической литературы показал, что для повышения качества композитов необходимо оптимизировать технологические режимы их отверждения. Для деталей малых толщин было установлено, что разность в градиентах тепловых полей относительно невелика и она оказывает незначительное влияние на их качество, тогда как при увеличении толщины изделий из ПКМ требуется регулировать скорости нагрева и увеличивать продолжительность выдержки на этапе гелеобразования.

1.6. Методики решения многокритериальных задач при принятии технологических решений

Теория принятия решений относится к относительно новому научному направлению, широкое распространение которое получила в конце XX века, когда были разработаны научно-методические базы автоматизированной поддержки решений производственных задач. Научные основы теории принятия технологических решений разработаны в работах Султан-Заде Н.М.[66], Хачатурова Р.В.[75], Титова В.Г.[69], Полукеева А.В.[51] и др. [8, 32, 101, 103, 134, 138]. Во многом благодаря их трудам, были понятийно определены многие важнейшие термины, в том числе и «Технологическое решение», «качество технологического решения» и др.

Авторы работы [66] сформулировали основные особенности принятия технологических решений:

- преобладание описательных форм представления знаний;
- взаимное влияние различных факторов и большая размерность технологических задач и др.

Методы многокритериальной оптимизации изложены в работах [101, 103, 123, 134, 137, 138]. Теория многокритериальной оптимизации является основным методом поддержки принятия решений.

Среди большого разнообразия методов оптимизации, наибольшее распространение получили следующие методы (рис. 1.15): идеальной точки,

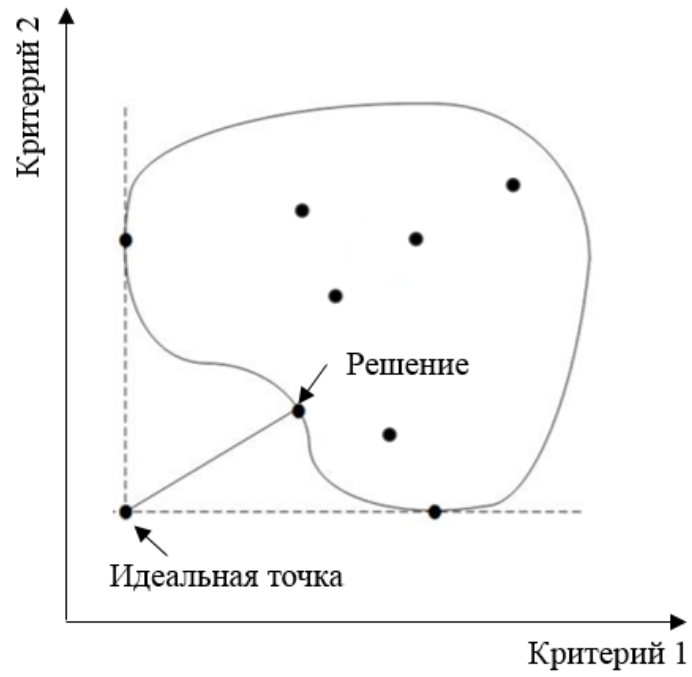
линейной свертки, главного критерия, уступок и др. Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки [88, 103].

В основу метода идеальной точки положен расчёт расстояния в многомерном пространстве критериев между точкой, соответствующей идеальной альтернативе, и точкой, соответствующей рассматриваемой альтернативе. Наиболее приемлемой считается альтернатива, у которой расстояние от "идеальной точки" минимально [51, 88]

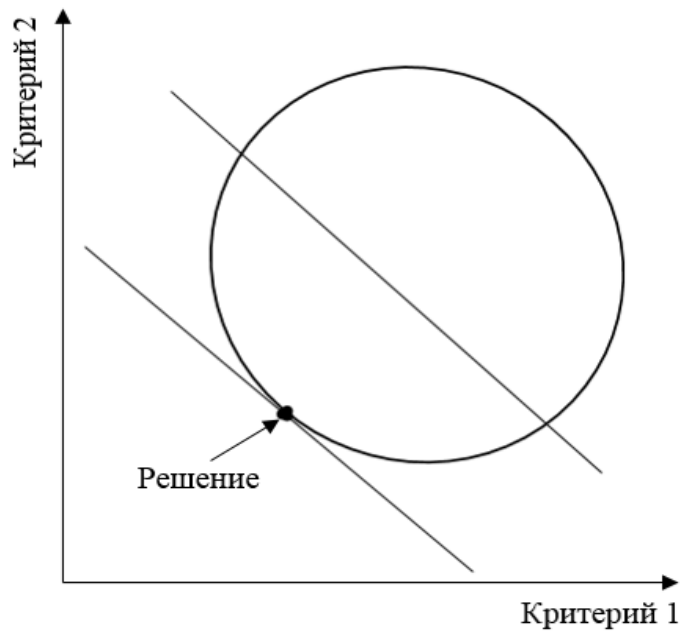
$$R_{Ai} = \min \sqrt{\sum_{j=1}^N (x_{id,j} - x_{ij})^2} \quad (1.12)$$

где R_{Ai} – расстояние точки i -ой альтернативы от идеальной точки; N – количество критериев; $x_{id,j}$ – значение по j -му критерию для идеального варианта; x_{ij} – значение по j -му критерию для i -ой альтернативы.

Несмотря на большое количество работ, связанных с разработкой математических моделей для сложных систем, к которым относятся и технологические процессы, в технической литературе отсутствуют обоснованные рекомендации, связанные с выбором критериев и параметров оптимизации для технологических процессов формования изделий из ПКМ.



а)



б)

Рис. 1.15. Методы оптимизации: а) идеальной точки; б) линейной свертки

[51, 138]

1.7. Выводы по 1 главе

Проведенный анализ литературы позволяет сделать следующие выводы:

1. Эпоксидные связующие относятся к широко распространенным материалам, которые широко применяются в авиастроении, ракетно-космическом производстве, машиностроении и многих др. отраслях.

2. В качестве волокнистых армирующих материалов, при производстве композитных конструкций, широкое распространение получили стеклянные и углеродные ткани (волокна), что связано с их высокими механическими характеристиками и малой плотностью, что обеспечивает их весовую эффективность.

3. Для повышения качества деталей из ПКМ используют многоступенчатые режимы нагрева, оптимизацию которых проводят с учетом теплофизических характеристик армирующих материалов и толщины формируемых деталей. В технической литературе приведены многочисленные примеры оценки температурных полей композитных конструкций в процессе их изготовления, однако только в ограниченном количестве работ учитывают внутренний источник тепловыделения.

4. Существующие методы оценки кинетики процесса отверждения, позволяют определить значения констант химической реакции отверждения, однако требуют своей доработки, поскольку не учитывают изменение фазового состояния связующего в процессе его отверждения, т.е. его переход из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое. Разработка методики моделирования процессов отверждения с учетом агрегатного состояния связующего позволила бы существенно сократить время на оптимизацию технологических режимов.

Таким образом, актуальность представленной работы заключается в разработке эффективных методов повышения качества конструкций из ПКМ, при снижении их себестоимости.

ГЛАВА 2. ОЦЕНКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

2.1. Оценка температуры и времени гелеобразования

Значения температур и времени гелеобразования определяли с помощью динамомеханического анализатора марки DMA 242 E Artemis (рис. 2.1, а) [87]. В качестве объекта исследований на этом этапе работы использовали состав: эпокси-диановая смола ЭД-20 и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА). Выбор объекта исследования обусловлен не только его широким распространением [4, 13, 65, 86, 100, 105], но и тем, что на этот материал имеется большая база данных по значениям величин остаточных напряжений и усадки [1, 2].

Приготовленный состав эпоксидного связующего помещали в специальную емкость (рис. 2.1, б), диаметром 19 мм, высотой 15 мм, которая далее устанавливалась на оснастку. В емкость со связующим помещали шар, диаметром 8 мм с жестким фиксатором (рис. 2.1, в). Глубина погружения шара в связующее составляла не менее $1/3$ его диаметра. Далее оснастка устанавливалась в нагревательное устройство, в котором, в процессе проведения испытаний, шар совершал возвратно-поступательные движения с заданной амплитудой и частотой.

Используемый прибор DMA 242 E Artemis позволял регулировать значение частоты в диапазоне от 100 до 0,01 Гц. В настоящей работе все испытания проводили при частоте 1 Гц и амплитуде 20 мкм, что соответствовало скорости 200 мкм/с. Величина прикладываемой нагрузки составила 12 Н, амплитуда 20 мкм. Скорость подъема температур варьировалась в диапазоне 1-7 К/мин. Интерфейс программы, где задавались режимы испытаний, показан на рис. 2.2.

Полученные результаты исследований показаны на рис. 2.3 и приведены в табл. 2.1. За температуру гелеобразования принимали значения температур, при которых достигались максимальные значения тангенса угла механических

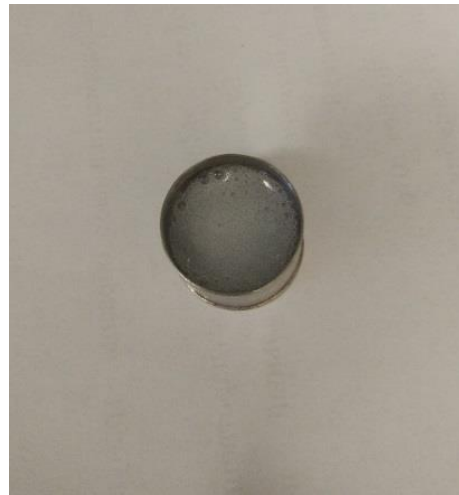
потерь $\text{tg}\delta$ (см. рис.2.3).

Далее в работе использовался другой состав эпоксидного связующего на основе смолы ЭД-20 и отвердителя – ИМТГФА. В отличии от состава с отвердителем ТЭТА, для которого выбранный режим испытаний был условным, поскольку данный материал полностью отверждался при комнатной температуре и необходимости в его нагреве не было, состав с отвердителем ИМТГФА отверждался при температуре $+180^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч.

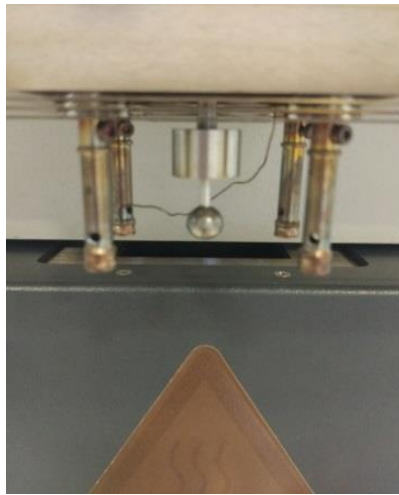
Полученные результаты, полученные при анализе двух типов связующих показали, что они близки между собой, т.к. имеют общие закономерности. При повышении скорости нагрева, температура гелеобразования эпоксидного полимера увеличивается, а время начала гелеобразования, наоборот, уменьшается.



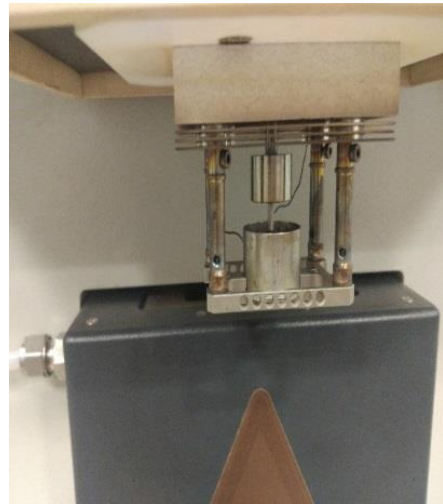
а)



б)



в)



г)

Рис. 2.1. Фото прибора DMA 242 E Artemis (а), связующего (б) и оснастки до (в), в процессе (г) завершения испытаний

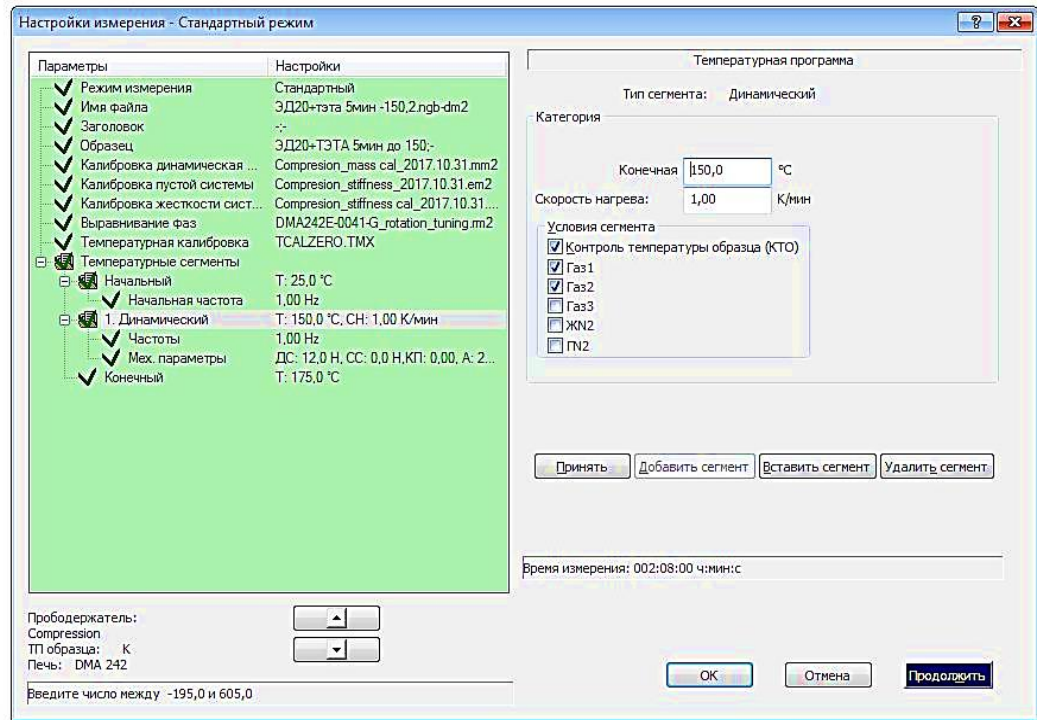


Рис. 2.2. Интерфейс программы Proteus® Software для прибора DMA 242 E Artemis

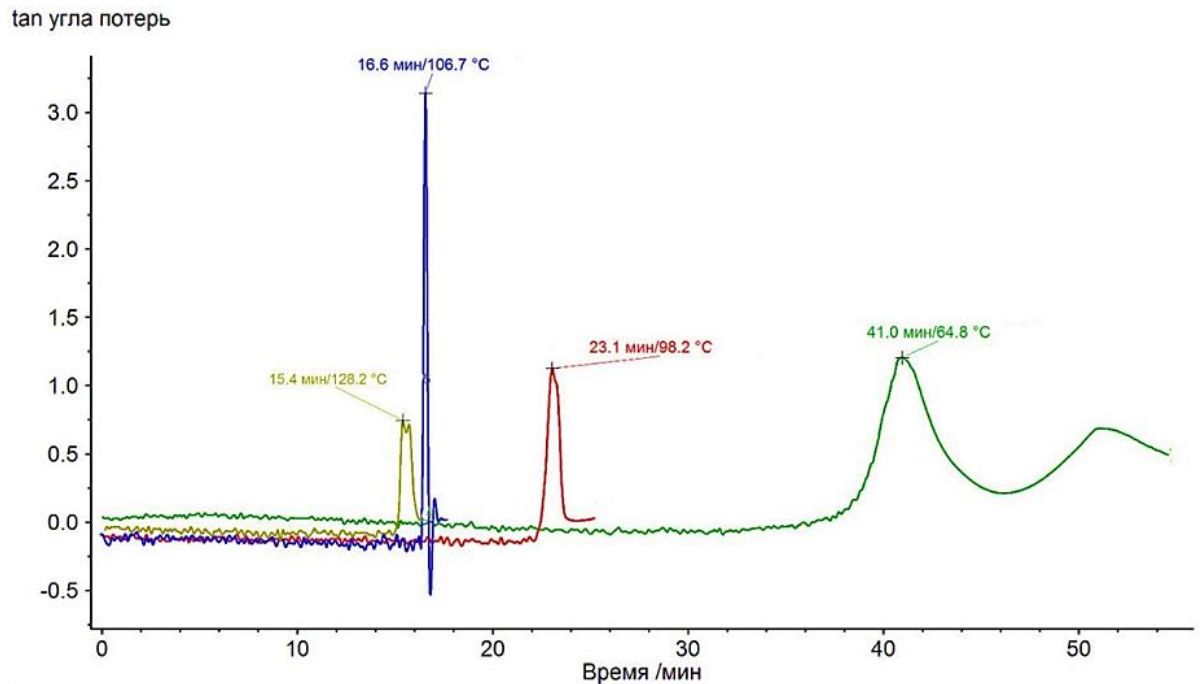


Рис. 2.3. Зависимости тангенса угла механических потерь от времени при разной скорости нагрева: 1К/мин, 3К/мин, 5К/мин, 7К/мин

Таблица 2.1. – Значения температур и времени гелеобразования

№ п/п	Скорость нагрева, К/мин	Температура гелеобразования, °С	Время начала гелеобразования, мин
Эпоксидное связующее с отвердителем ТЭТА			
1	1	65	41
2	3	98	23
3	5	107	17
4	7	128	15
Эпоксидное связующее с отвердителем ИМТГФА			
5	0,5	111	172
6	1	124	99
7	2	138	57
8	3	146	40
9	5	158	27

Полученные значения температуры и времени гелеобразования будут использованы в дальнейшей работе, при оптимизации технологических режимов отверждения.

2.2. Определение кинетических характеристик процесса отверждения эпоксидных связующих

С использованием моделей (1.1-1.10), для связующего с отвердителем ТЭТА, оценивали кинетику процесса отверждения. Для определения количества выделяемой теплоты использовался ДСК модели DSC 204 F1 Phoenix [76, 77, 79]. Для сокращения продолжительности экспериментальных исследований, нагрев проводили только при двух скоростях: 5 К/мин и 10 К/мин (рис. 2.4, табл. 2.2).

Аналогичным образом исследовали связующее на основе ИМТГФА. На основании полученных результатов была построена зависимость (рис. 2.5) степени отверждения от температуры.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

скорость отверждения изменяется нелинейно; скорость отверждения зависит от кинетики процесса нагрева.

Для определения значений энергии активации, уравнение (1.9) принимает вид:

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (2.1)$$

Значение энергии активации определяем графически, как tg угла наклона в координатах $\ln(\beta/T_p^2)$ и $1/T_p$ (рис.2.6).

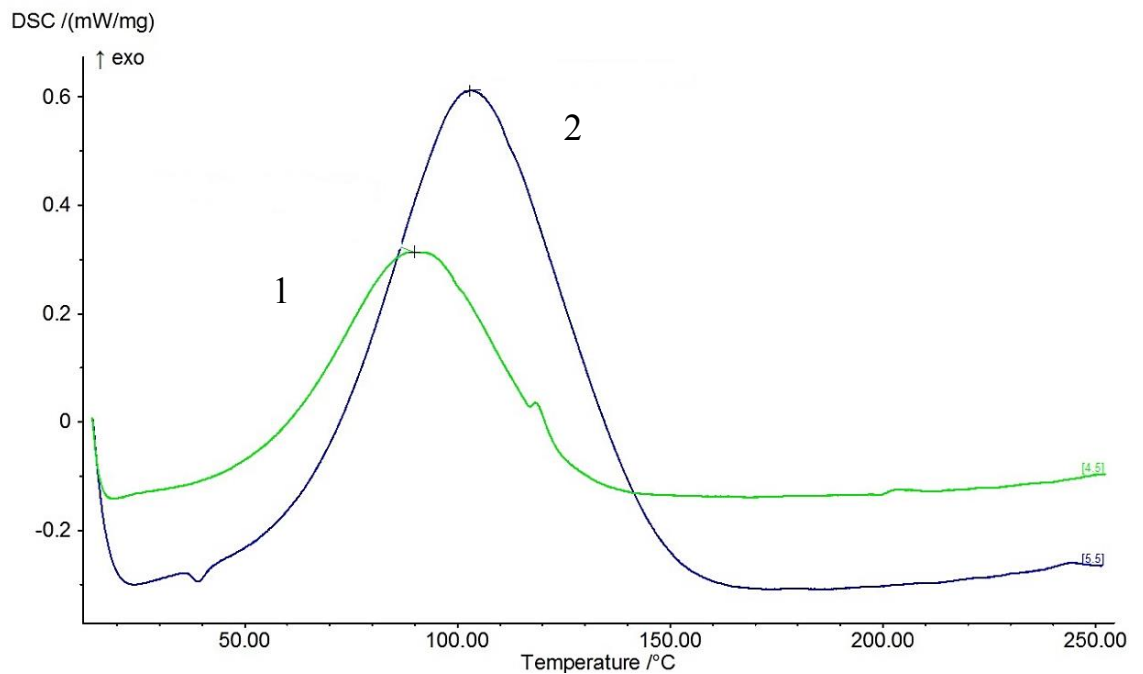


Рис. 2.4. Кривая ДСК при скорости нагрева 5 К/мин(1), 10 К/мин(2)

Таблица 2.2. – Результаты ДСК

Скорость нагрева, К/мин	Значения температур при максимальной скорости тепловыделения, Тр, °С	Количество выделяемого тепла, Дж/г
Эпоксидное связующее с отвердителем ТЭТА		
5	90,0	253,8
10	102,9	281,1
Эпоксидное связующее с отвердителем ИМТГФА		
1	146,5	278,2
2	161,2	291,0
3	170,0	302,5
5	183,4	320,7

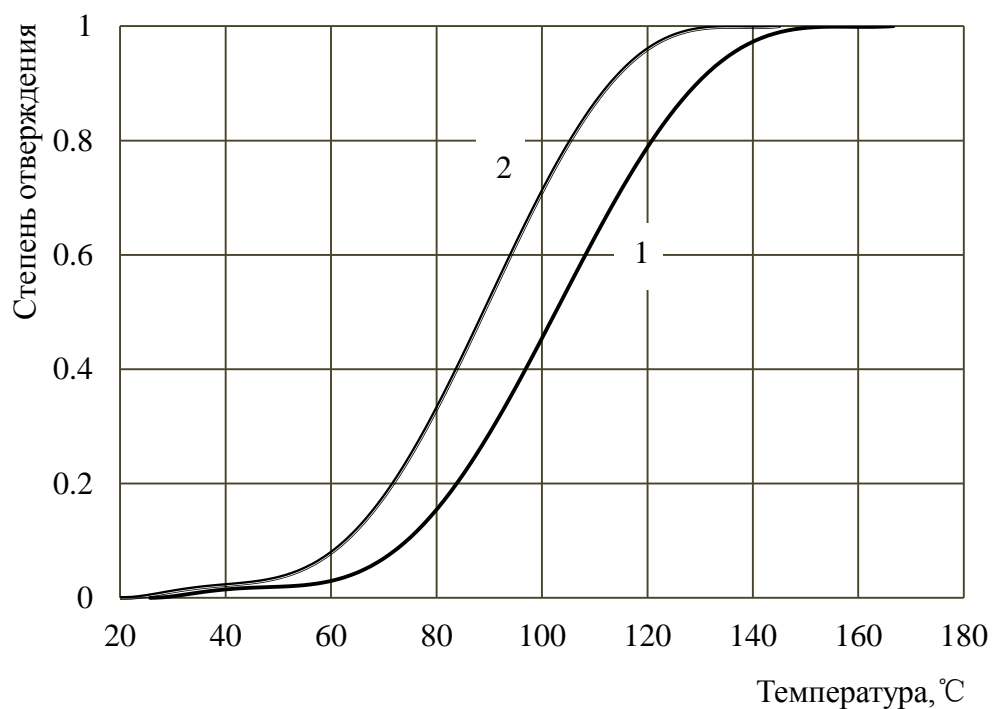


Рис. 2.5. Зависимость степени отверждения от температуры для скорости нагрева 5 К/мин(1), 10 К/мин(2)

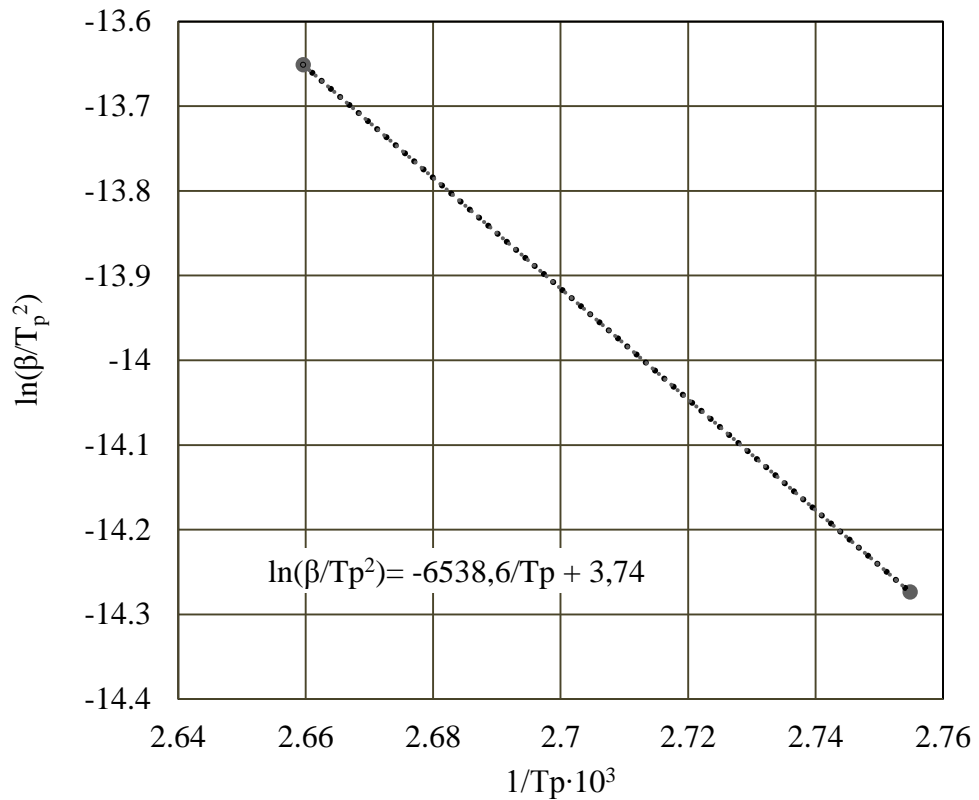


Рис. 2.6. Графическое решение уравнения (2.1)

На основании полученных результатов находим и величину предэкспоненциального множителя A :

$$A = \frac{\beta \cdot E \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right)}{RT_p^2} \quad (2.2)$$

Значения m и n определяется по уравнению 1.7. Полученные значения коэффициентов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. – Кинетические параметры используемых связующих

Эпоксидное связующее с отвердителем ТЭТА	
Энергия активации, Дж/мол	54361
Предэкспоненциальный множитель A, сек ⁻¹	$2,749 \cdot 10^5$
Порядок реакции m	0,20
Порядок реакции n	1,35
Эпоксидное связующее с отвердителем ИМТГФА	
Энергия активации, Дж/мол	61844
Предэкспоненциальный множитель A, сек ⁻¹	$3,6 \cdot 10^4$
Порядок реакции m	0,12
Порядок реакции n	0,62

Полученные кинетические параметры будут использованы в дальнейшей работе, при моделировании процесса отверждения.

2.3. Определение теплоемкости эпоксидных связующих в процессе их отверждения

Основными теплофизическими свойствами материалов являются коэффициенты теплопроводности и теплоемкости.

Для оценки теплоемкости использовался метод ДСК [3, 30, 37, 77], который является простым и точным и позволяет оценить его значения на протяжении всего времени отверждения (табл. 2.4). В качестве связующего использовался состав на основе смолы ЭД-20 и отвердителя ТЭТА. Измерения проводили через каждые 30 мин после смешения исходных компонентов.

Таблица 2.4. – Теплоемкость эпоксидного связующего

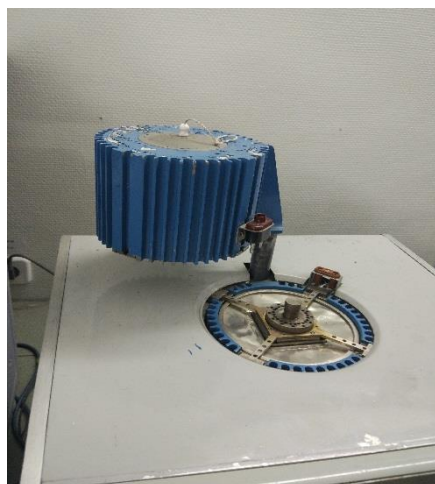
Степень отверждения, %	Теплоемкость, Дж/(кг·К)
0	1973
5	1973
15	1921
28	1820
75	1406
87	1338
100	1300

Анализ полученных результатов показывает, что в процессе отверждения (т.е. при изменении степени конверсии) происходит снижение теплоемкости. Для исследованного образца величина теплоемкости при изменении степени конверсии с 0 до 87% составила 32,2%.

Для оценки теплоемкости также использовался стандартный метод испытаний, это испытания по ГОСТ 23630.1-79[77, 84]. Для проведения этих исследований использовался прибор ИТ-С-400 (рис. 2.7), состоящий из микровольтнаноамперметра Ф136(рис. 2.7, а) и измерительного блока ПУ2. 999.068 (рис. 2.7, в), основой которого является калориметр и блока управления ПУ2. 087.089. Прибор позволяет определить удельную теплоемкость в интервале температур от - 100 до + 400 °С, однако предназначен только для материалов, находящихся в твердом состоянии и поэтому для этих испытаний была изготовлена партия образцов с разной степенью отверждения.



а)



б)



в)

Рис. 2.7. Фото оборудования в процессе проведения испытаний: а). микровольтнаноамперметр Ф136; б). образец эпоксидного полимера; в). блок управления

Сущность данного метода состоит в измерении теплового потока, поглощаемого исследуемым образцом в процессе его нагрева, для которого используют термометр с известной эффективной тепловой проводимостью.

Исследуемый образец эпоксидного материала помещают в ампулу, которая закрывается крышкой. Тепловой поток, проходящий через среднее сечение термометра, идет на разогрев образца и ампулы и определяется по формуле:

$$Q_T = Q_0 + Q_a \quad (2.3)$$

где Q_0 -тепловой поток, идущий на разогрев образца испытуемого, Вт; Q_T - тепловой поток, идущий на разогрев ампулы, Вт.

Тепловой поток, идущий на разогрев исследуемого образца находим из (2.4)

$$Q_0 = cm_0b \quad (2.4)$$

где c – удельная теплоемкость образца, Дж/(кг·К); m_0 – масса образца; b – скорость разогрева, К/с.

Тепловой поток, идущий на разогрев ампулы, определяется по формуле:

$$Q_a = c_a b \quad (2.5)$$

где c_a – полная теплоемкость ампулы, Дж/(кг·К).

О величине теплового потока, проходящего через тепломер, судят по величине перепада температуры на тепломере U_T , и тепловой проводимости тепломера K_T

$$Q_T = K_T U_T \quad (2.6)$$

Параметр $K_T=K_T(T)$, является постоянной прибора и зависит только от температурного уровня.

Расчетная формула теплоемкости имеет вид:

$$c = \frac{1}{m_0} \left(\frac{K_T U_T}{b} - c_a \right) \quad (2.7)$$

где c – удельная теплоемкость образца, Дж/(кг·К).

При малых перепадах температуры на тепломере можно перейти к измерению времени запаздывания температуры на тепломере, учитывая что

$$\tau_T = \frac{U_T}{b} \quad (2.8)$$

С учетом (2.8) расчетная формула примет вид

$$c = \frac{K_T}{m_0} (\tau_T - \tau_T^0) \quad (2.9)$$

Где τ_T – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с ампулой и образцом, с; τ_T^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой (параметр τ_T^0 является постоянной величиной используемого оборудования).

Результаты испытаний приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. – Результаты определения теплоемкости в зависимости от степени отверждения

Температура, °С	Ср, Дж/(кг/К)		
	Степень конверсии, %		
	75	85	100
25	1291	1230	1226
50	1724	1553	1474
75	1879	1797	1652
100	1917	1477	695
125	1848	1419	624
150	1924	1725	1570
175	1903	1873	1900

Анализ полученных результатов показывает, что при повышении степени отверждения теплоемкости незначительно уменьшается, не более 5%, а при повышении температуры, величина теплоемкости увеличивается.

2.4. Определение теплопроводности эпоксидных материалов в процессе их отверждения

Для оценки теплопроводности использовался метод лазерной вспышки [77, 93, 144]. Исследования проводили на установке лазерной вспышки марки LFA457 MicroFlash® - NETZSCH. Особенностью проведения данных испытаний (по сравнению со стандартными) являлось использованием образца в жидком состоянии, что не позволяло выдержать требуемые размеры. Кроме того, используемый состав эпоксидного связующего является оптически прозрачным материалом для излучения лазера.

Для определения характеристик теплопроводности эпоксидных связующих в зависимости от их агрегатного состояния, в работе была использована специальная оснастка (рис. 2.8), основными элементами которой

являлись тигель и крышка, изготовленные из платинородиевого сплава ПР 10 с известными теплофизическими свойствами.

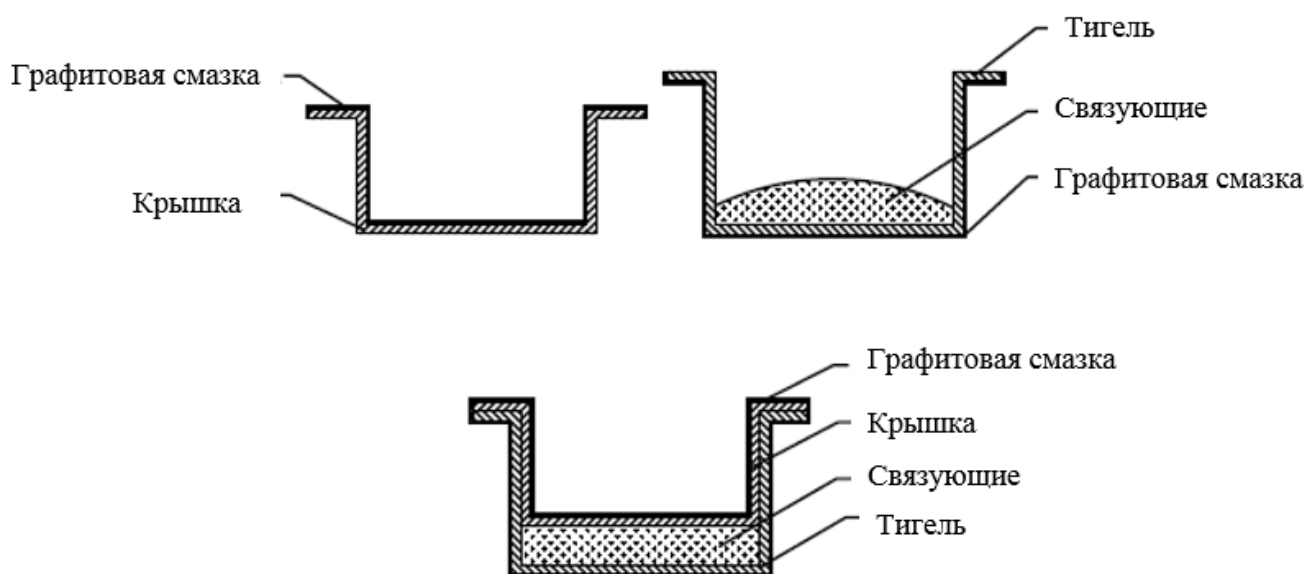


Рис. 2.8. Специальная оправка для определения теплопроводности

С помощью графитовой смазки (в аэрозоле) были окрашены в черный цвет внешние поверхности тигля и крышки, что позволило создать одинаковые оптические свойства. Исследуемое эпоксидное связующее помещалось в пространство между дном тигля и крышкой. Толщину слоя каждого образца контролировали при помощи микрометра. Для повышения точности измерений для каждого образца определяли толщину тигля и крышки с точностью до 0,001 мм.

Суть метода измерений состояла в следующем: одна сторона образца (в данном случае, нижняя) облучалась кратковременным импульсом лазера, после этого бесконтактным датчиком регистрируется зависимость изменения температуры на другой поверхности образца.

Температуру образца определяется на основании закона Фурье:

$$T(L, t) = \frac{Q}{\rho c_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} at\right) \right] \quad (2.10)$$

где Q – энергия лазерного импульса, действующая на единицу площади; L – толщина образца; t – время; ρ – плотность образца; c_p – удельная теплоёмкости

образца; a – коэффициент температуропроводности.

$$V(L, t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(n^2 \omega) \quad (2.11)$$

где $V(L, t)$ – отношение температуры образца в данный момент к максимальной температуре на поверхности образца, то есть, $V(L, t) = \frac{T(L, t)}{T_{\max}(L)}$; ω – коэффициент,

учитывающий зависимость температуропроводности от толщины образца и времени испытания $\omega = \frac{\pi^2 a t}{L^2}$.

При $V(L, t) = 0,5$ $\omega = 1,388$ из уравнения (2.11) находим коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{1,388 L^2}{\pi^2 t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.12)$$

где $t_{1/2}$ – время, необходимое для разогрева тыльной поверхности образца до половины от его максимальной температуры T_{\max} .

Методом лазерной вспышки определялась эффективная температуропроводность системы «тигель – эпоксидный олигомер - крышка». Измерения проводили через каждые 30 мин после смешения исходных компонентов. Погрешность оценки температуропроводности материала оценивалась на уровне 5 %.

С учетом (2.12), уравнение, для оценки коэффициента теплопроводности, имеет вид (2.13).

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T) \quad (2.13)$$

Полученные результаты показаны в табл. 2.6.

Таблица 2.6. – Теплопроводность эпоксидного связующего

Степень отверждения, %	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
0	0,08
5	0,08
15	0,14
28	0,19
75	0,22
87	0,25
100	0,27

Анализ полученных результатов показал, что при изменении степени конверсии, характеристики теплопроводности исследуемого состава эпоксидного связующего увеличиваются с 0,08 до 0,27 Вт/(м·К), т.е. более чем в 3 раза.

Для оценки точности полученных результатов, в работе использовался стандартный метод определения теплопроводности ГОСТ 23630.2-79[84], с использованием прибора ИТ -λ-400с вспомогательными оборудованием питания и регулирования (рис. 2.7а, в), которое ранее применяли для определения характеристик теплоемкости.

Первоначально находим значения поправок на контактное сопротивление R_k исследуемого образца эпоксидного полимера, отличающегося степенью отверждения.

$$P_k = \frac{S_m}{K_T} \cdot \frac{n_m}{n_{T2}} (1 + \sigma_{c.m}) - \frac{h_m}{\lambda_m} \quad (2.14)$$

Где S_m – площадь поперечного сечения меди, m^2 ; n_m – перепад температуры на меди, число делений шкалы гальванометра; n_{T2} – перепад температуры на тепломере, число делений шкалы гальванометра; $\sigma_{c.m}$ – поправка на теплоемкость

меди, $\sigma_{c.m} = \frac{c_m m_m}{2(c_m m_m + c_c m_c)}$, где c_m, c_c – соответственно удельная теплоемкость меди

и стержня, m_m, m_c – соответственно масса меди и стержня; h_m – высота меди, м; λ_m

– коэффициент теплопроводности меди, Вт/м·К.

Теплопроводность образца для каждой температуры вычисляли по формуле:

$$\lambda = \frac{h}{P_0}(1 - \sigma_b) \quad (2.15)$$

где h – высота образца; P_0 – тепловое сопротивление образца; σ_b – коэффициент, позволяющий делать поправки на величину теплового расширения образца: $\sigma_b = b \cdot t$ где b – справочное значение коэффициента линейного теплового расширения; t – температурный интервал испытания.

Тепловое сопротивление находим из уравнения (2.14)

$$P_0 = \frac{n_0 S}{n_T K_T}(1 + \sigma_c) - P_k \quad (2.16)$$

где P_k – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контактов, n_0 , n_T – перепады температуры на образце и на тепломер, соответственно, K_T – коэффициент пропорциональности, характеризующий эффективную тепловую проводимость рабочего слоя тепломера; σ_c – коэффициент, позволяющий делать поправки на теплоемкость образца.

Полученные результаты показаны в таблице 2.7.

Таблица 2.7. – Значения теплопроводности эпоксидных связующих в зависимости от степени отверждения

T, °C	λ , Вт/(м/К)		
	Степень конверсии, %		
	75	85	100
25	0,22	0,22	0,22
50	0,23	0,23	0,23
75	0,24	0,24	0,24
100	0,25	0,249	0,25
125	0,25	0,26	0,27
150	0,26	0,27	0,28
175	0,27	0,27	0,29

Анализ результатов, полученных при использовании двух методов (лазерной вспышки и на приборе ИТ-λ-400) показал, что они позволяют получить близкие значения теплопроводности. Минимальное значение погрешности (менее 1%) получено при степени конверсии, равной 75%. Величина теплопроводности исследуемого состава эпоксидного материала составляет 0,22 Вт/(м·К).

С увеличением степени конверсии с 75% до 100% при каждой температуре испытаний значения теплопроводности повышается. При значении температур, равных 100°C, 150°C и 175°C, она повышается на 1,6%, 2,7%; и 7,5% соответственно. Таким образом, с увеличением температуры имеет место повышение разности в теплопроводности при разной степени отверждения.

2.5. Выводы по 2 главе

1. Разработана методика оценки температуры и времени гелеобразования и установлено, что кинетика процесса нагрева оказывает существенное влияние на величины температуры и времени гелеобразования. При увеличении скорости нагрева имеет место уменьшение времени гелеобразования на 60%

2. Предложена методика и определены кинетические характеристики используемых связующих в процессе их отверждения.

3. Разработана методика и определены значения коэффициентов теплоемкости эпоксидного связующего в процессе его отверждения, установлено, что с увеличением степени конверсии в ряду 0%, 15%, 75% и 100% значения теплоемкости составляют 1973, 1921, 1406, 1300 Дж/(кг·К) соответственно.

4. Разработана методика и определены коэффициенты теплопроводности эпоксидного связующего в процессе его отверждения, установлено, что с увеличением степени конверсии в ряду 0%, 15%, 75%, и 100% значения теплопроводности составляют 0,08, 0,14, 0,22, 0,27Вт/(м·К) соответственно.

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

3.1. Разработка алгоритма определения режимов отверждения

Структура типовых технологических процессов отверждения показана на рис. 3.1, при изготовлении образцов используют одноступенчатый режим (рис. 3.1, а), при изготовлении деталей – двухступенчатый (рис. 3.1, б).

Для двухступенчатого режима нагрев проводят на участках 1 и 3 (см. рис. 3.1, б), причем скорость нагрева, как правило, в технической документации на данный состав связующего не указывается. Рассмотрим несколько скоростей нагрева: 0,5К/мин; 1К/мин, 2К/мин, 3К/мин; 5К/мин и их комбинацию. Для каждой скорости определим время, требующееся для достижения гелеобразного состояния (2-я стадия) и полного отверждения (4-я стадия).

Оптимизируемый параметр:

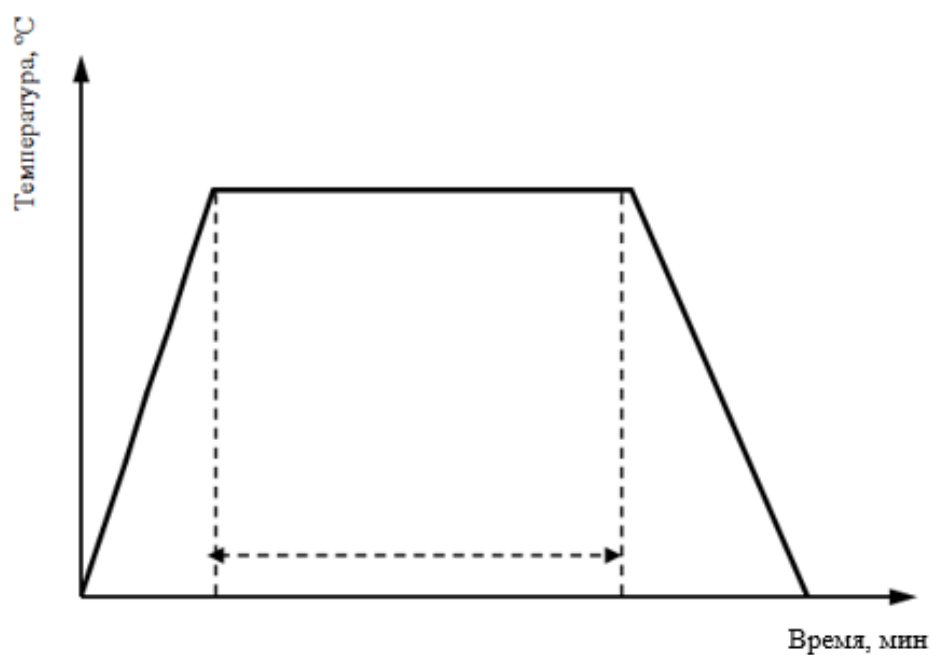
- скорость нагрева на участке 1-ом и 3-м участке (см. рис. 3.1, б)
- общая продолжительность процесса отверждения.

Критерии оптимизации:

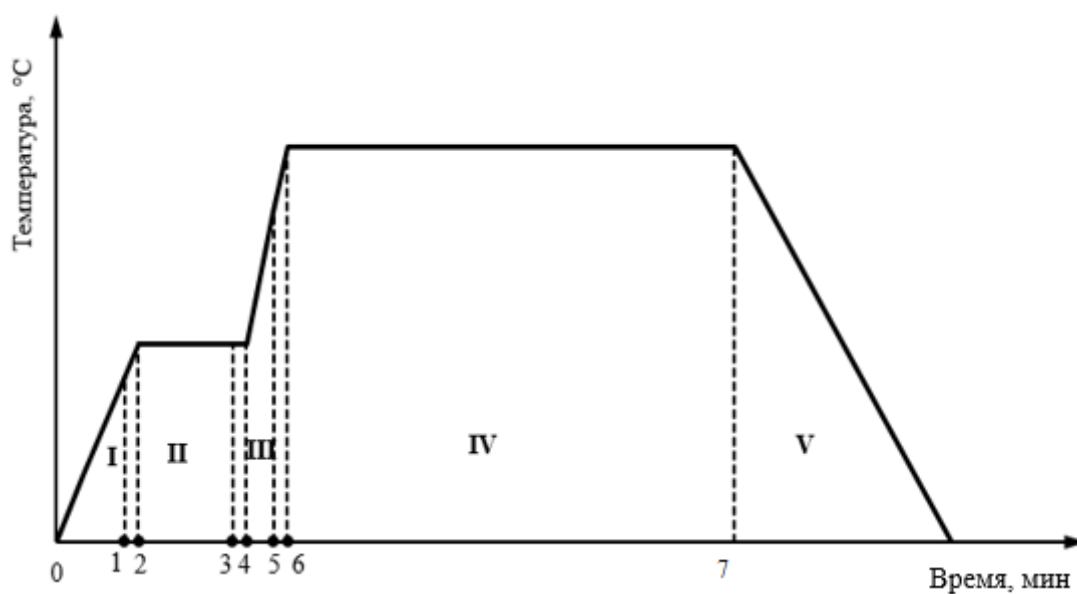
- среднее значение перепада температур на поверхности и в центре образца в процессе отверждения;
- максимальное значение перепада температур на поверхности и в центре образца в процессе отверждения;
- среднее значение перепада степени отверждения на поверхности и в центре образца в процессе отверждения;
- максимальное значение перепада степени отверждения на поверхности и в центре образца в процессе отверждения;
- минимальное время достижения стационарного состояния.

Ограничение оптимизации:

Скорость нагрева: 0,5К/мин; 1К/мин, 2К/мин, 3К/мин; 5К/мин



а)



б)

Рис. 3.1. Типовые одно- а) и двухступенчатый б) режимы отверждения эпоксидных связующих

Поскольку минимизация по времени и температурному перепаду являются взаимоисключающими задачами, то для проведения оптимизации воспользуемся методом идеальной точки [51, 69, 78, 80, 101, 103, 134]. При проведении расчетов, в качестве исходных данных, воспользуемся ранее найденными значениями

теплофизических характеристик эпоксидного связующего на основе смолы ЭД-20 и ИМТГФА в различном агрегатном состоянии (табл. 3.1).

Разработчики связующего указывают, как правило, значения температур и продолжительность нагрева (IV стадия), тогда как время и температуры выдержки на I и III участках на каждом конкретном производстве вынуждены определять самостоятельно.

Таблица 3.1. – Теплофизические свойства связующих

Агрегатное состояние	Обозначение в соответствии с рис. 3.1, б	Степень конверсии, %	Ср, Дж/(кг · К)	λ , Вт/(м · К)
Жидкое	В точке 0	0	1973	0,08
	0 – 1	5 – 30	1920	0,15
Гелеобразное	2 – 3	30 – 50	1630	0,20
Твердое	4 – 5	50 – 75	1420	0,22
	В точке 7	100	1300	0,27

На рис. 3.1 точками 1-6 обозначены значения времени и температуры в которых необходимо проводить измерения теплофизических характеристик. Если выполняются условия, при которых значения теплопроводности $\lambda_3 \approx \lambda_4$ и $\lambda_5 \approx \lambda_6$, только в этом случае начинается выдержка на участках II и III [80, 82].

Алгоритм определения режимов отверждения показан в рис 3.2.

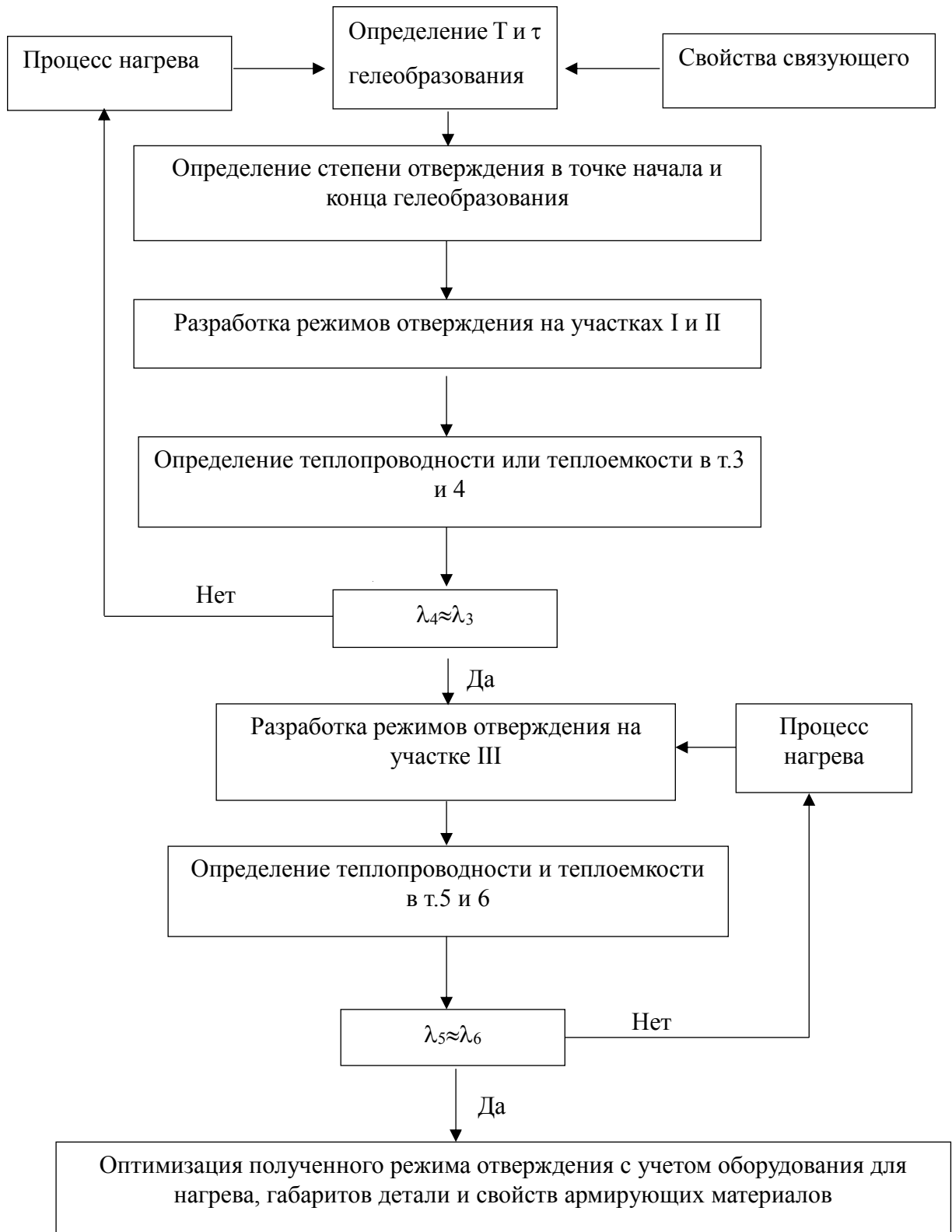


Рис. 3.2. Алгоритм определения режима отверждения

3.2. Оценка влияния изменения агрегатного состояния связующих на точность определения температурного поля в процессе отверждения

Для проверки достоверности предлагаемого метода исследования, проведено сравнение результатов моделирования и эксперимента. В качестве исходных данных для моделирования использованы геометрические, кинетические и теплофизические параметры, приведенные в работе [143]. Проведенное исследование относится к композиционному материалу размером 152,4x152,4x25,4 мм. Их теплофизические и кинетические характеристики показаны в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2. – Теплофизические свойства связующих

Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность λ_{11} , Вт/(м·К)	Теплопроводность, $\lambda_{22} = \lambda_{33}$, Вт/(м·К)
1890	1260	0,43±0,01	0,21±0,01

Таблица 3.3. – Кинетические характеристики связующих

A, сек ⁻¹	E, Дж/мол	R, Дж/(кг·мол)	m	n	H _r , Дж/кг
6,167×10 ²⁰	1,674×10 ⁵	8,314	0,524	1,476	7,75×10 ⁴

Полученные результаты моделирования согласуются с результатами эксперимента (рис. 3.3).

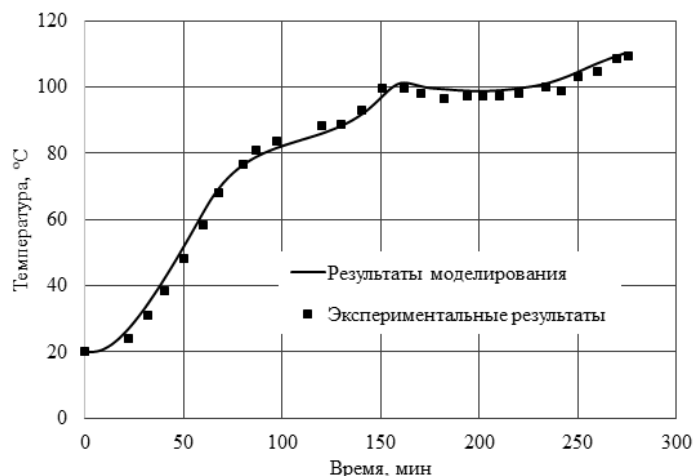


Рис. 3.3. Сравнение результата моделирования и результата эксперимента

На кинетику процесса отверждения связующих влияют комплекс их теплофизических и кинетических свойств [46, 79, 81, 90-92]. Теплофизические свойства связующих зависят от их агрегатного состояния и изменяются на каждом этапе процесса отверждения. Ранее в работе было установлено, то при повышении степени конверсии теплоемкость связующих уменьшается, а теплопроводность и количество тепловыделения увеличивается. Автор работы [143] не учитывает изменение агрегатного состояния связующих, поэтому в начале процесса отверждения значение результата моделирования больше, чем экспериментальные данные.

В работе исследовано влияние изменения агрегатного состояния связующих на точность определения температурного поля в процессе отверждения. Анализ влияния различных агрегатных состояний связующих на значения температурных полей для первого участка режима отверждения (рис. 3.1(б)) показан на рис. 3.4. Расчеты температурных полей проводили в программе Femap & NX Nastran. В качестве объекта моделирования использовалась эпоксидная полимерная матрица на основе смолы ЭД-20 и отвердителя ТЭТА размером 50x50x10 мм.

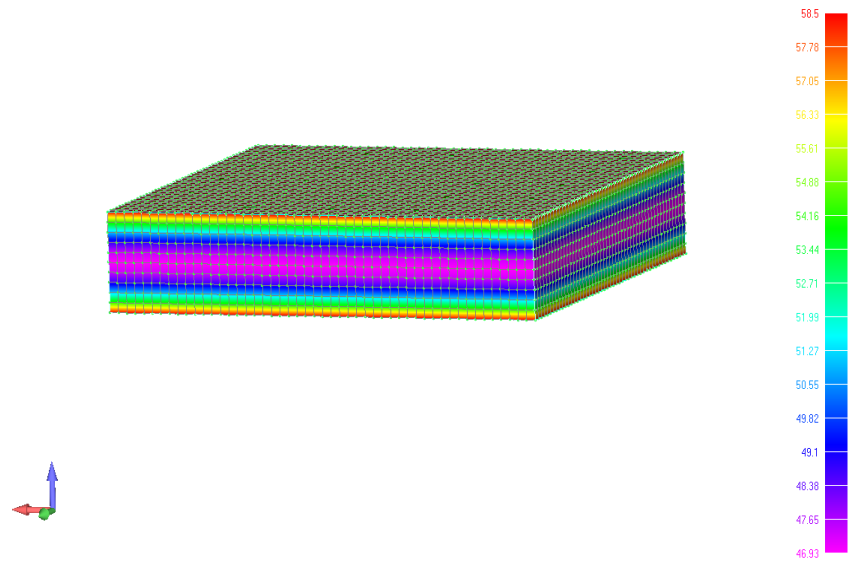
Для оценки влияния изменения агрегатного состояния связующих на точность определения температурного поля в процессе отверждения приняты следующие основные допущения:

- тепловой контакт между образцом и окружающей средой идеальный;
- нагрева действует на верхней и нижней поверхностях, температура на нижней и верхней поверхностях определяется заданным температурно-временным режимом отверждения;
- отсутствует теплообмен на торцах образца. Кроме нижней и верхней поверхностей, остальные поверхности считаются теплоизолированными;
- теплофизические свойства связующих только зависят от их степени конверсии в процессе отверждения при исследовании температурного поля образца с учетом агрегатного состояния;
- при исследовании температурного поля образца без учета

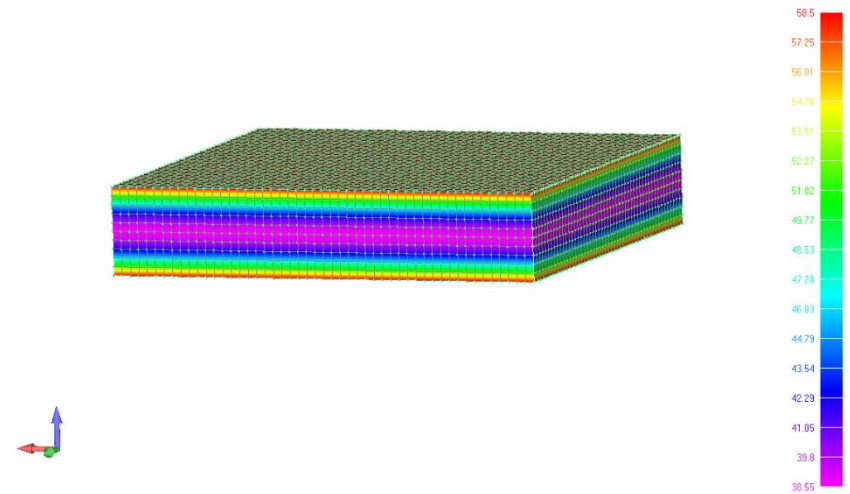
агрегатного состояния теплофизические свойства связующих в процессе отверждения является постоянным и их значение соответственно теплофизические свойства связующих в твердом состоянии при степени отверждения составляет 100%, теплофизические свойства являются одинаковыми по всему объему образца;

- не учитывается тепловыделение связующих в процессе их отверждения;
- не учитывается изменение геометрических параметров образца из-за усадки в процессе отверждения;
- не учитывается химическое взаимодействие в образце.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.5, 3.6 и для удобства анализа, показаны в табл. 3.4.



а)



б)

Рис. 3.4. Результат моделирования значений температур без учета (а) и с учетом (б) агрегатного состояния в точке 1 (см. рис. 3.2) при скорости нагрева 1 К/мин

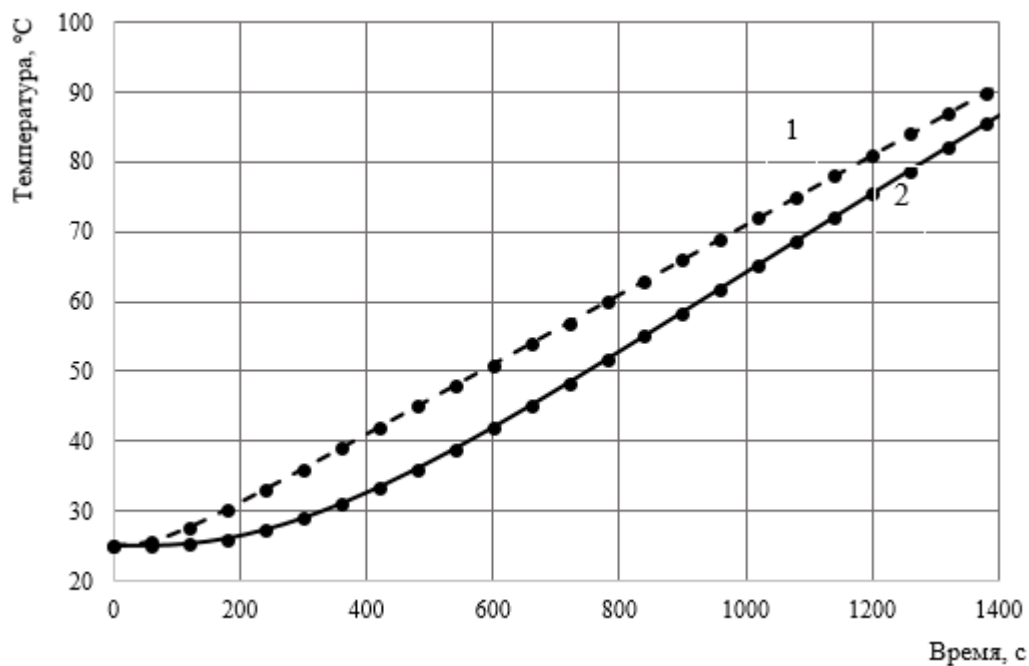


Рис. 3.5. Зависимость температур в центре исследуемой модели от времени нагрева при скорости нагрева 3 К/мин.(1) без учета (2) с учетом изменения агрегатного состояния эпоксидного материала

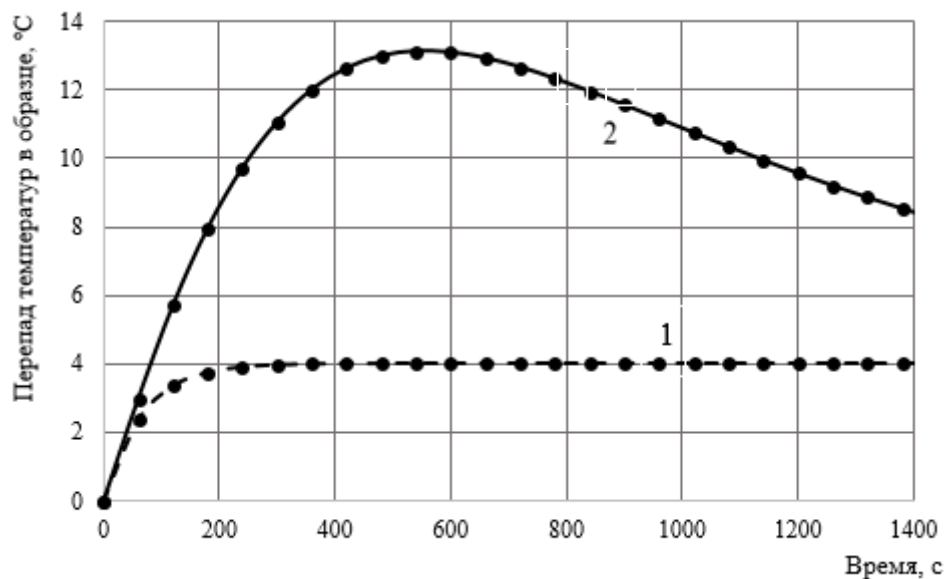


Рис. 3.6. Зависимость градиента температуры от времени в образце эпоксидного материала(1) без учета и(2) с учетом изменения его агрегатного состояния при скорости нагрева 3 К/мин

Таблица 3.4. – Результаты моделирования значений температур в исследуемом образце в процессе его отверждения

Скорость нагрева, К/мин	Без учета агрегатного состояния	С учетом агрегатного состояния
Значения температуры в центре исследуемой модели во времени 8 мин, °С		
1	31,7	28,9
3	45,0	36,0
5	58,3	44,7
7	71,6	52,8
Максимальный градиент температур на поверхности и в середине модели, °С		
1	1,3	4,2
3	4,0	13,1
5	6,7	20,3
7	9,4	28,2

В результате расчетов установлено, что результаты моделирования температурного поля без учета изменения агрегатного состояния выше, чем аналогичные значения, полученные с учетом агрегатного состояния (рис. 3.5). Аналогичным образом изменяются значения градиентов температур. Значения градиентов температур (рис. 3.6) на поверхности и в центре образца с учетом агрегатного состояния связующих выше, чем аналогичные показатели, полученные без его учета.

При малых скоростях нагрева 1 К/мин, погрешность температурного поля без учета и с учетом агрегатного состояния составляет 8%. При больших скоростях нагрева 7 К/мин погрешность увеличивается до 26%. В процессе моделирования установлено, что при повышении скорости нагрева имеет место увеличение погрешности определения температурных полей без учета и с учетом разного агрегатного состояния.

Таким образом, учет теплофизических свойств эпоксидного материала при изменении его агрегатного состояния позволяет существенным образом повысить точность.

3.3. Оценка влияния экзотермических эффектов на процесс отверждения стеклопластика и углепластика

В процессе нагрева эпоксидных связующих, кроме теплофизических свойств, на кинетику процесса отверждения существенное влияние оказывают экзотермические эффекты, которые зависят от химического состава связующего и кинетики процесса нагрева [47, 81, 82, 91, 122].

Для моделирования процесса отверждения использовалась программа ESI RAM-RTM. Было смоделировано температурное поле стеклопластика и углепластика с учетом и без учета тепловыделения в процессе их отверждения при разных скоростях нагрева. Проведенное исследование относится к композиционному материалу размером 25x10x25 мм (рис.3.7 (а)). Использовались связующие на основе эпоксидной смолы и отвердителя ИМТГФА. Режим отверждения – одноступенчатый: начальная температура – 25 °С, подъем температур до 180 °С при заданной скорости нагрева, потом выдержка. В качестве армирующего материала использована стеклоткань и углеткань, свойства которых приведены в табл.3.5.

Таблица 3.5. – Свойства используемых армирующих материалов

Свойства	Армирующие наполнители	
	Углеродная ткань	Стекловолоконная ткань
Плотность, кг/м ³	1500	2565
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	600	1265
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2	0,1
Коэффициент проницаемости, м ²	1·10 ⁻⁹	

В работе сделано предположение, что температурное поле в плоскости ху является равномерным и поэтому мы все расчеты проведены по высоте образца (рис. 3.7, а). Нагрев образца осуществляется через нижнюю и верхнюю поверхности (рис. 3.7, б).

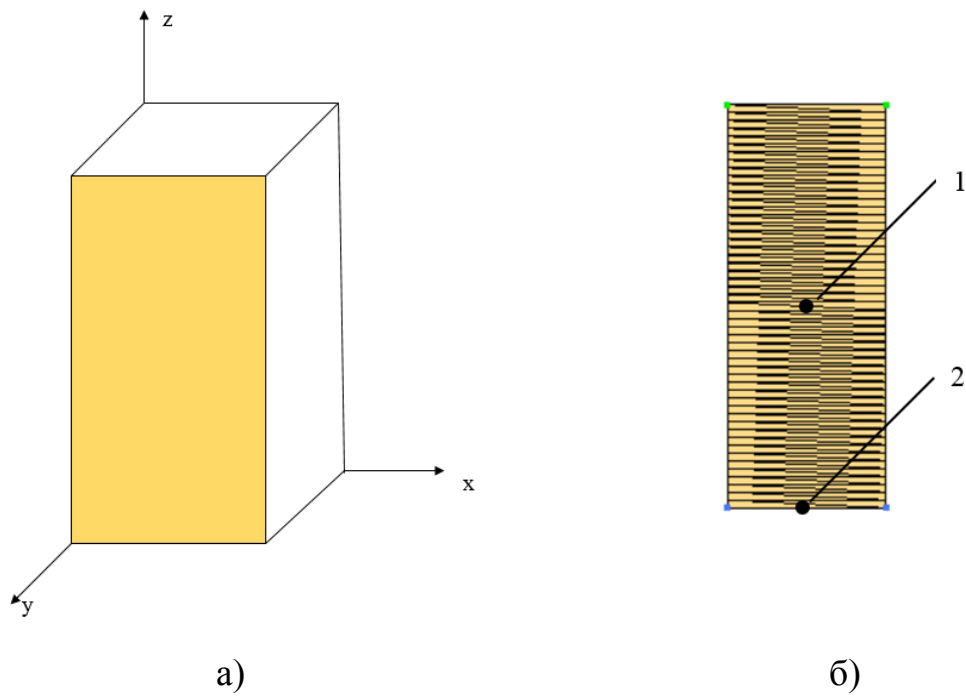


Рис. 3.7. Модель в программе ESI PAM-RTM

Моделирование процесса отверждения проведено при скоростях нагрева: 2 К/мин, 3 К/мин, 5 К/мин. В результате моделирования определены температурное поле и степень отверждения в процессе отверждения (рис. 3.8).

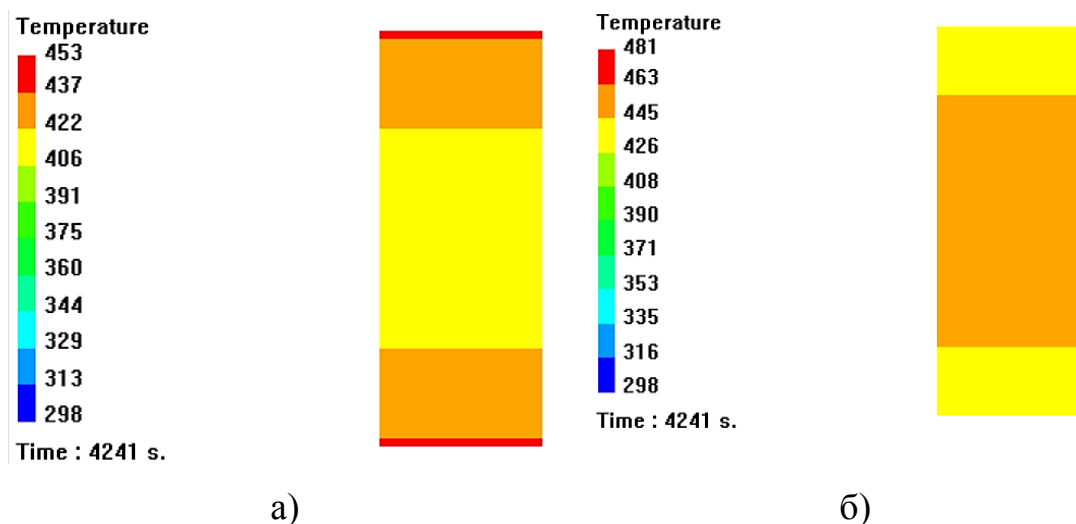


Рис. 3.8. Результаты моделирования температурного состояния при скорости нагрева 2К/мин без учета тепловыделения (а) и с учетом (б)

В результате моделирования процесса отверждения определены значения температурных полей (рис 3.9) без учета и с учетом тепловыделения в процессе отверждения связующих при всех используемых скоростях нагрева и проведен сравнительный анализ значений температурных полей (рис. 3.10) и степени отверждения (рис. 3.11) образцов стеклопластика и углепластика с учетом экзотермических эффектов при разных скоростях нагрева.

Пунктиром показаны значения температур (рис. 3.9, 3.10) и степени отверждения (рис. 3.11) в центре образца при различных скоростях нагрева. Сплошными линиями обозначены соответствующие значения температур и степени отверждения на поверхности.

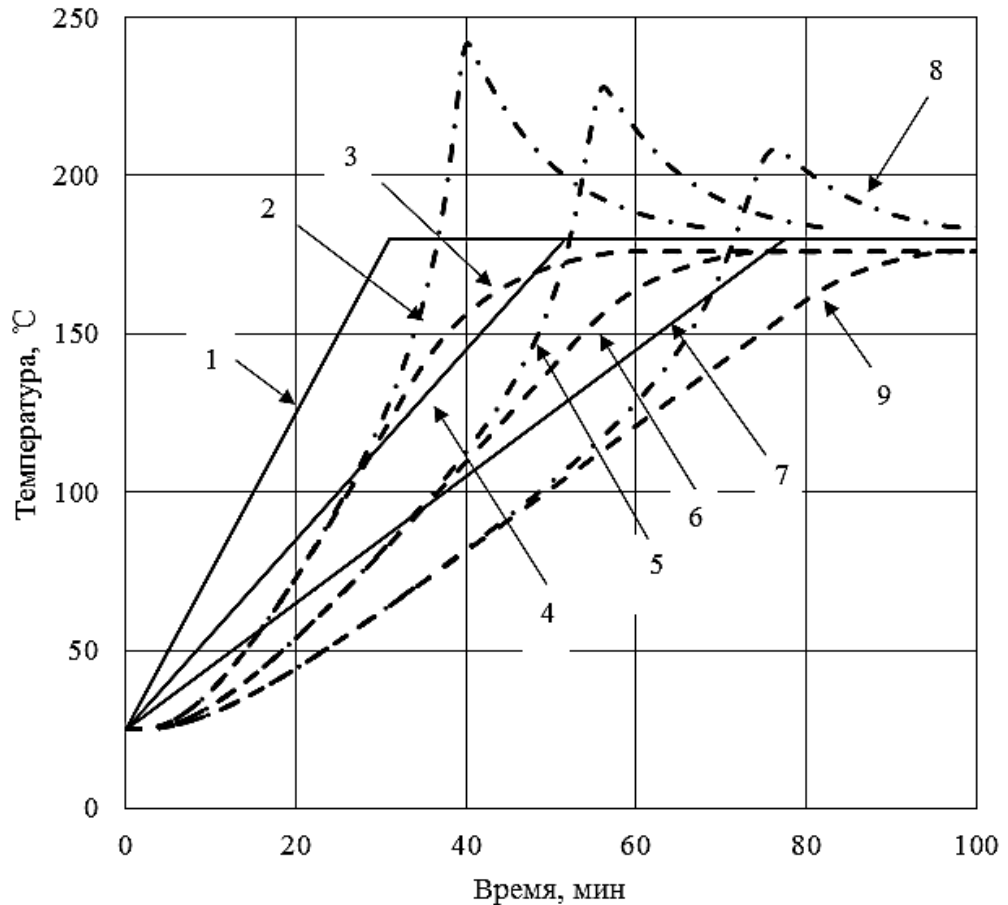


Рис. 3.9. Зависимость температуры от времени для заданного режима отверждения на поверхности образца стеклопластика при скоростях нагрева 2К/мин (7), 3К/мин (4), 5К/мин (1), в центре, с учетом экзотермических эффектов, при скорости нагрева 2К/мин (8), 3К/мин (5), 5К/мин (2) и без учета экзотермических эффектов при скорости нагрева 2К/мин (9), 3К/мин (6), 5К/мин (3)

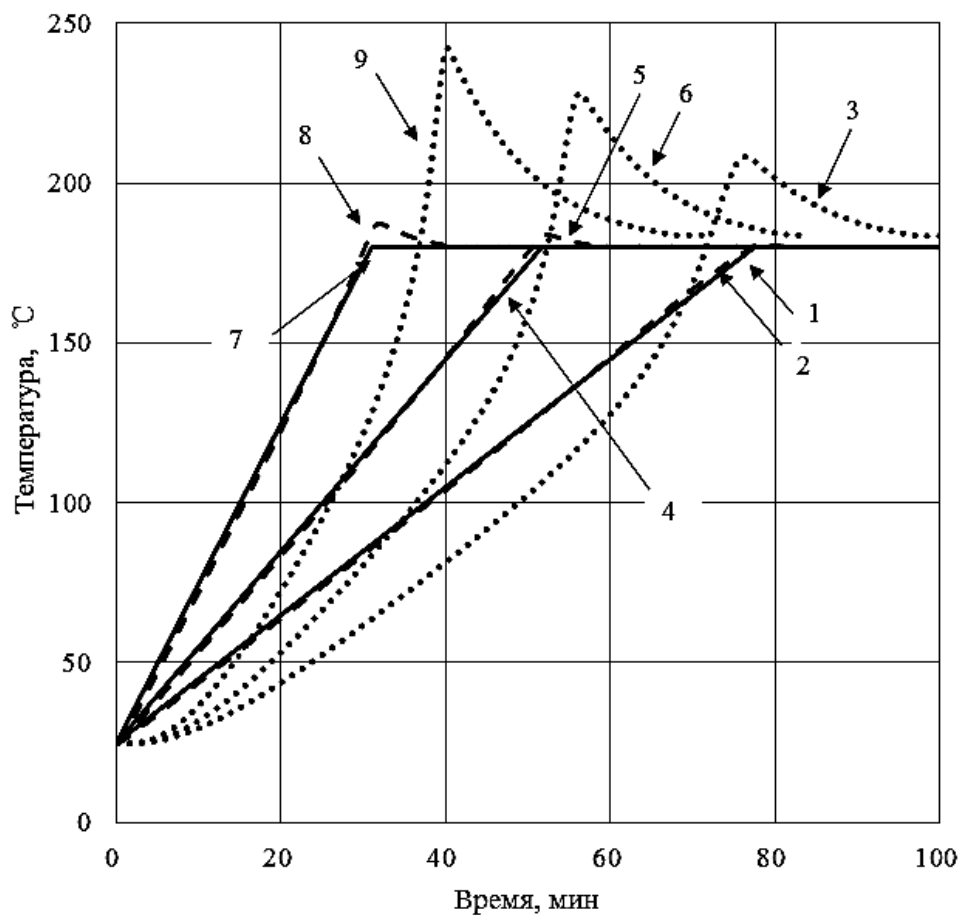


Рис. 3.10. Зависимость температуры от времени для заданного режима отверждения на поверхности образца углепластика и стеклопластика при скоростях нагрева 2К/мин(1), 3К/мин(4), 5К/мин(7), и в центре углепластика с учетом при скорости нагрева 2К/мин(2), 3К/мин(5), 5К/мин(8) и в центре стеклопластика с учетом экзотермических эффектов при скорости нагрева 2К/мин(3), 3К/мин(6), 5К/мин(9)

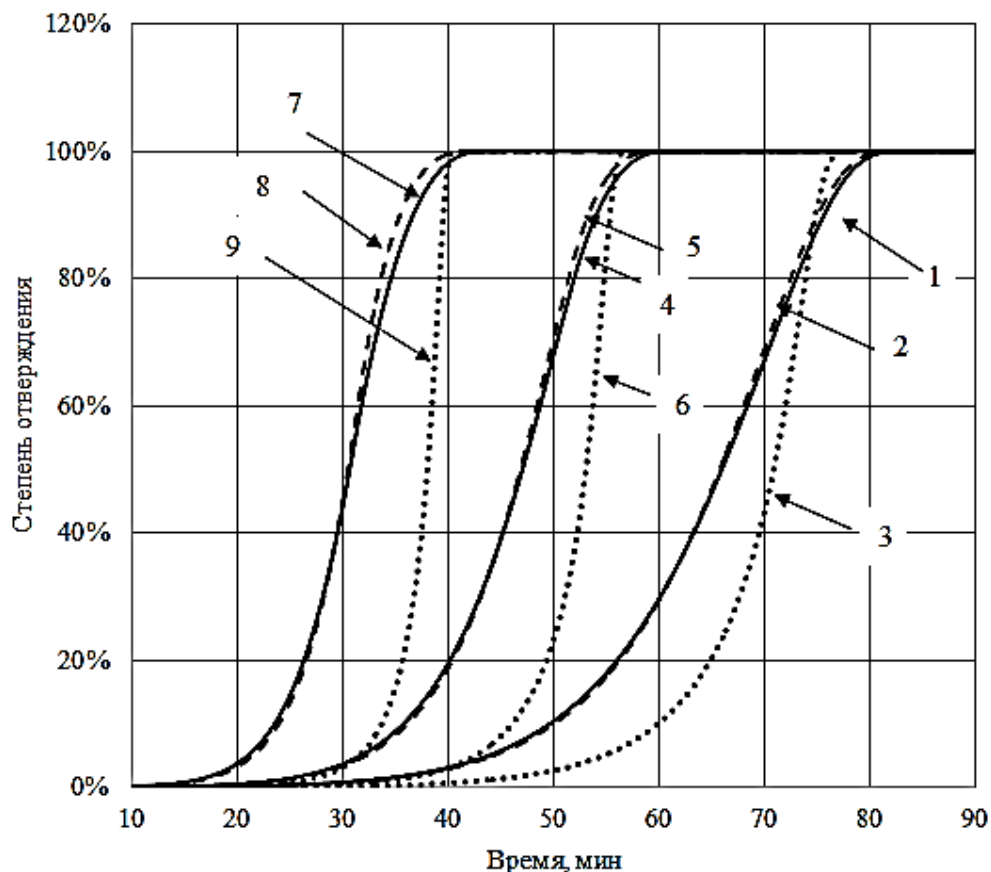


Рис. 3.11. Кинетика процесса отверждения на поверхности стеклопластика и углепластика при скоростях нагрева 2К/мин(1), 3К/мин(4), 5К/мин(7) в центре углепластика при скорости нагрева 2К/мин(2), 3К/мин(5), 5К/мин(8), и степень отверждения в центре стеклопластика при скорости нагрева 2К/мин(3), 3К/мин(6), 5К/мин(9)

В результате проведенных исследований установлено, что экзотермические эффекты оказывают очень существенное влияние на величину градиентов температур по толщине образца и, как следствие, на степень отверждения. Установлено, что при любой скорости нагрева температура в центре образца всегда меньше, чем температура на поверхности образца.

В результате моделирования с учетом экзотермических эффектов установлено, что при малых скоростях нагрева (2 К/мин), в начальный момент времени, значение температуры внутри стеклопластика ниже, чем на его поверхности (см. рис. 3.9). Далее, под влиянием экзотермических эффектов,

температура внутри образца повышается и становится выше, чем на поверхности. Однако, в результате дальнейшего нагрева температура по объему образца выравнивается. Например, для скорости нагрева стеклопластика 3К/мин значения температур внутри и на поверхности образца выравниваются только на 90 минуте с начала отверждения. При больших скоростях нагрева, например, 5 К/мин (рис. 3.9, кривая 2), значения температуры внутри образца стеклопластика выше чем на поверхности. Такой дополнительный нагрев образца обеспечивается за счет экзотермической реакции. При малых скоростях нагрева (2К/мин), значения градиентов температур и разница в степенях отверждения будут существенно ниже, чем при высоких (5 К/мин) скоростях нагрева.

Чем выше скорость нагрева, тем больше выделяется теплоты в процессе отверждения, например, 5 К/мин (рис. 3.9, кривая 2) максимальное значение температуры в процессе отверждения, больше чем максимальная температура в образце при малых скоростях нагрева (2 К/мин). При больших скоростях (5К/мин) на 40 минуте, температура на поверхности больше температуры в центре образца на 50 °С, что может приводиться к перегреву в процессе отверждения.

Степень отверждения (рис. 3.11) образцов стеклопластиков на поверхности и внутри также существенно отличаются. При малых скоростях нагрева (рис. 3.11, кривая 3) с начала нагрева и до 75 мин, они ниже, чем на поверхности стеклопластика. Далее с 75 мин по 80 мин она становится выше, чем на поверхности, и только после 80 мин нагрева имеет место выравнивание скоростей процесса отверждение по всей толщине стеклопластика. При больших скоростях нагрева, см. рис. 3.11 (кривая 9) степень отверждения внутри образца ниже, чем на поверхности и только на 40 мин с начала процесса нагрева имеет место выравнивание степеней отверждения по объему стеклопластика. Чем выше разница в степени отверждения по объему стеклопластика, тем больше будет величина остаточных напряжений и, как следствие, ниже все механические характеристики.

Для всех исследованных скоростей нагрева установлены значения времени, при котором имеет место выравнивание температурных полей и степеней

отверждения по объему образца. В углепластике изменение температурного состояния и степени отверждения (рис. 3.10, 3.11) имеют такие же закономерности как для стеклопластика. Но из-за меньшего значения теплоемкости и большего значения коэффициента теплопроводности углеродной ткани, температурное поле по объему углепластика существенно более равномерно, чем для стеклопластика, и как следствие, степень отверждения по объему углепластика распределяется равномернее чем для стеклопластика.

Таким образом, учет тепловыделения связующих в процессе их отверждения повысить точность определения температурного состояния и степени отверждения связующих. При исследовании температурного состояния связующих в процессе их отверждения нужно учитывать тепловыделение в процессе отверждения.

3.4. Результаты моделирования режимов отверждения с учетом изменения фазового состояния связующего

Проведем моделирование значений градиентов температур по толщине образца эпоксидного материала и найдем суммарную продолжительность его отверждения для двухступенчатого режима (см. рис. 3.1, б). В процессе моделирования использованы кинетические характеристики (рис.3.12) и экспериментальные результаты определения теплофизических свойств (см. табл. 3.1, рис.3.13).

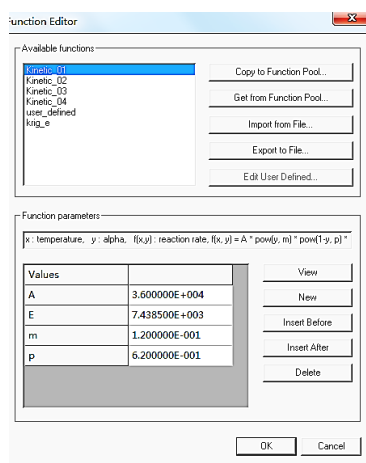


Рис. 3.12. Интерфейс программа RAM-RTM при ведении кинетических характеристик связующих

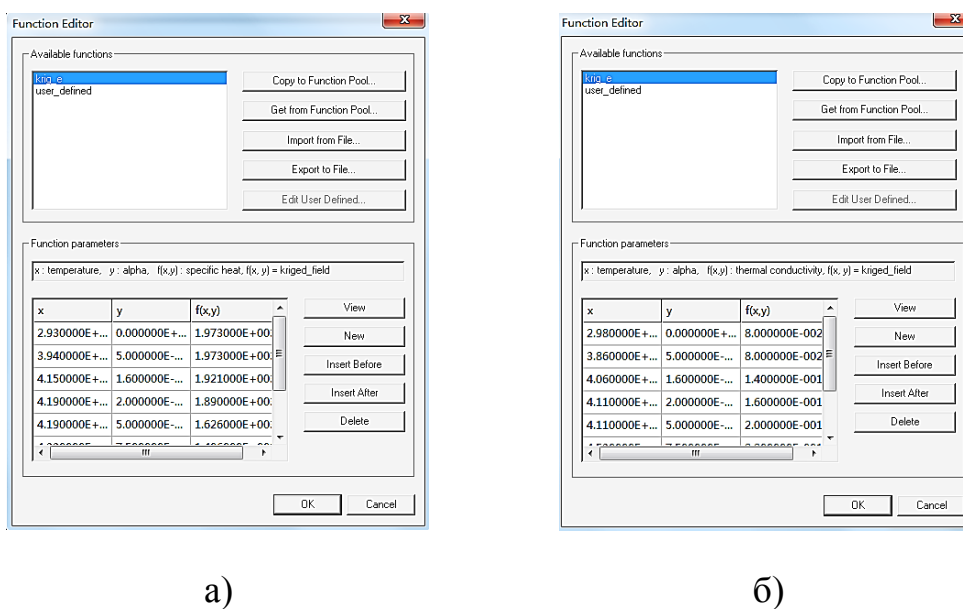


Рис. 3.13. Интерфейс программа RAM-RTM при ведении теплоемкости (а) и теплопроводности композиционных материалов

В табл. 3.6 приведены результаты расчетов, получены значения температурных полей (рис.3.14, а) и степени отверждения (рис.3.14, б) стеклопластика.

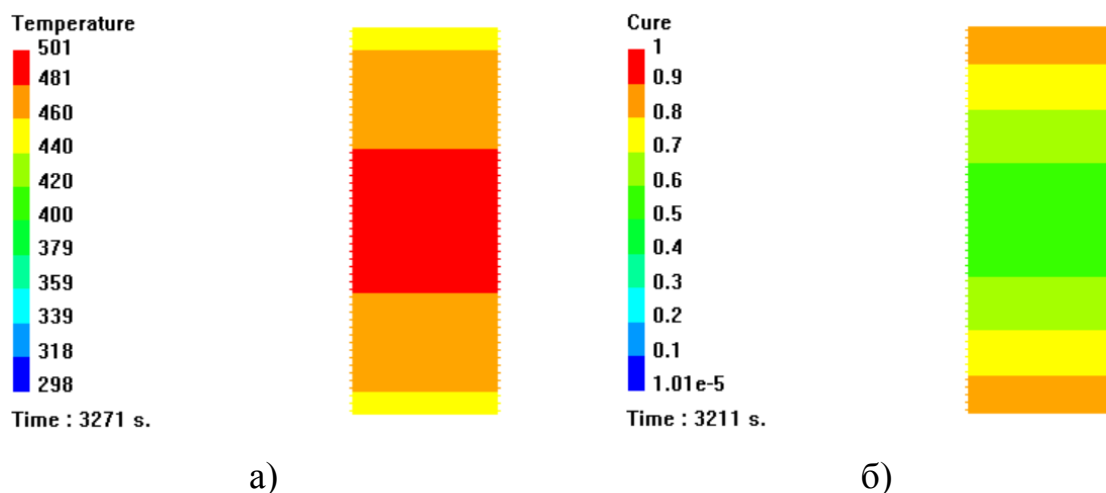


Рис. 3.14. Результаты моделирования температурного поля (а) и степени отверждения стеклопластика при скорости нагрева 3К/мин (б)

Таблица 3.6. – Перечень вариантов при моделировании

№ варианта		Скорость нагрева на участке I, К/мин				
		0,5	1	2	3	5
Скорость нагрева на первом участке II, К/мин	0,5	1	6	11	16	21
	1	2	7	12	17	22
	2	3	8	13	18	23
	3	4	9	14	19	24
	5	5	10	15	20	25
Температура выдержки на участке II, °С		111	124	138	146	158

На рис. 3.15-3.26 приведен пример расчета для варианта 12 (рис. 3.15-3.18), варианта 15 (рис. 3.19-3.22) и варианта 20 (рис.3.23-3.26).

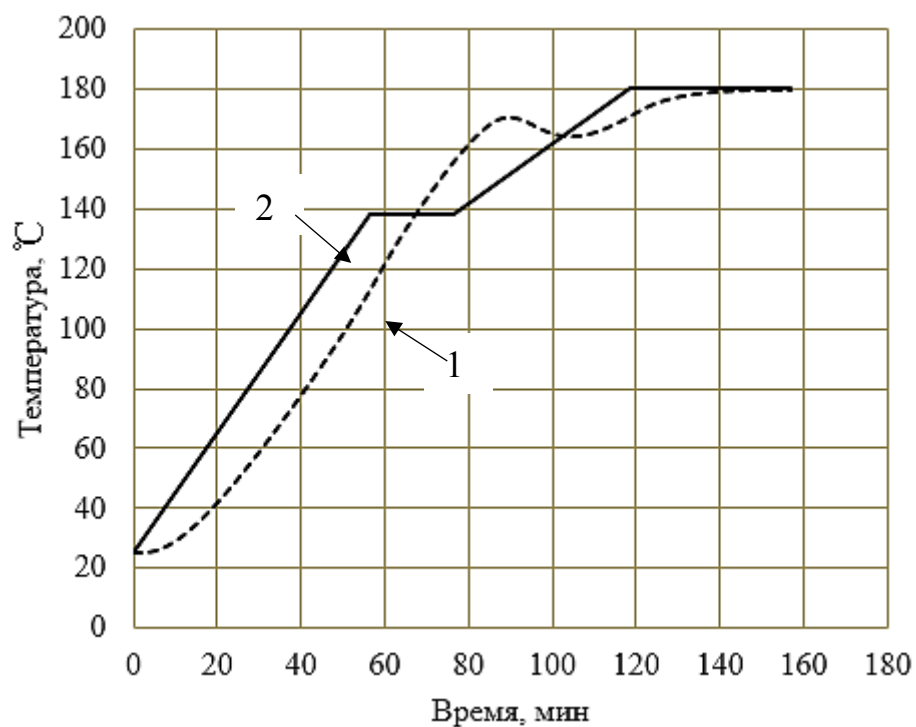


Рис. 3.15. Температурное состояние в центре образца(1) и на поверхности образца (заданный режим отверждения) (2) для варианта 12.

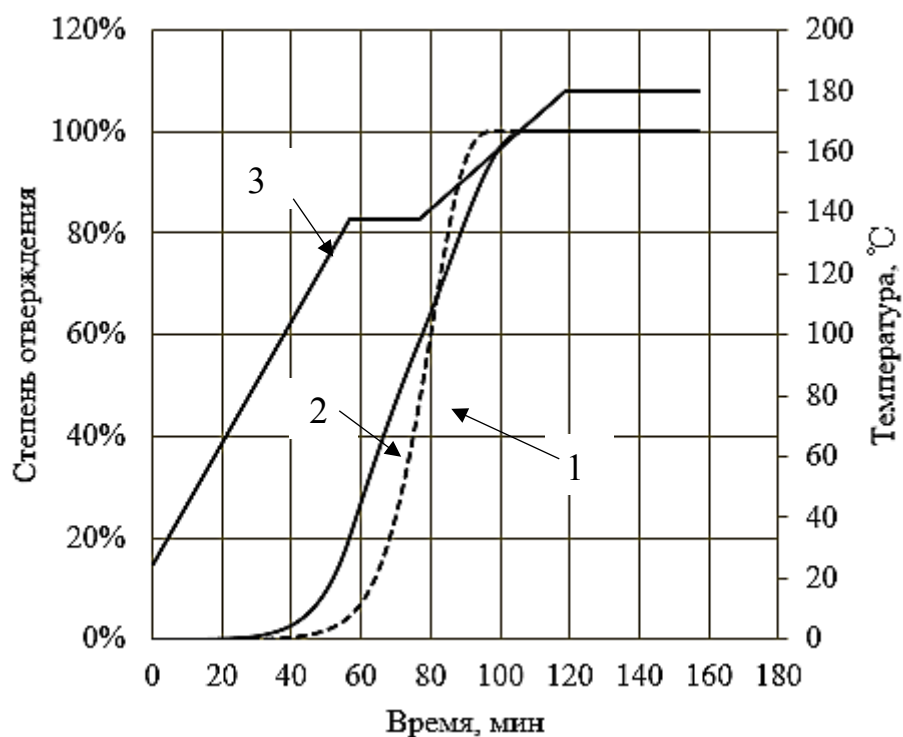


Рис. 3.16. Зависимость степени отверждения в центре (1) и на поверхности (2) образца от времени при заданном режиме отверждения(3) для варианта 12.

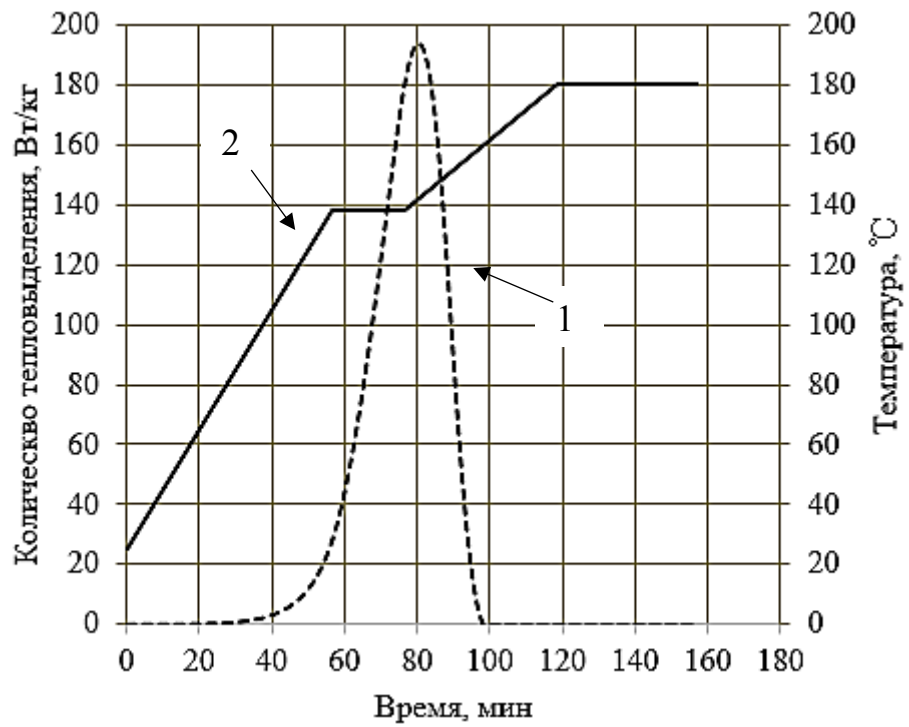


Рис. 3.17. Тепловыделение образца(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 12.

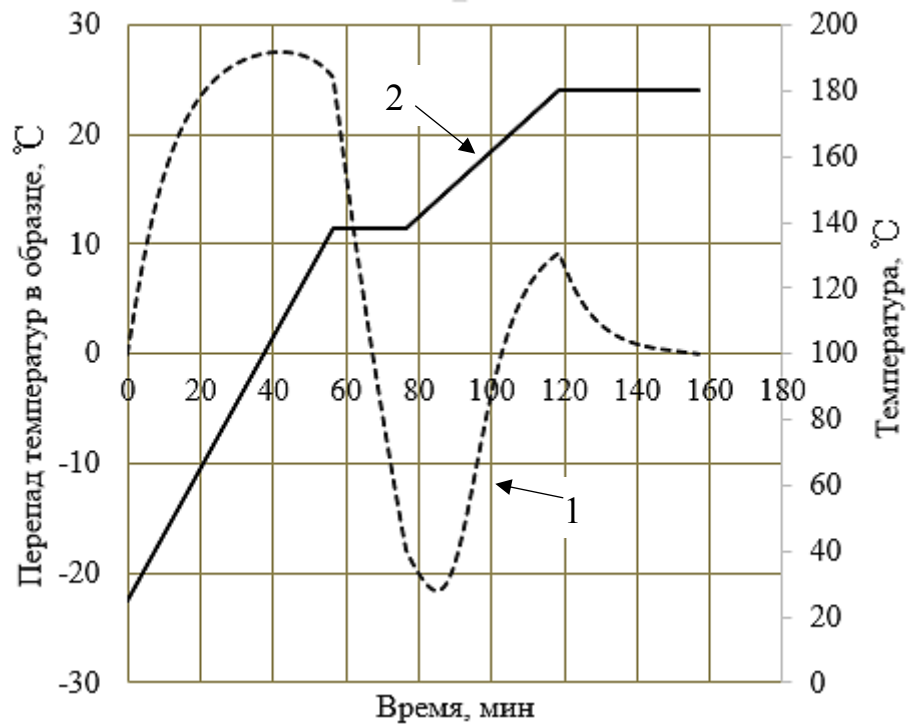


Рис. 3.18. Перепад температур в центре образца и на его поверхности(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 12.

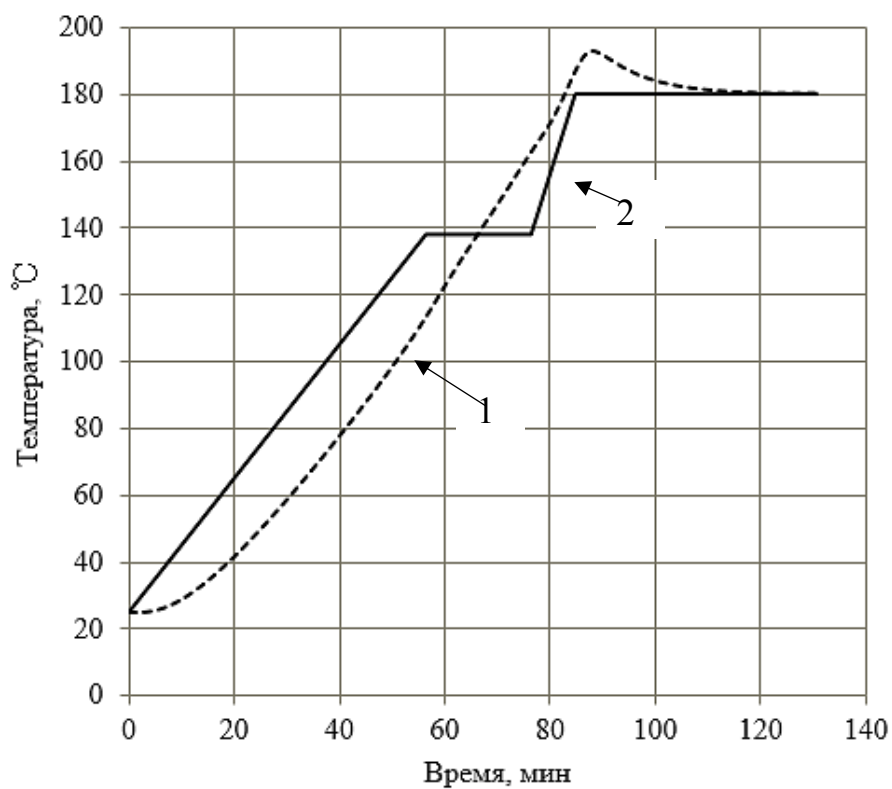


Рис. 3.19. Температурное состояние в центре образца(1) и на поверхности образца (заданный режим отверждения) (2) для варианта 15.

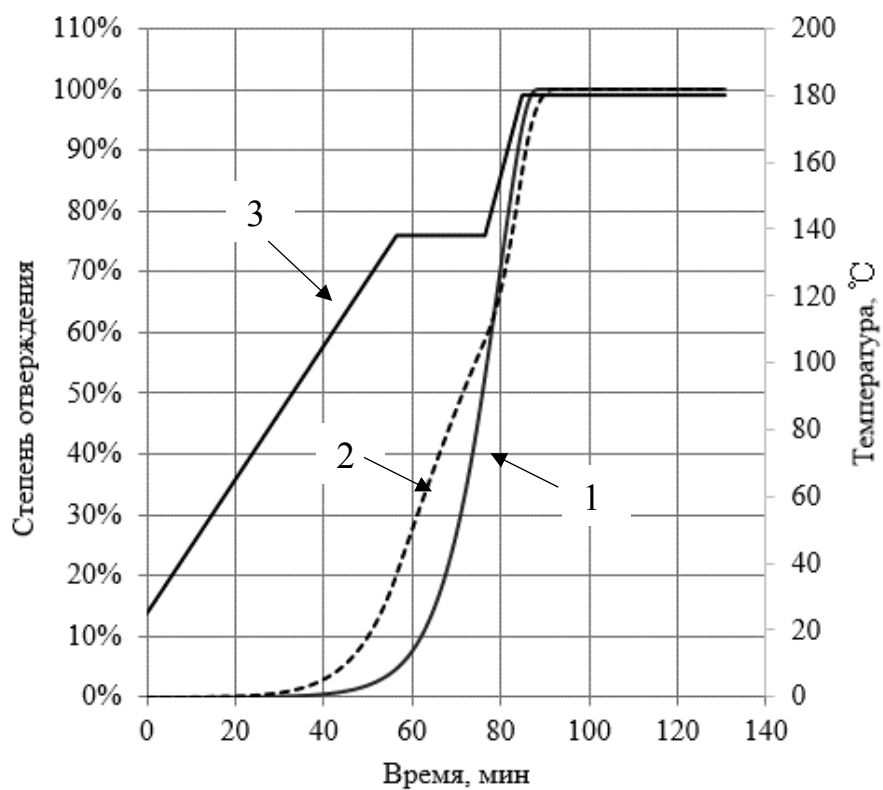


Рис. 3.20. Зависимость степени отверждения в центре(1) и на поверхности (2) образца от времени при заданном режиме отверждения (3) для варианта 15.

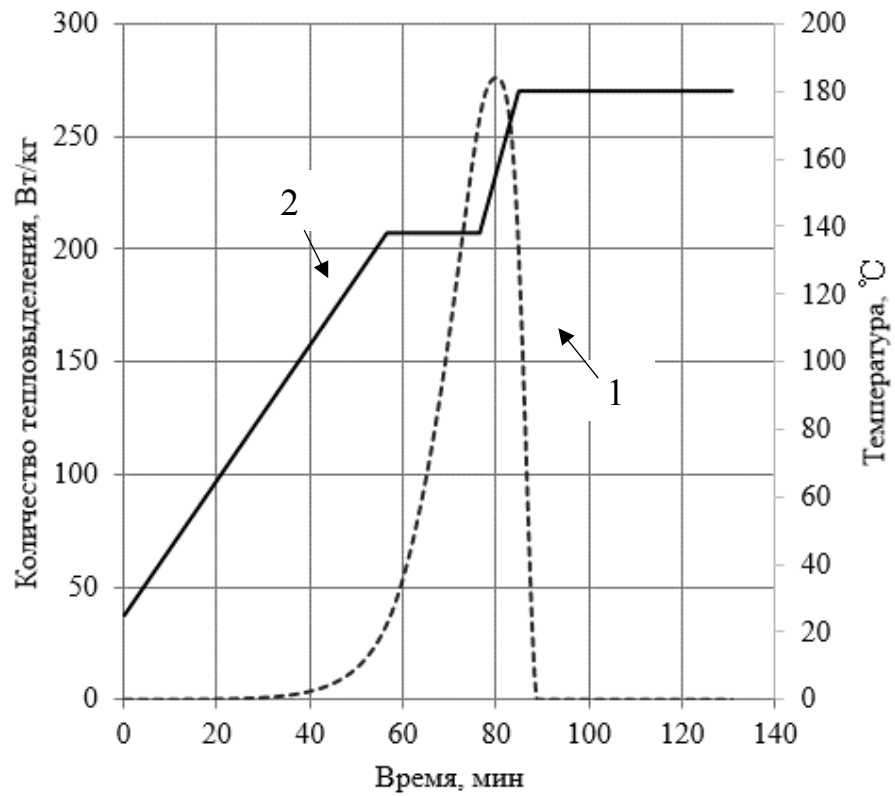


Рис. 3.21. Тепловыделение образца(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 15.

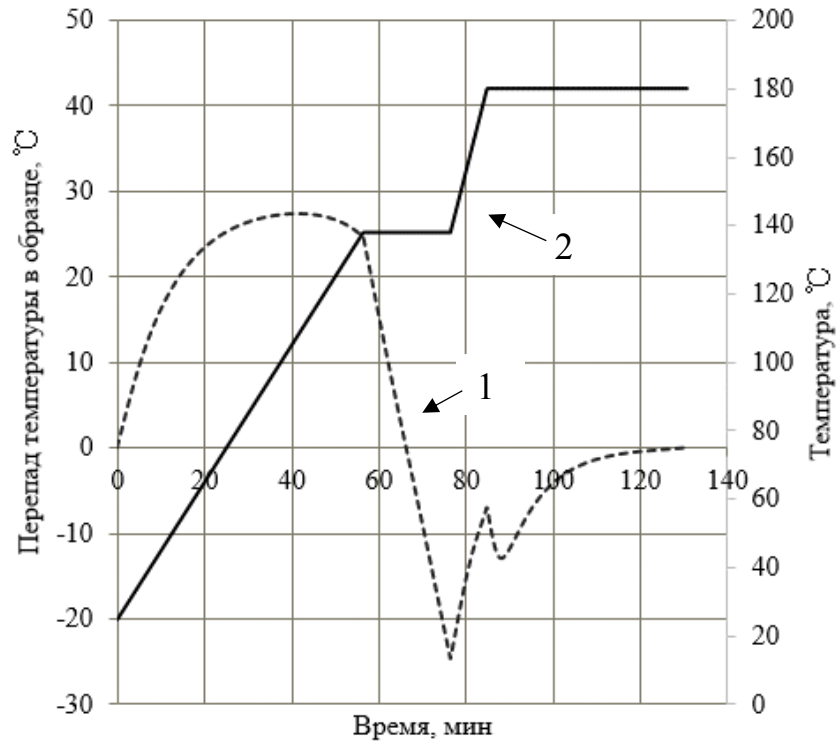


Рис. 3.22. Перепад температур в центре образца и на его поверхности(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 15.

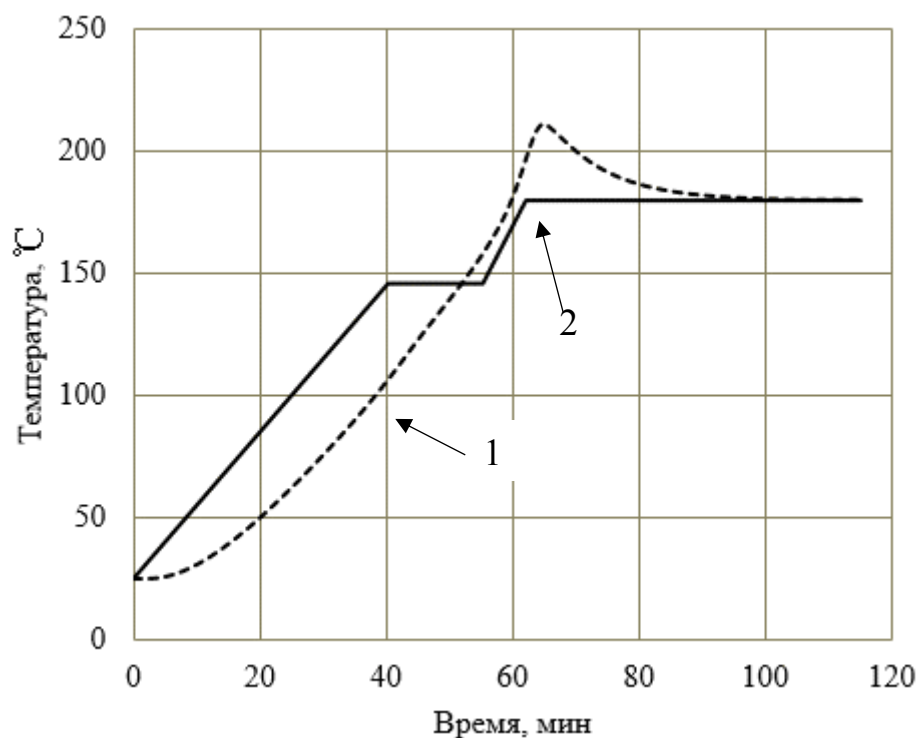


Рис. 3.23. Температурное состояние в центре образца(1) и на поверхности образца (заданный режим отверждения) (2) для варианта 20.

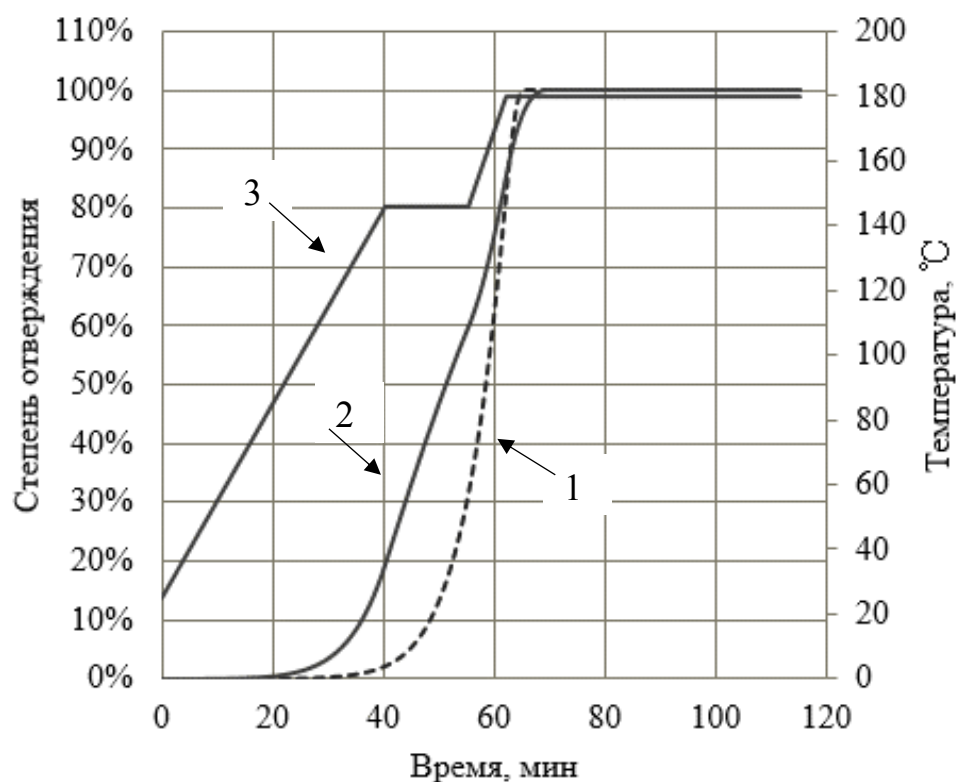


Рис. 3.24. Зависимость степени отверждения в центре (1) и на поверхности (2) образца от времени при заданном режиме отверждения(3) для варианта 20.

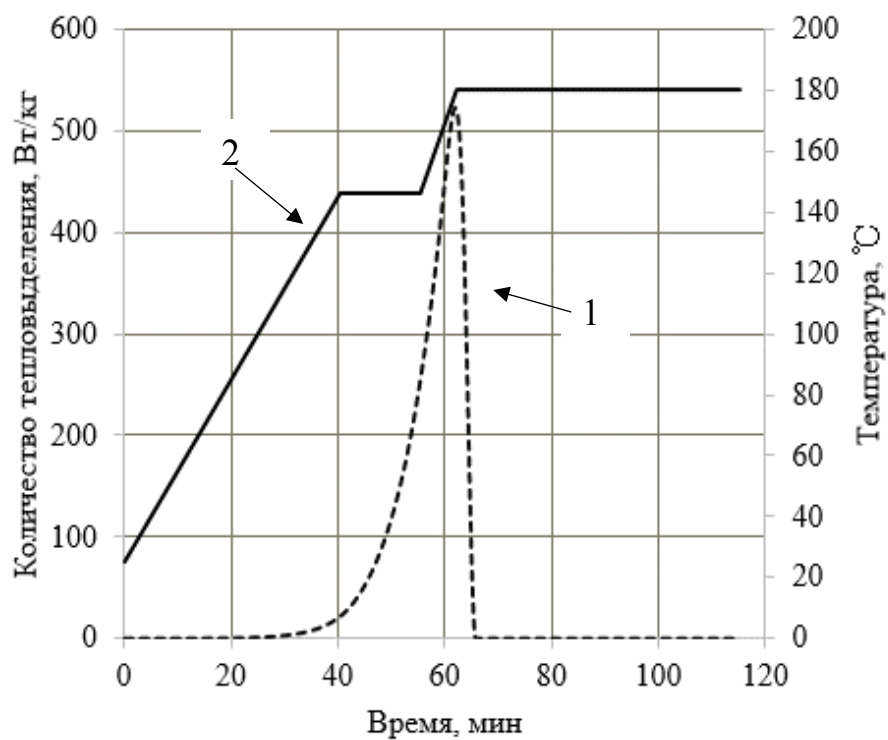


Рис. 3.25. Тепловыделение образца(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 20.

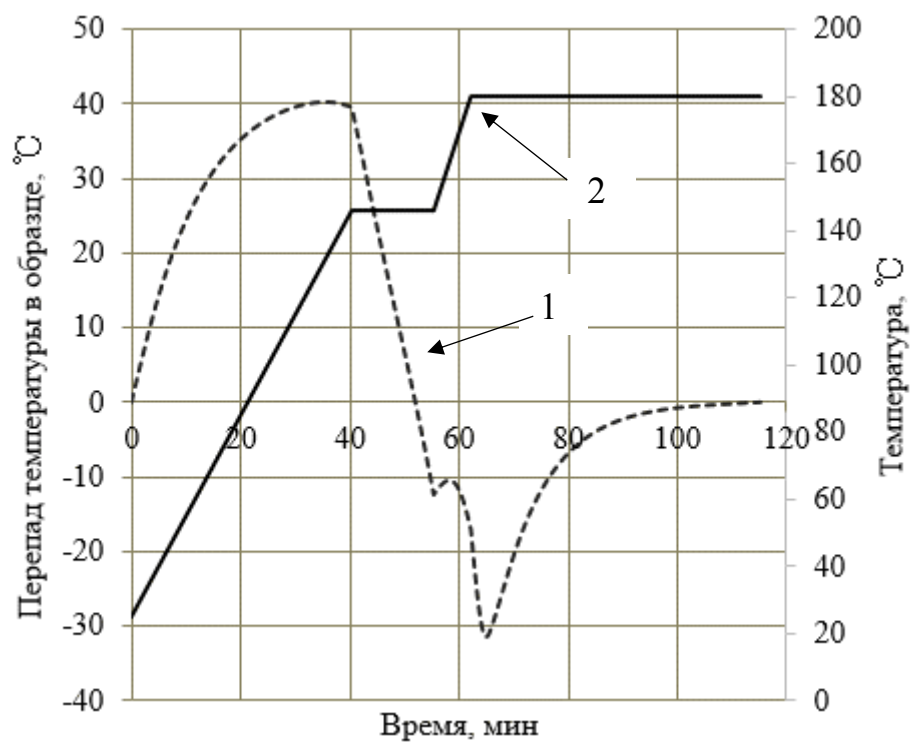


Рис. 3.26. Перепад температур в центре образца и на его поверхности(1) при заданном режиме отверждения(2) для варианта 20.

В результате моделирования процесса отверждения установлено, что агрегатное состояния и экзотермические эффекты оказывают существенное влияние на кинетику процесса нагрева и степень отверждения.

На первом участке процесса отверждения температура на поверхности образца выше, чем температура в центре образца (рис. 3.15, рис. 3.19). При малых скорости нагрева, например, 2 К/мин, на первом участке из-за изменения теплофизических свойств связующих и экзотермического нагрева в конце первого участка имеет место уменьшение градиентов температур (рис. 3.18, рис. 3.22). На первом этапе отверждения (рис. 3.17, рис. 3.21) количество выделяющего тепла не велико и не оказывает существенного влияния на температурное поле образца, в отличие от второго и третьего этапов процесса отверждения. При увеличении скорости нагрева до 3 К/мин, в конце этого участка количество выделяющего тепла имеет малое значение (рис. 3.25) и поэтому уменьшение градиента температуры в конце первого участка не происходит (рис. 3.26) и степень отверждения изменяется не значительно (рис. 3.24). В конце нагрева на этом участке степень отверждения на поверхности выше степени отверждения в центре (рис. 3.16).

Таким образом, в результате проведенных расчетов установлено, что для рассмотренных составов связующих экзотермическая реакция происходит после начала гелеобразования (рис. 3.17, рис. 3.21, рис. 3.25). На втором этапе процесса отверждения значения градиентов температур на поверхности и в центре образца уменьшаются и возникает ситуация, при которой температура внутри образца выше, чем температура на его поверхности. На этом участке степень отверждения на поверхности выше степени отверждения в центре образца (рис. 3.16, рис. 3.20, рис. 3.24).

При малых скорости нагрева (рис. 3.15) максимальная температура достигает на третьем участке отверждения. При повышении скорости нагрева на третьем участке (рис. 3.19, рис. 3.23) температура в центре образца достигает своего максимального значения на четвертом участке. На этом участке тепловыделение сильно влияет на температурное поле образца. Из-за того, что

чем выше скорости нагрева, чем больше количество тепловыделения, при больших скоростях нагрева (5 К/мин) (рис. 3.23) максимальная температура в центре образца больше, чем температура в центре образца при малых скоростях нагрева (1 К/мин) (Рис. 3.15). При скорости нагрева 3 К/мин на первом участке и 5 К/мин на третьем участке (рис. 3.23), из-за тепловыделения связующих температура в центре образца больше заданной температуры на 30 °С. Большая скорость нагрева на третьем участке (рис. 3.26) может приводиться к перегреву на четвертом участке режиме отверждения. На этом участке имеет место, где степень отверждения на поверхности выше степени отверждения в центре образца.

На четвертом участке температурное поле более равномерно и степень отверждения достигает до 100%. Тепловыделение на данном участке отсутствует.

Таким образом, в результате проведенных исследований были установлены (для разных скоростей нагрева) средние значения градиентов температур в процессе отверждения ΔT_a ; их максимальные значения T_{max} ; среднее значение градиента степени отверждения $\Delta \alpha_a$; их максимальное значение $\Delta \alpha_{max}$ и общая продолжительность t процесса отверждения (табл. 3.7). В табл. 3.7 даны обозначения режимов в соответствии с табл. 3.6.

Таблица 3.7. – Результаты моделирования программе ESI PAM-RTM

№ варианта	Критерии оптимизации				
	$\Delta T_a, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta \alpha_a, \%$	$\Delta \alpha_{max}, \%$	t, min
1	4,2	7,1	1,1	6,2	396,7
2	4,8	9,8	1,3	5,6	332,8
3	5,5	10,7	1,7	5,7	286,0
4	5,9	18,2	1,8	11,0	287,5
5	6,4	37,1	1,9	17,6	288,3
6	7,0	14,2	2,2	12,5	273,0
7	8,2	14,2	2,7	11,7	222,2
8	8,1	-14,5	2,6	11,5	188,0

9	8,6	-15,5	2,5	11,4	181,0
10	9,1	-17,2	2,5	11,2	185,7
11	10,7	27,4	4,0	25,0	194,2
12	13,0	27,4	4,7	23,8	156,8
13	14,0	27,4	5,1	23,6	128,2
14	14,0	27,4	5,0	23,4	124,8
15	13,7	27,4	4,4	23,1	130,8
16	13,2	40,2	5,5	35,7	156,8
17	16,2	40,2	6,2	34,4	124,5
18	17,1	40,2	6,6	34,1	109,2
19	16,7	40,2	6,1	33,9	113,8
20	16,9	40,2	5,8	33,6	115,2
21	16,2	57,9	8,4	40,9	116,2
22	18,7	57,9	8,3	40,2	102,0
23	19,3	57,9	8,0	42,5	105,1
24	20,3	57,9	7,9	46,5	105,0
25	21,3	57,9	7,7	51,6	104,8

Для некоторых вариантов моделирования, например, вариант 2-5, максимальный градиент температуры происходит в момент, когда температура на поверхности выше температуры в центре образца, максимальный градиент температура возникает на третьем участке режима отверждения, так как скорость нагрева на третьем участке выше (1, 2 ,3,5 К/мин), чем скорость нагрева на первом участке (0,5 К/мин).

Для вариантов 8, 9, 10, максимальные значения градиентов температур достигаются при условии, когда температура в центре выше температуры на поверхности образца.

Для остальных вариантов максимальный градиент температуры возникает на первом участке, где температура на поверхности выше температуры в центре образца, так как на этом участке связующие находятся в жидком состоянии, их теплоемкости имеют меньшее значение, а теплопроводности большее, чем аналогичные характеристики для связующих в гелеобразном и твердом

состояниях. Возникающие в процессе отверждения экзотермические эффекты на втором и третьем участке выравнивают температурное поле образца.

Для вариантов 14 и 15, хотя скорость нагрева на первом участке одинаковая (2 К/мин), скорости нагрева на третьем участке для варианта 15 (5 К/мин), выше скорости для вариантов 14 (3 К/мин), но среднее значение градиента температуры для варианта 15 ниже чем среднее значение градиента температуры для варианта 14.

В общем случае, чем больше скорости нагрева, тем меньше продолжительности процесса отверждения. Но из-за большого количества тепловыделения на четвертом участке процесса отверждения температура на поверхности гораздо выше температуры в центре образца, что приводит к увеличению времени, в течение которого имеет место выравнивания температуры. Поэтому хотя в варианте 10 скорости нагрева (5К/мин) выше чем скорости нагрева в варианте 9 (3 К/мин), но время процесса отверждения для варианта 10 выше чем время для варианта 9.

Для оптимизации использованы результаты моделирования двухступенчатого режима отверждения (см. таб.3.7). Все приведенные в табл. 3.6 варианты технологических режимов были исследованы методом идеальной точки [51, 69, 103]. Наиболее приемлемой считается альтернатива, у которой расстояние от "идеальной точки"(ИТ) минимально:

$$R_A = \sqrt[2]{(x_{\Delta T_{a,d}} - x_{\Delta T_a})^2 + (x_{\Delta T_{max,d}} - x_{\Delta T_{max}})^2 + (x_{\Delta \alpha_{a,d}} - x_{\Delta \alpha_a})^2 + (x_{\Delta \alpha_{max,d}} - x_{\Delta \alpha_{max}})^2 + (t_d - t)^2} \quad (3.1)$$

где R_A – расстояние точки от идеальной точки; $x_{\Delta T_{a,d}}$ – идеальное значение среднего градиента температуры для идеального варианта; $x_{\Delta T_a}$ – среднее значение градиента температуры; $x_{\Delta T_{max,d}}$ – идеальное значение максимального градиента температуры для идеального варианта; $x_{\Delta T_{max}}$ – максимальное значение градиента температуры; $x_{\Delta \alpha_{a,d}}$ – идеальное значение среднего степени отверждения для идеального варианта; $x_{\Delta \alpha_a}$ – среднее значение градиента степени отверждения; $x_{\Delta \alpha_{max,d}}$ – идеальное значение максимального градиента степени отверждения для идеального варианта; $x_{\Delta \alpha_{max}}$ – максимальное значение градиента

степени отверждения; t_d – идеальное значение времени отверждения для идеального варианта; t – время отверждения.

Таблица 3.8. – Результаты оптимизации

№ Варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R_A	294,7	230,9	184,0	185,9	189,1	171,3	120,6	86,6	79,7
№ Варианта	10	11	12	13	14	15	16	17	18
R_A	84,6	96,5	61,8	38,9	36,6	40,4	71,3	50,7	46,1
№ Варианта	19	20	21	22	23	24	25	-	-
R_A	46,7	46,9	64,8	63,2	64,6	67,2	70,5	-	-

В результате расчетов установлено, что наименьшее значение R_A получено для режима №14, $R=36,6$, при котором нагрев на 1 участке проводят со скоростью 2 К/мин, а на 3 участке со скоростью 3 К/мин. Полученные результаты оптимизации приведены на рис. 3.27-3.30.

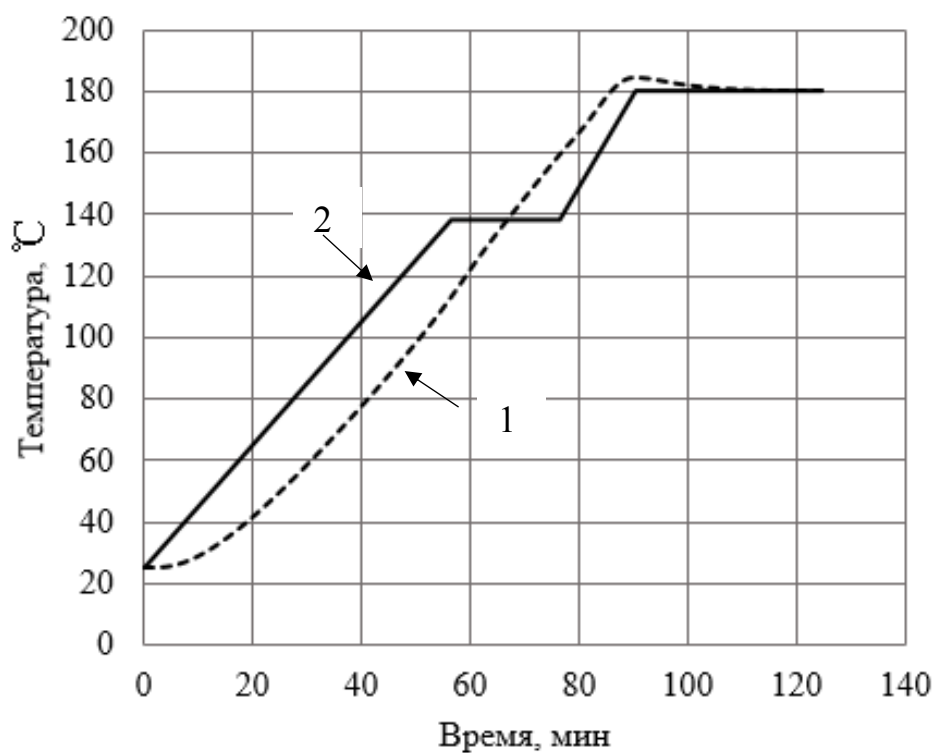


Рис. 3.27. Температурное состояние в центре образца(1) и на поверхности образца (заданный режим отверждения) (2) для оптимального режима отверждения.

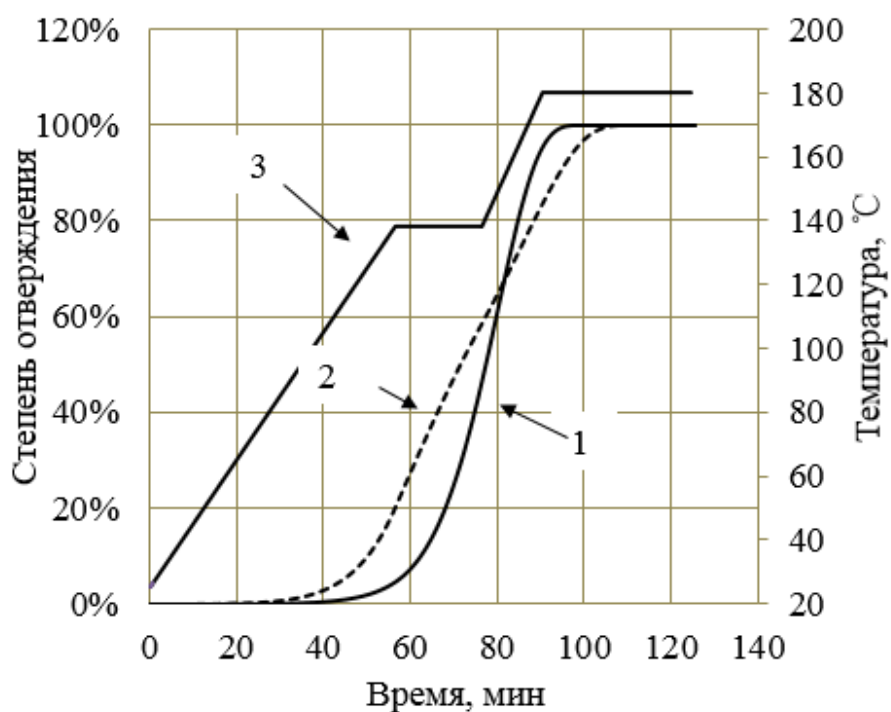


Рис. 3.28. Зависимость степени отверждения в центре (1) и на поверхности (2) образца от времени при заданном режиме отверждения(3) для оптимального режима отверждения.

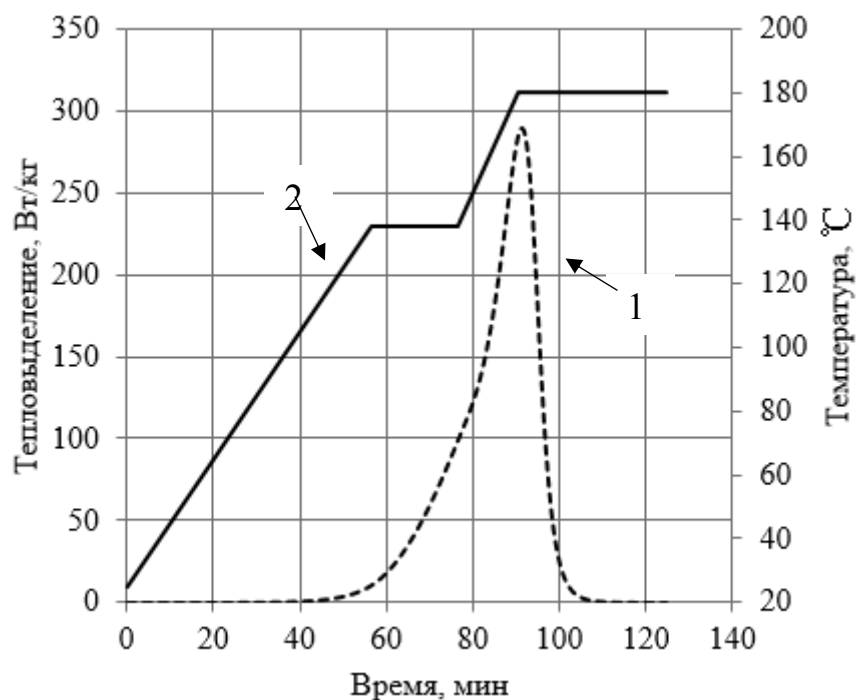


Рис. 3.29. Тепловыделение образца(1) при заданном режиме отверждения(2) для оптимального режима отверждения.

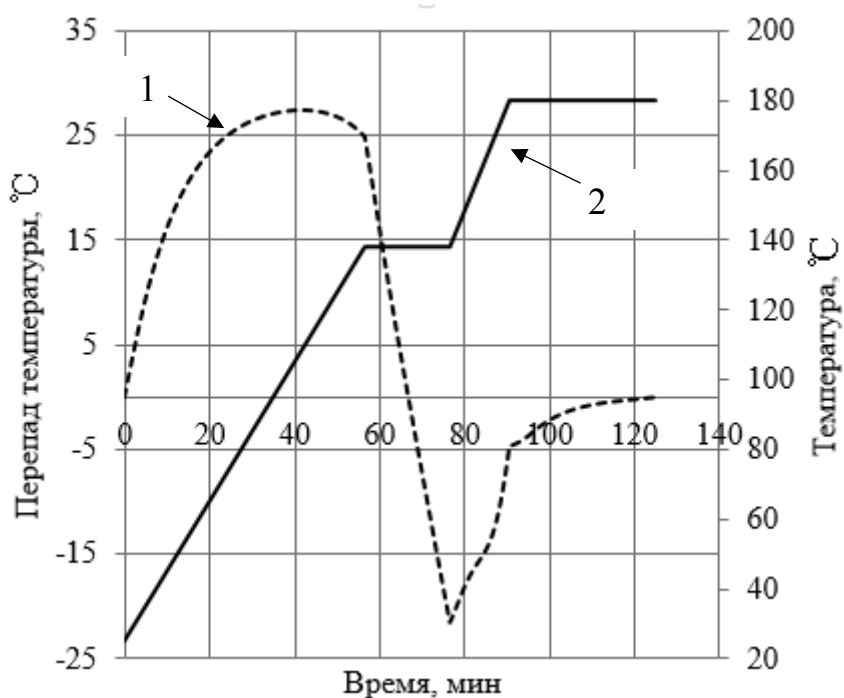


Рис. 3.30. Перепад температур в центре образца и на его поверхности(1) при заданном режиме отверждения(2) для оптимального режима отверждения.

При данном режиме отверждения на первом участке температура (рис, 3.27)

и степень отверждения (рис. 3.28) на поверхности выше, чем температура в центре образца, из-за малого количества выделяемой теплоты (рис. 3.29) в конце этого участка градиент температура (рис. 3.30) уменьшается. После начала гелеобразования количество тепловыделения увеличивается и поэтому на втором участке температура на поверхности меньше температуры в центре образца. На третьем участке количество выделяемого тепла достигает до максимального значения, что приводит к равномерности температурного поля.

При данном режиме, среднее значение перепада температур внутри и на поверхности стеклопластика составляет 14°C , максимальное значение перепада температур составляет $27,4^{\circ}\text{C}$, среднее значение перепада степени отверждения внутри и на поверхности стеклопластика составляет $5,0\%$, максимальное значение перепада температур составляет $23,4\%$, общая продолжительность процесса отверждения (до конца выдержки на четвертом участке) составляет $124,8\text{мин}$.

Предложенная методика может быть использована при оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов на основе связующих различной химической природы, отвержение которых происходит с выделением тепла.

3.5. Выводы по 3 главе

1. Разработан алгоритм определения режима отверждения образцов из ПКМ.

2. Разработана математическая модель, позволяющая описать процесс отверждения связующих, проведено моделирование процесса отверждения без и с учетом изменения их агрегатного состояния при разных скоростях нагрева. Установлено, что при повышении скорости нагрева значение погрешности температурного поля с учетом и без учета агрегатного состояния увеличивается. Из полученных результатов следует, что учет теплофизических свойств

эпоксидного материала при изменении его агрегатного состояния позволяет повысить точность на 17% при исследовании температурного состояния образца и повысить точность на 43% при исследовании перепада температур по объему образца.

3. Установлено, что экзотермические эффекты оказывают существенное влияние на значения температурных полей и степени отверждения. При одной и той же скорости нагрева, температурное поле и степень отверждения по объему углепластика распределяются более равномерно, чем по объему стеклопластика.

4. Проведено моделирование двухступенчатого режима отверждения стеклопластика. Определены значения температурных полей и степени отверждения при разных скоростях нагрева с учетом изменения агрегатного состояния и экзотермических эффектов.

5. Проведена оптимизация процесса отверждения. В результате расчетов установлено, что оптимальный режим отверждения стеклопластика - режим, при котором скорость нагрева на I участке составляет 2 К/мин, скорость нагрева на III участке составляет 3 К/мин. При данном режиме среднее значение перепада температур внутри и на поверхности стеклопластика составляет 14°C, максимальное значение перепада температур составляет 27,4°C, среднее значение перепада степени отверждения внутри и на поверхности стеклопластика составляет 5,0%, максимальное значение перепада температур составляет 23,4%, общая продолжительность процесса отверждения (до конца выдержки на четвертом участке) составляет 124,8 мин.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКОВ

4.1. Разработка геометрической модели баллона

В качестве объекта исследования в работе выбран баллон высокого давления (рис. 4.1, а) для хранения водорода, который использован в конструкции беспилотного летательного аппарата. Этот тип транспортного средства также может выполнять функции псевдоспутника, который эксплуатируется на низких орбитах (17-20 км), что обеспечивает существенно более высокую точность измерений [48, 83, 133, 139].

Для изготовления баллона высокого давления использовано эпоксидное связующее марки ЭХД, углеродная ткань марки Т300 и технология мокрой намотки. Днище баллона образовано тремя слоями, угол армирования которых составил: $\pm \varphi_{R1}$, $\pm \varphi_{R2}$, $\pm \varphi_{R3}$. Соответственно днище баллона образовано тремя зонами намотки: схема намотки зона 1 ($\pm \varphi_{R1}$), зона 2 ($\pm \varphi_{R1}$) / ($\pm \varphi_{R2}$), зона 3 ($\pm \varphi_{R1}$) / ($\pm \varphi_{R2}$) / ($\pm \varphi_{R3}$) (рис. 4.1(б))[62]. Угол армирования спиральных слоев днища составлял $\pm \varphi_i$ ($i=1, 2, 3$). В цилиндрической части баллона схема намотки составила: ($\pm \varphi_{R1}$) / ($\pm \varphi_{R2}$) / ($\pm \varphi_{R3}$) / ($\pm 90^\circ$) [62, 63, 128, 145].

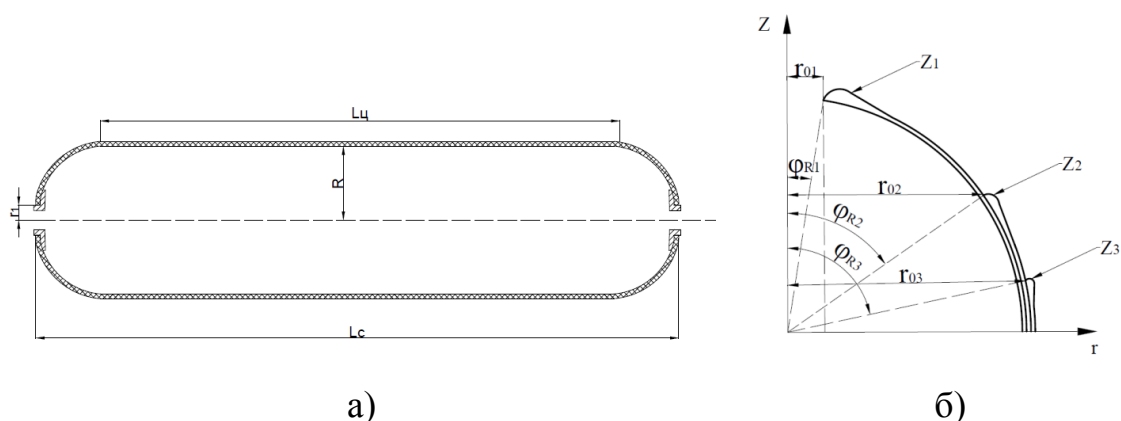


Рис. 4.1. Схема конструкции баллона высокого давления (а),
меридиональное сечение днища с тремя зонами намотки (б)

Для расчета толщины стенок баллона использована стандартная методика [62, 63]. В табл. 4.1 приведены основные геометрические размеры для расчета.

Таблица 4.1. – Основные характеристики баллона высокого давления

Показатели	Значение
Радиус цилиндрической части, м	0,31
Радиус полюсного отверстия баллона, м	0,027
Угол армирования 1-го слоя на экваторе	$\pm 5^\circ$
Угол армирования 2-го слоя на экваторе	$\pm 53,5^\circ$
Угол армирования 3-го слоя на экваторе	$\pm 78^\circ$
Длина, м	2,18
Длина цилиндрической части, м	1,71
Толщина элементарного слоя, мм	0,15
Давление разрушения, МПа	20
Масса водорода в баллоне, кг	4,938
Предел прочности композита при растяжении вдоль волокон, МПа	1520

При расчетах вводим допущение, что днище является равнонапряженным [63], т.е.:

$$\bar{\sigma}_1 \cdot \sum_{i=1}^j h_i(r) \cdot \cos^2 \varphi_i(r) = \frac{1}{2} \bar{P} \cdot R_2 \quad (4.1)$$

$$\bar{\sigma}_1 \cdot \sum_{i=1}^3 h_{Ri} \cdot \sin^2 \varphi_{Ri} = \bar{P} \cdot R \quad (4.2)$$

$$R_2 = \frac{R^3 \sqrt{r^2 - r_{0i}^2}}{r^2 \sqrt{R^2 - r_{0i}^2}} \quad (4.2)$$

$$h_i(r) = \frac{h_{Ri} \cdot R \cdot \cos \varphi_{Ri}}{r \cos \varphi_i(r)} \quad (4.3)$$

где i – число слоев, j – число слоев, проходящих через сечение с радиусом r , $\bar{\sigma}_1$ – предел прочности при растяжении вдоль волокон, МПа; h_{Ri} – толщина i -го слоя на экваторе днища, м; φ_{Ri} – угол армирования i -го слоя на экваторе днища(см.

рис.4.1, б); h_i – толщина i -го слоя, м; r – радиус рассмотренной точки, м; φ_i – угол армирования спиральных слоев днища, град; \bar{P} – давление разрушения, Мпа; R – радиус баллона цилиндрической части, м.

В случае геодезической траектории угол армирования определяется равенствами:

$$\sin \varphi_i(r) = \frac{r_{0i}}{r} \quad (4.4)$$

$$\sin \varphi_{Ri}(r) = \frac{r_{0i}}{R} \quad (4.5)$$

где r_{0i} – радиус полюсного отверстия i -го слоя.

Построение контура днища начинается с участка, примыкающего к цилиндрической части, уравнение образующей для 3-го зона днища имеет вид:

$$z_3 = - \int_1^{\bar{r}} \frac{R \cdot \bar{r}^3}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^3 a_i \sqrt{\bar{r}^2 - \bar{r}_{0i}^2}\right)^2 - \bar{r}^6}} d\bar{r} \quad (4.6)$$

Для первой и второй зон днища:

$$z_j = - \int_{\bar{r}_{0(j+1)}}^{\bar{r}} \frac{R \cdot \bar{r}^3}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^j a_i \sqrt{\bar{r}^2 - \bar{r}_{0i}^2}\right)^2 - \bar{r}^6}} d\bar{r} + z_{j+1}(\bar{r}_{(j)}) \quad (4.7)$$

$$a_i = \frac{h_{Ri} \cdot \bar{\sigma}_1}{P \cdot R} \sqrt{1 - \left(\frac{r_i}{R}\right)^2} \quad (4.8)$$

где $\bar{r} = r / R$; h_{Ri} – толщина экватора баллона, м; r – радиус рассматриваемой точки, м; r_i – радиус i -го слоя, м; $r_{(j)}$ – радиус в границе j -го ($j=1,2$) зонам.

Кривая контура днища баллона показаны в рис 4.2.

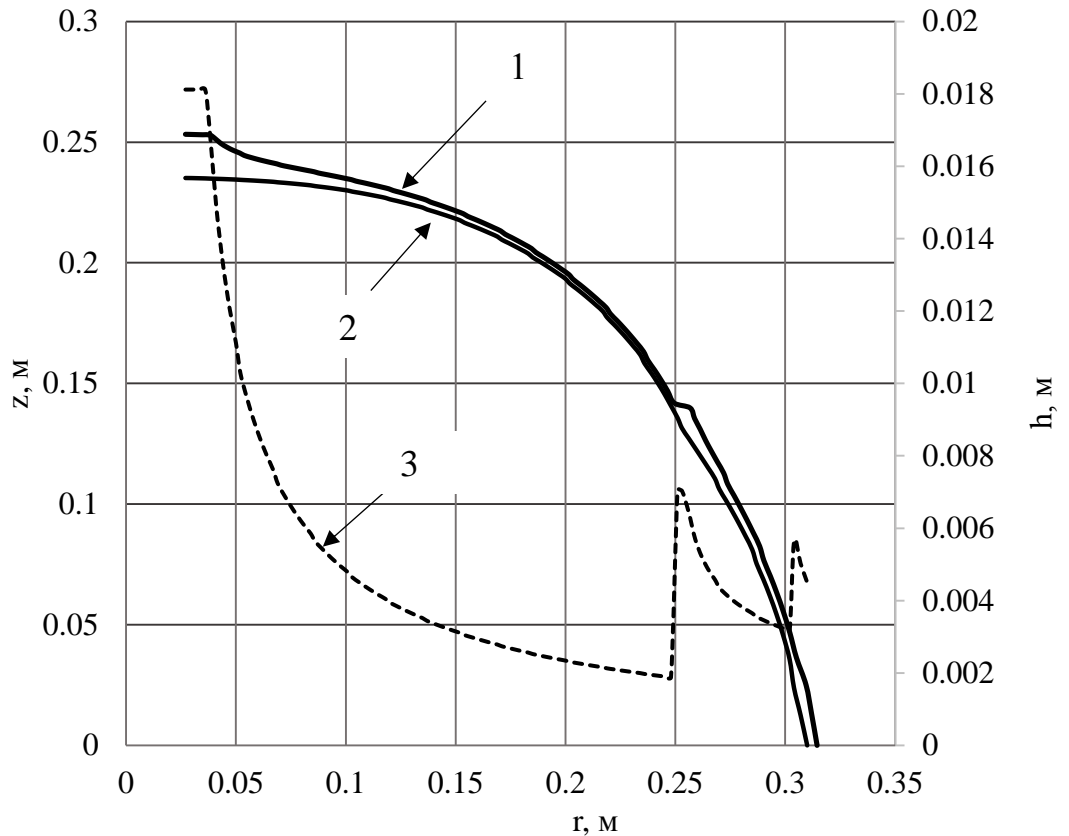


Рис. 4.2 . Контуры днища БВД (1) наружного,(2) внутреннего слоев и (3) толщина баллона

По полученному контуру построена модель, позволяющая рассчитать кинетику процесса отверждения (рис.4.3, а). Для удобства анализа результатов моделирования, по контуру баллона нанесены четыре точки (рис. 4.3, б), которые далее в работе используются для обозначения участков контура днища, на которых определяются искомые значения температур, степени отверждения и интенсивность тепловыделения.

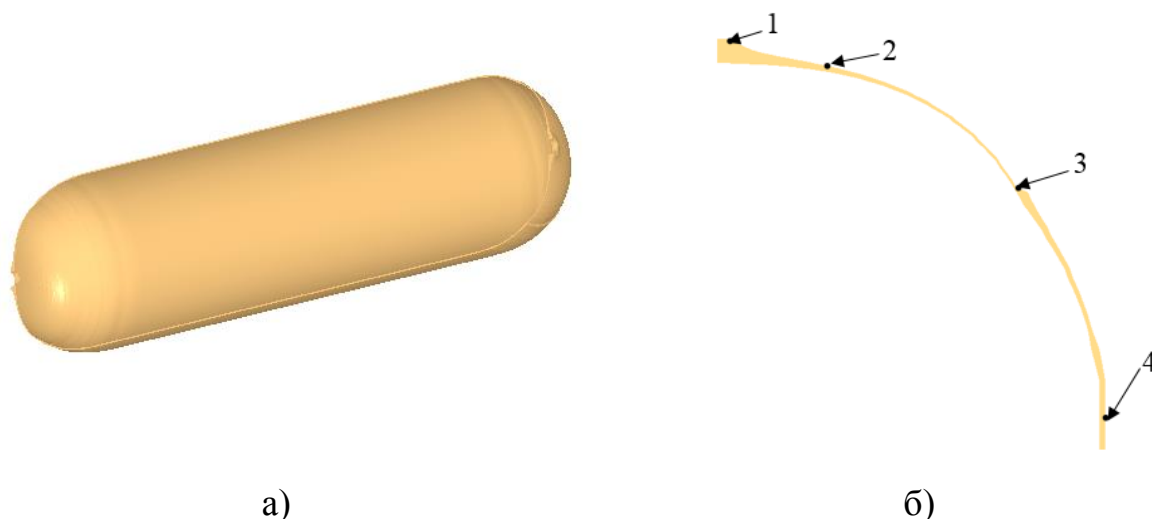


Рис. 4.3. Конечно-элементная модель сечения днища баллона высокого давления (а) и его контур (б) с указанием характерных точек

Днище баллона по сечению (см. рис. 4.3, б) имеет различную толщину, величина которой изменяется от 1,9 мм в точке 3 до 18,1 в точке 1. Толщина баллона в цилиндрической части составляет 4,5мм. Таким образом, толщина днища по контуру изменяется в 4 раза.

4.2. Исследование кинетики процесса отверждения баллона высокого давления

Для оценки кинетики процесса нагрева, выделены три области: I – участок нагрева до температуры гелеобразования, II – участок выдержки при температуре гелеобразования и участок III – нагрев до заданной температуры отверждения. Скорость нагрева на первом и на третьем участке составляет 3 К/мин.

Для анализа теплообмена в процессе отверждения в работе использовано общее уравнение теплопроводности с учетом конвекции и экзотермических эффектов связующих (уравнение 1.11).

В процессе нагрева баллона высокого давления в печи между его поверхностью и окружающей средой существует конвективный теплообмен. Поэтому граничное условие:

$$n_{xx}\lambda_{xx}\frac{\partial T}{\partial x} + n_{zz}\lambda_{zz}\frac{\partial T}{\partial z} = -h(T - T_0) \quad (4.9)$$

Начальное условие:

$$\begin{aligned} T_{t=0} &= T_0 \\ \alpha_{t=0} &= 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

где n_{xx} , n_{yy} , n_{zz} – компоненты внешней единичной нормали к граничной поверхности по осям x , y , z соответственно; λ_{xx} , λ_{yy} , λ_{zz} – теплопроводности анизотропного материала, Вт/(м·К); T – абсолютная температура образца, К; T_0 – температура окружающей среды, К; h – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); $T_{t=0}$ – начальная температура, К; $\alpha_{t=0}$ – начальная степень отверждения, %.

В табл. 4.2 приведены значения коэффициентов для используемого материала.

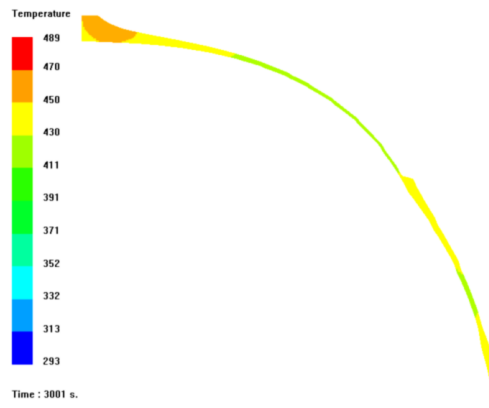
Таблица 4.2. – Теплофизические характеристики углепластика и его
КОМПОНЕНТОВ

Наименование	Значение
Теплоемкость углеродной ткани, Дж/(кг·К)	600
Теплопроводность углеродной ткани, Вт/(м·К)	2
Коэффициент теплоотдачи Вт/(м ² ·К)	50
Плотность(кг/м ³)	1500
Количество теплоты, выделяемой в процессе отверждения, Дж/кг	$3,1 \cdot 10^5$

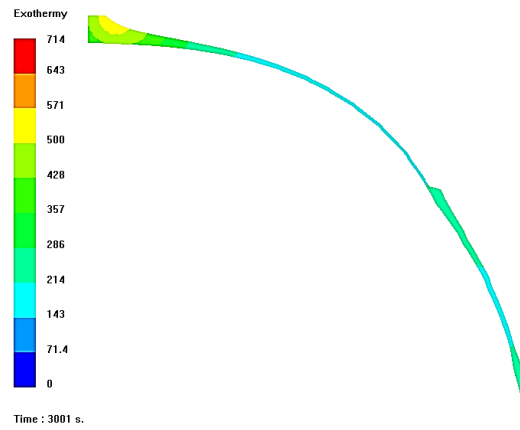
По ранее разработанной методике (см. главу 2), определены значения теплоемкости и теплопроводности связующего (табл. 2.4 и табл. 2.6) в зависимости от степени его отверждения.

С использованием этих данных и теплофизических коэффициентов используемого материала (табл. 4.2), определены значения температурных полей, степени отверждения и интенсивности тепловыделения в различные моменты времени отверждения. Анализ полученных результатов показал (рис. 4.4-4.7), что в процессе отверждения имеет место неравномерный нагрев не только по

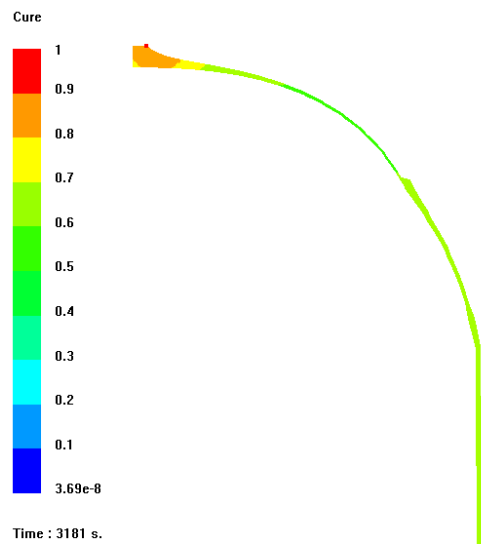
контуру днища, но и по толщине. Наибольшие значения температур зафиксированы в точке 1. При увеличении продолжительности нагрева (см. рис. 4.4), например, с 8 до 50 мин, имеет место не только повышение температуры, но и увеличивается площадь неравномерно нагретых поверхностей. Аналогичным образом изменяется степень отверждения. Например, на рис. 4.4(в), видны участки в районе точки 3, на которых степень отверждения ниже, чем в точках 1.



a)



б)



в)

Рис. 4.4. Температурное состояние (а), интенсивность тепловыделения (б) и степень отверждения (в)

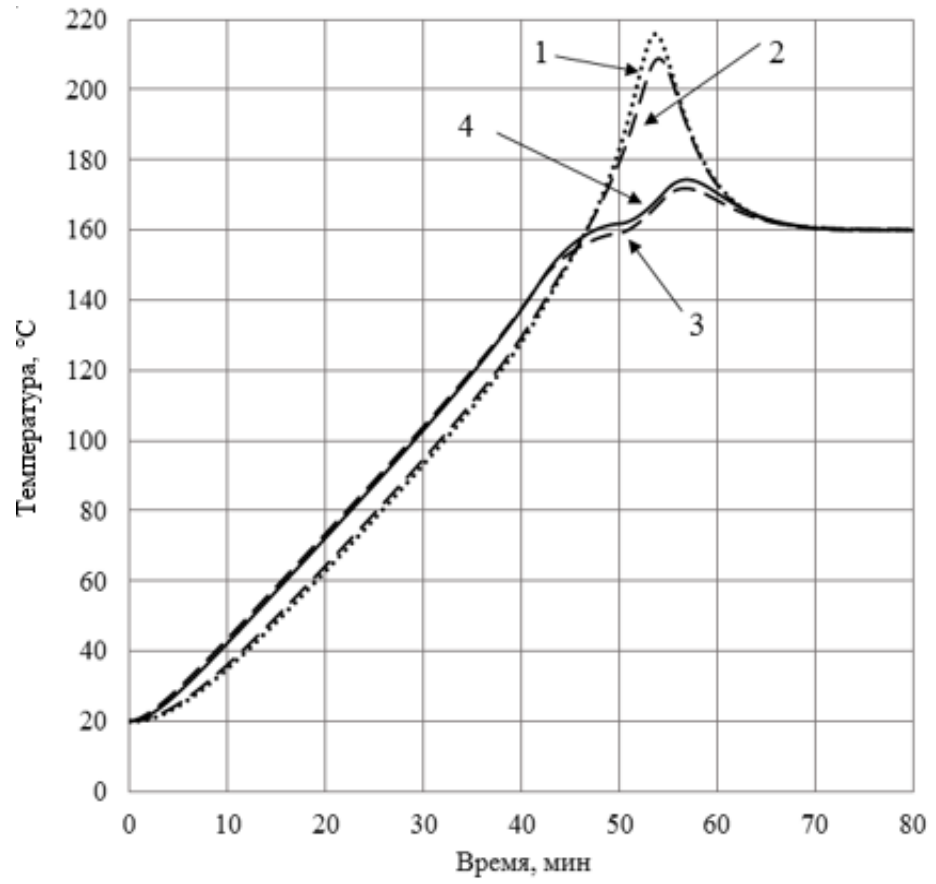


Рис. 4.5. Температурное состояние в точках 1(1), 2(2), 3(3),4(4).

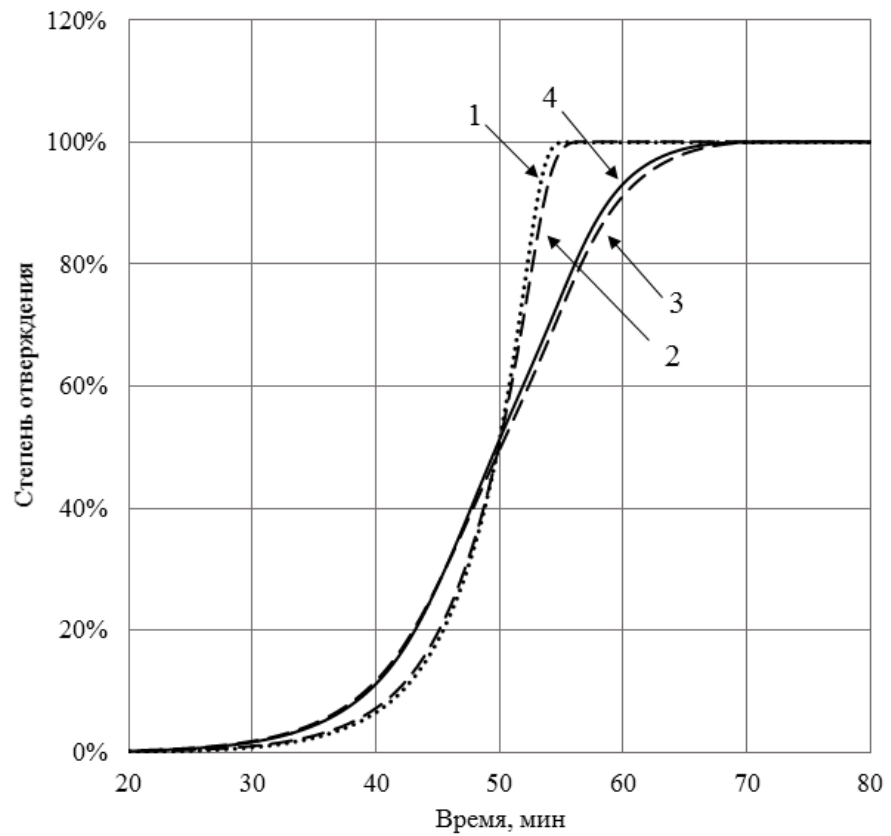


Рис. 4.6. Степень отверждения в точки 1(1), 2(2), 3(3),4(4)

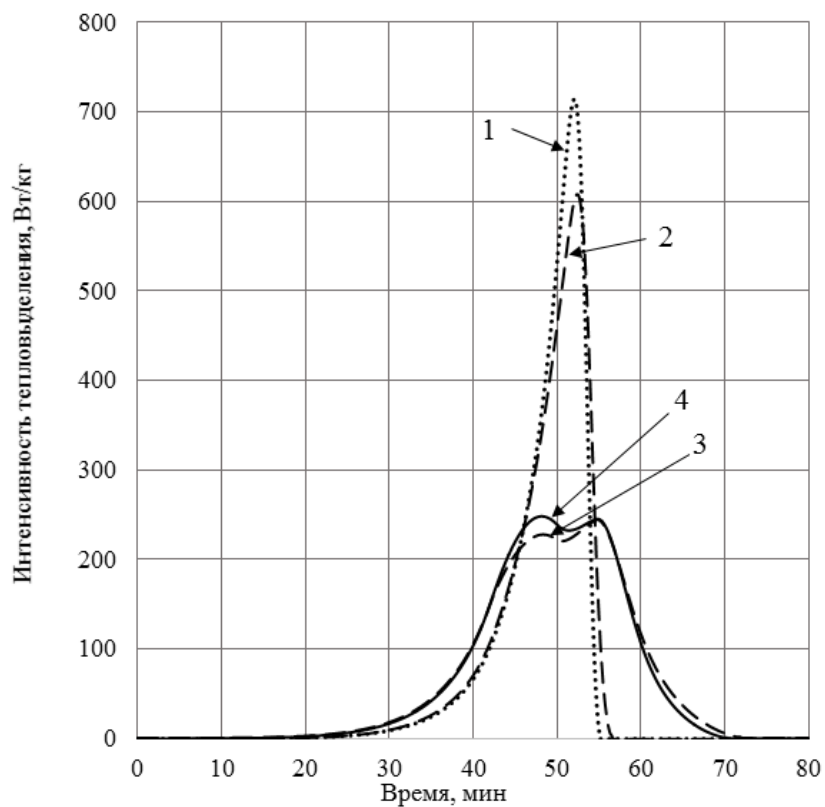


Рис. 4.7. Зависимость интенсивности тепловыделения от времени в процессе отверждения баллона в точках 1(1), 2(2), 3(3),4(4).

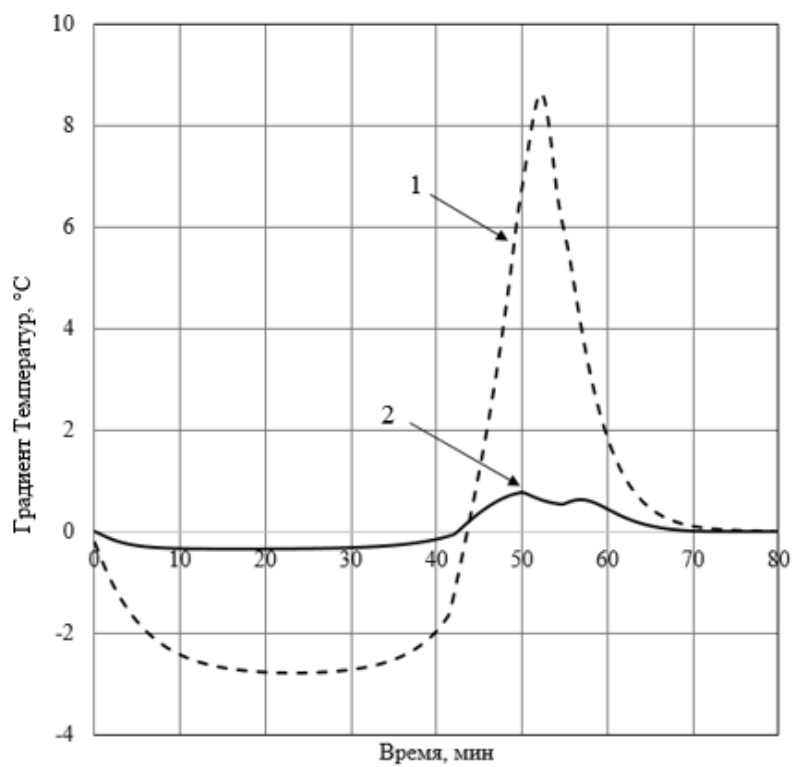


Рис. 4.8. Градиент температуры по толщине в точке 1(1) баллона и в точке 3(2) баллона

В результате расчетов установлено, что чем больше толщина, тем большее количество тепла выделяется в процессе отверждения. Этот дополнительный тепловой поток приводит к увеличению скорости повышения температур и степени отверждения, значение которого выше на более толстом участке дна. Например, начиная с 50 мин с начала отверждения (рис.4.4, в), в точках 1 и 2 появляется дополнительный тепловой поток, что приводит к повышению скорости нагрева (рис. 4.5).

Известно [56, 90], что чем выше скорость нагрева, тем больше интенсивность тепловыделения, что хорошо согласуется с полученными результатами, на рис. 4.7 видно, что в точке 1 (участок максимальной толщины) интенсивность тепловыделения также имеет максимальное значение. В точках 3, 4 толщина, наоборот, минимальна, что приводит к возникновению столь же малой концентрации теплового потока. Аналогичным образом изменяется степень отверждения.

На рис. 4.8 приведены значения градиента температур по толщине. Полученные результаты полностью согласуются с ранее найденными значениями температурных полей, при увеличении толщины имеет место повышение градиента температур. Для удобства анализа полученных результатов они приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. – Кинетические параметры процесса тепловыделения

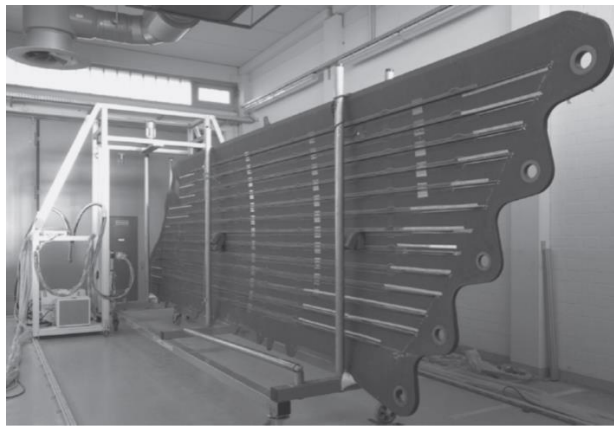
Параметры		Точки на днище, см. рис. 2, б			
		1	2	3	4
Толщина, мм		18,1	9	1,9	4,5
Время, мин	- начала химической реакции	20,5	19,5	16,9	17,2
	- окончания химической реакции	55,2	56,7	71,9	70,3
	- максимальной скорости химической реакции	52,1	52,5	54,8	48,2
Интенсивность тепловыделения, Вт/кг		712,2	608,3	245,1	248,3
Максимальное значение температуры, °С		215,9	208,8	172,0	174,3

Анализ полученных результатов показал, что максимальное количество тепла выделяется в точке 1, минимальное в точке 3. Таким образом, температурное поле по контуру днища изменяется нелинейно, значения температур уменьшаются от точки 4 до точки 3, далее температура на поверхности детали увеличивается от точки 3 до точки 2 и на участке от точки 2 до точки 1. Аналогичным образом изменяется степень отверждения. При повышении толщины конструкции, из-за концентрации теплового потока, максимальное значение температуры и интенсивности тепловыделения увеличивается и поэтому необходимо проводить нагрев с минимальной скоростью.

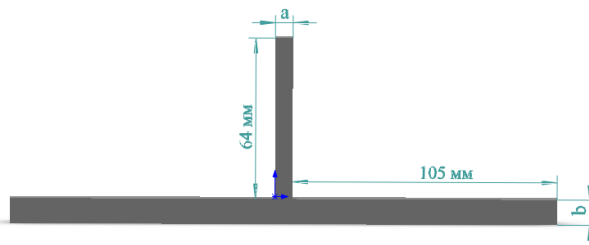
Для обеспечения более равномерного распределения температурных полей по длине и толщине конструкции, в работе проведено моделирование при меньшей скорости нагрева, значения которой на 1 участке (см. рис. 3) составили 3 К/мин и 1 К/мин на участке 3. Предлагаемый режим нагрева приводит к увеличению продолжительности отверждения в 5%, однако снижает значения градиентов температур по толщине в 8% и по длине в 11%.

4.3. Исследование кинетики отверждения стрингера из углепластика

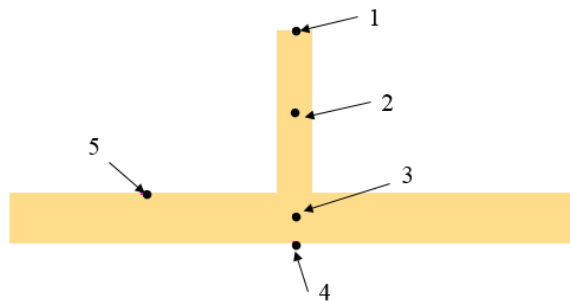
В качестве объекта исследования использован стрингер крыла самолета А319[98], габаритные размеры которого показаны на рис.4.9 (б). Для удобства анализа результатов моделирования по контуру стрингера нанесены пять точек (рис. 4.9, в): точки 1,4,5 находятся на поверхности стрингера, точки 2 и 3 располагаются в центре верхней и нижней его части.



а)



б)



в)

Рис. 4.9. Элементы крыла самолета (а), схема стрингера (б) и с указанием характерных точек (в)

Отверждение стрингера проводили при скорости нагрева 3 °С/мин по схеме, показанной на рис. 3.1. для расчетов использовались ранее найденные значения коэффициента теплопроводности (см. табл. 2.6) и теплоемкости (см. табл. 2.4). Исследовано влияние условий конвекции на кинетику процесса отверждения при двух режимах:

- условия свободной конвекции воздуха, что реализовано при нагреве в стандартных сушильных шкафах (коэффициент теплоотдачи составляет 10Вт/(м²·К);

- условия вынужденной конвекции воздуха, что реализовано в современном сушильном оборудовании (коэффициент теплоотдачи изменялся в диапазоне 50 – 150 Вт/(м²·К).

Моделирование кинетики процесса отверждения проводили с использованием программного обеспечения ESI PAM-RTM. В результате моделирования кинетики процесса отверждения определены значения интенсивности тепловыделения, температуры и степени отверждения в различные моменты времени отверждения. В рис.4.10 показаны результаты моделирования на 53 мин, когда коэффициент теплоотдачи составляет 50 Вт/(м²·К)).

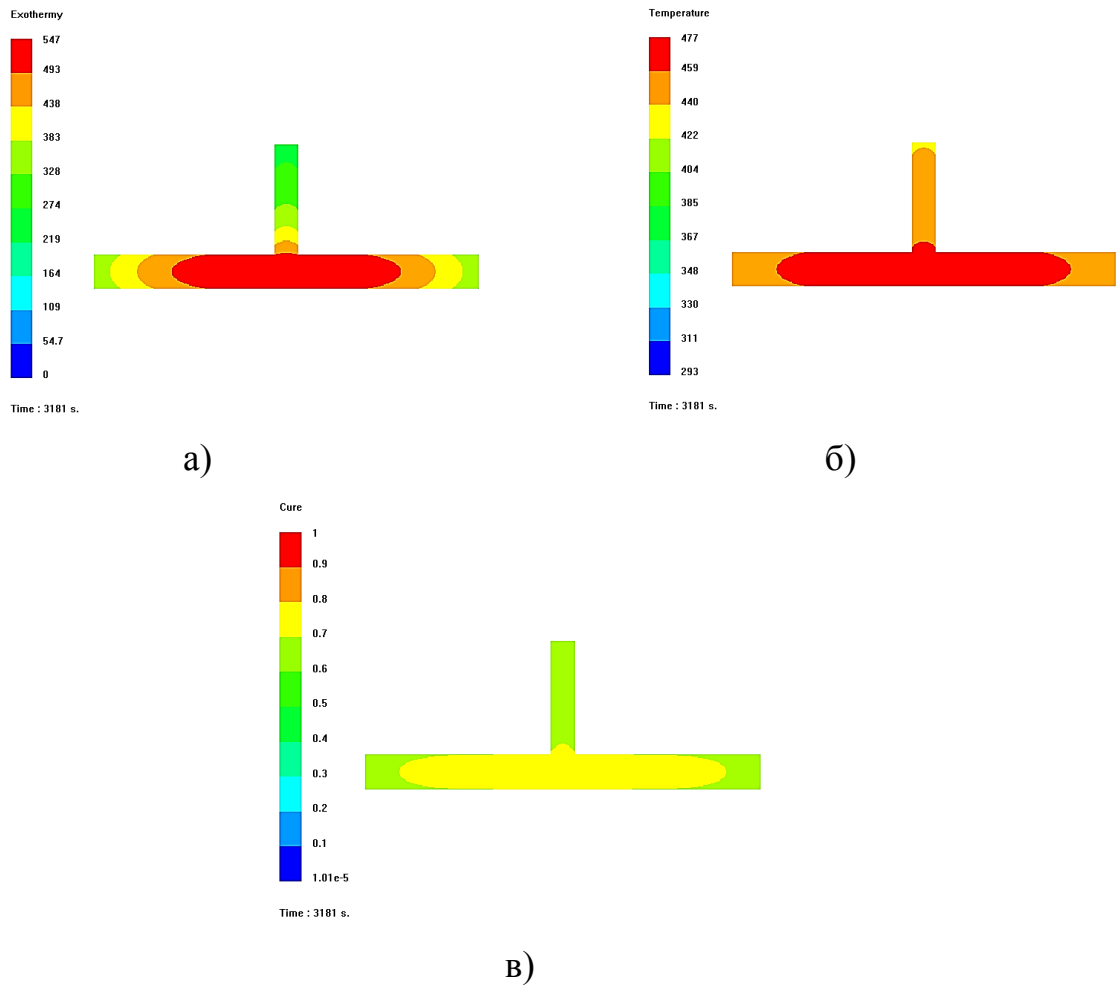


Рис. 4.10. Результаты моделирования интенсивности тепловыделения (а), температурного состояния(б), степени отверждения (в) на 53мин процесса отверждения

В результате моделирования установлено, что в процессе отверждения стрингера имеет место неравномерное распределения степени отверждения и установлено, что максимальная концентрация тепловых полей находится вблизи точки 3.

В рис. 4.11 – 4.12 показаны интенсивность тепловыделения, температурное поле и степень отверждения в зависимости от времени отверждения в различных точках стрингера, когда коэффициент теплоотдачи составляет $50 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Все обозначения точек, в которых проводили расчеты, даны в соответствии с рис. 4.9, в. Для удобства анализа полученных результатов они приведены в табл.4.4.

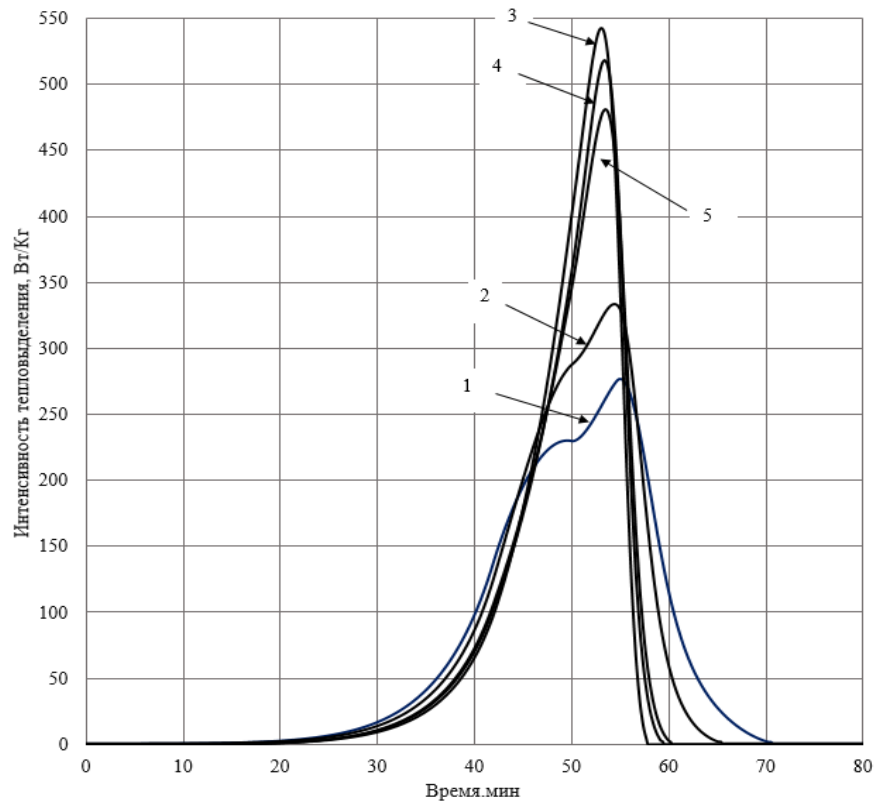


Рис. 4.11. Интенсивность тепловыделения различных участков стрингера

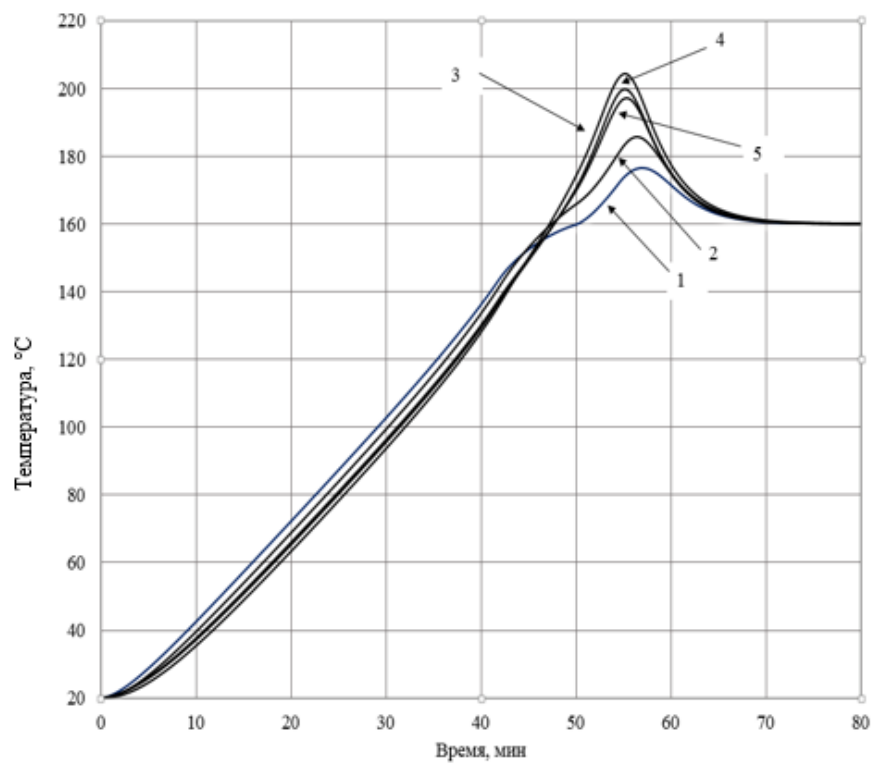


Рис. 4.12. Температурное состояние различных участков стрингера

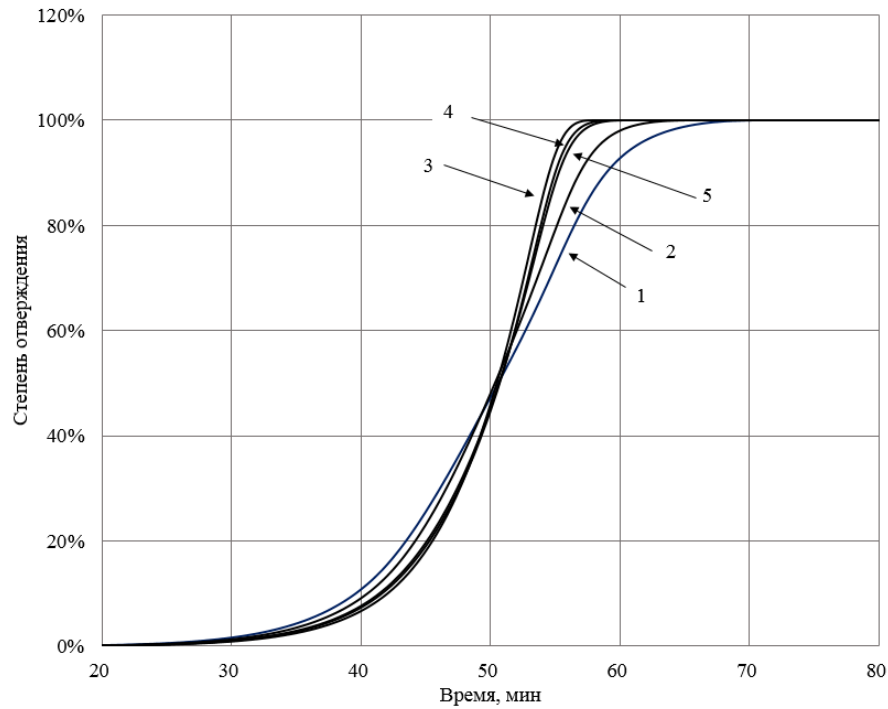


Рис. 4.13. Степень отверждения различных участков стрингера

Таблица 4.4. – Кинетические параметры процесса тепловыделения

Параметры		Различные участки стрингера (см. обозначение на рис. 4.9, в)				
		1	2	3	4	5
Время, мин	- начало химической реакции	20,2	21,2	22,9	22,4	21,9
	- окончание химической реакции	70,5	65,4	57,7	59,4	60,4
Интенсивность тепловыделения, Вт/кг		276,4	333,2	542,5	518,0	481,1
Максимальное значение температуры, °С		176,4	185,5	204,3	199,9	197,2

В результате проведенных расчетов установлено, что максимальная интенсивность тепловыделения – на втором участке режима отверждения (см. рис. 3.1). Процесс тепловыделения протекает неравномерно, что приводит к такому же неравномерному процессу отверждения. Среди рассмотренных пяти участков стрингера, самое интенсивное тепловыделение зафиксировано в

точке 3. В начале процесса отверждения из-за низкой теплопроводности, значения температур на этом участке стрингера ниже, чем на остальных его поверхностях, однако из-за большей интенсивности тепловыделения (см. рис.4.11) самое большое значение температуры наблюдается именно в этой точке (см. рис.4.12). Таким образом, именно в точке 3 будет происходить перегрев и, как следствие, возникновение остаточных напряжений.

В работе, проведено моделирование при трех значениях коэффициента теплоотдачи 10, 50, 150 Вт/(м²·К). В рис 4.14 и 4.15 и в табл. 4.5 показаны зависимости температур и интенсивности тепловыделения в точке 3 от времени при различных условиях конвекции.

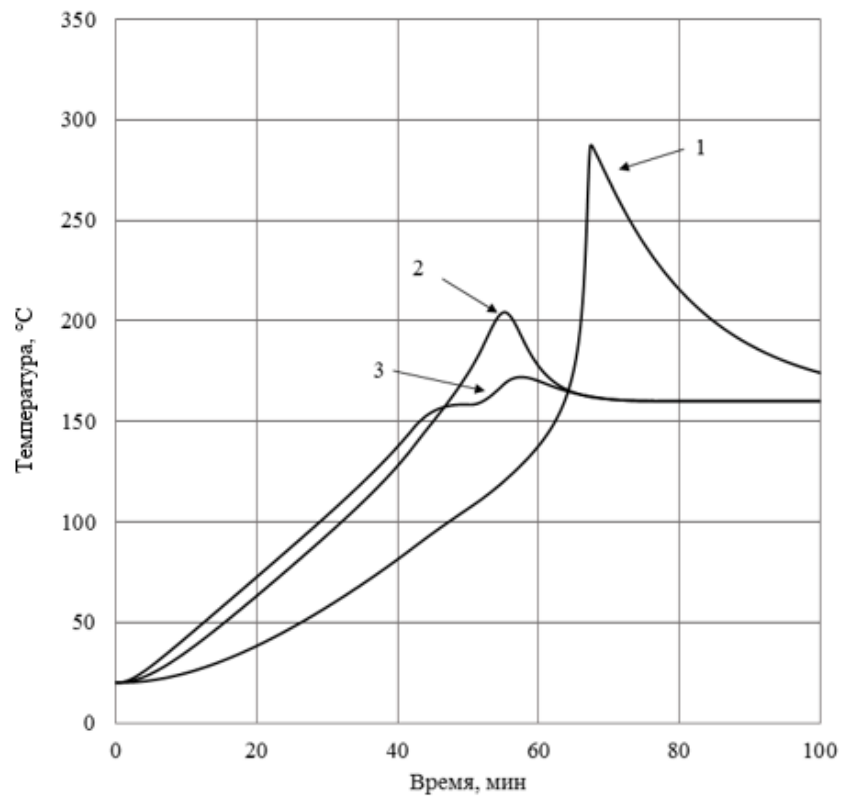


Рис. 4.14. Температурное состояние в точке 3 при значении коэффициента теплоотдачи 10 Вт/(м²·К) (1), 50 Вт/(м²·К) (2), 150 Вт/(м²·К) (3).

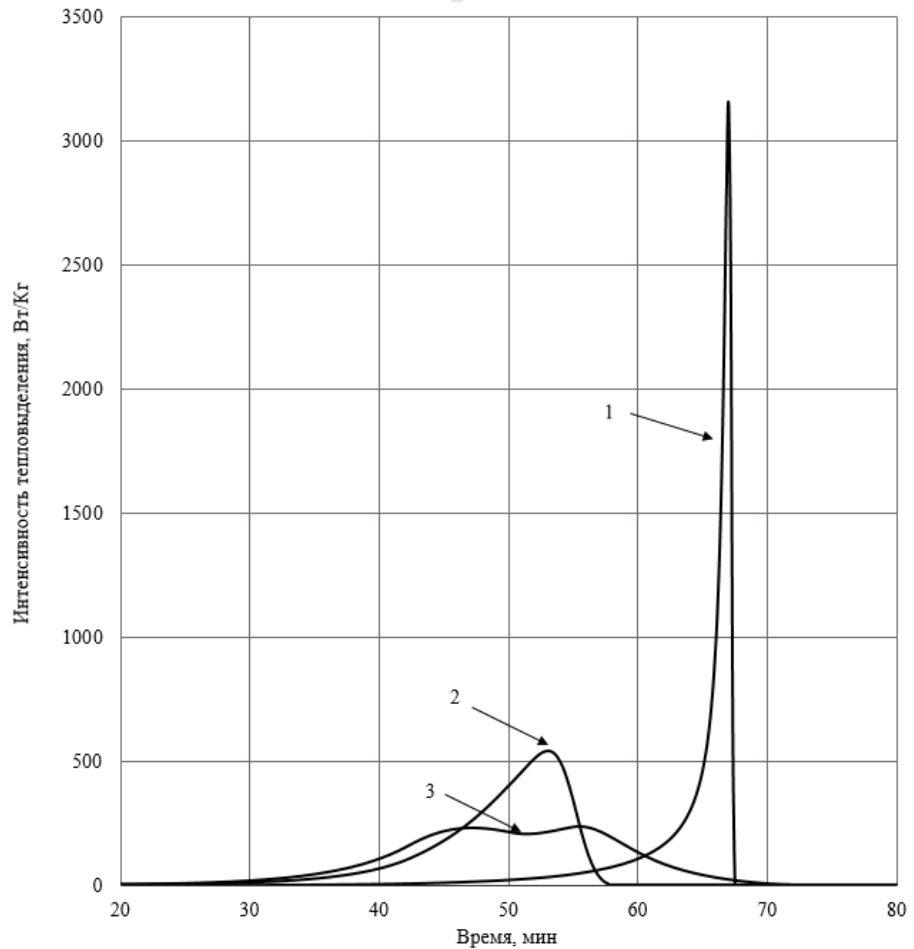


Рис. 4.15. Интенсивность тепловыделения в точке 3 при значениях коэффициента теплоотдачи $10 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ (1), $50 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ (2), $150 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ (3).

Таблица 4.5. – Результаты моделирования при различных условиях конвекции

Исследуемые параметры	Коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$,		
	10	50	150
Максимальная температура в точке 3, $^{\circ}\text{C}$	287,5	204,3	172,1
Максимальная интенсивность тепловыделения, $\text{Вт}/\text{кг}$	3151,8	542,5	234,1
Максимальный градиент температуры между точками 1 и 3, $^{\circ}\text{C}$	56,5	31,2	9

В результате проведенных расчетов установлено, что при повышении

значения коэффициента теплоотдачи из 10 до 150 Вт/(м²·К), интенсивность тепловыделения в точке 3 уменьшается в 13 раз, максимальная температура на этом же участке стрингера уменьшается на 40%, максимальный градиент температуры между точки 1 и 3 уменьшается в 6 раз. Чем выше значения коэффициента теплоотдачи, тем равномернее значения температурных полей.

Далее в работе исследовано влияние масштабного фактора и рассмотрены 3 варианта стрингеров, отличающиеся геометрическими размерами (табл. 4.6).

Таблица 4.6. – Размеры стрингеров

№ Варианта	Толщина a (см. рис.4.9), мм	Толщина b (см. рис.4.9), мм
1	7	10
2	14	20
3	21	30

Моделирование кинетики процесса отверждения проводили, как и ранее, с использованием программного обеспечения ESI PAM-RTM. Полученные результаты приведены на рис. 4.16-4.18.

Для удобства анализа влияния масштабных факторов на кинетику процесса отверждения, результаты расчетов приведены в табл. 4.7.

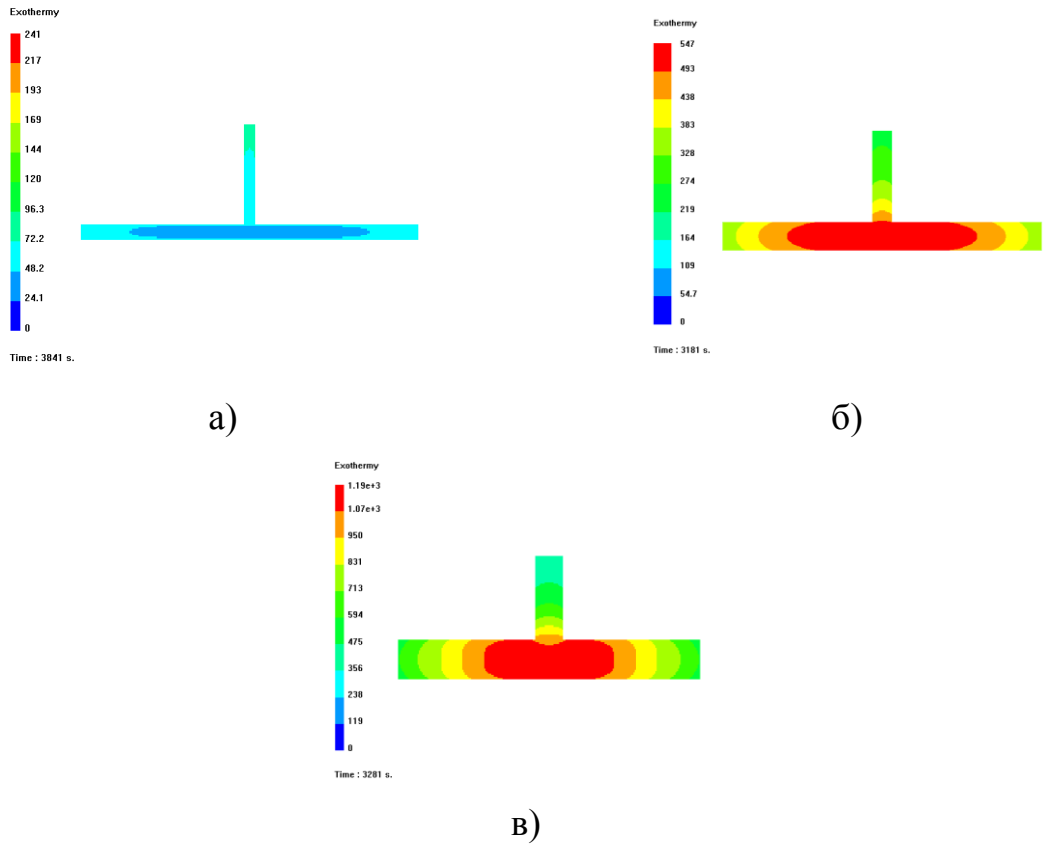


Рис. 4.16. Интенсивность тепловыделения стрингеров №1(а), №2(б), №3(в)

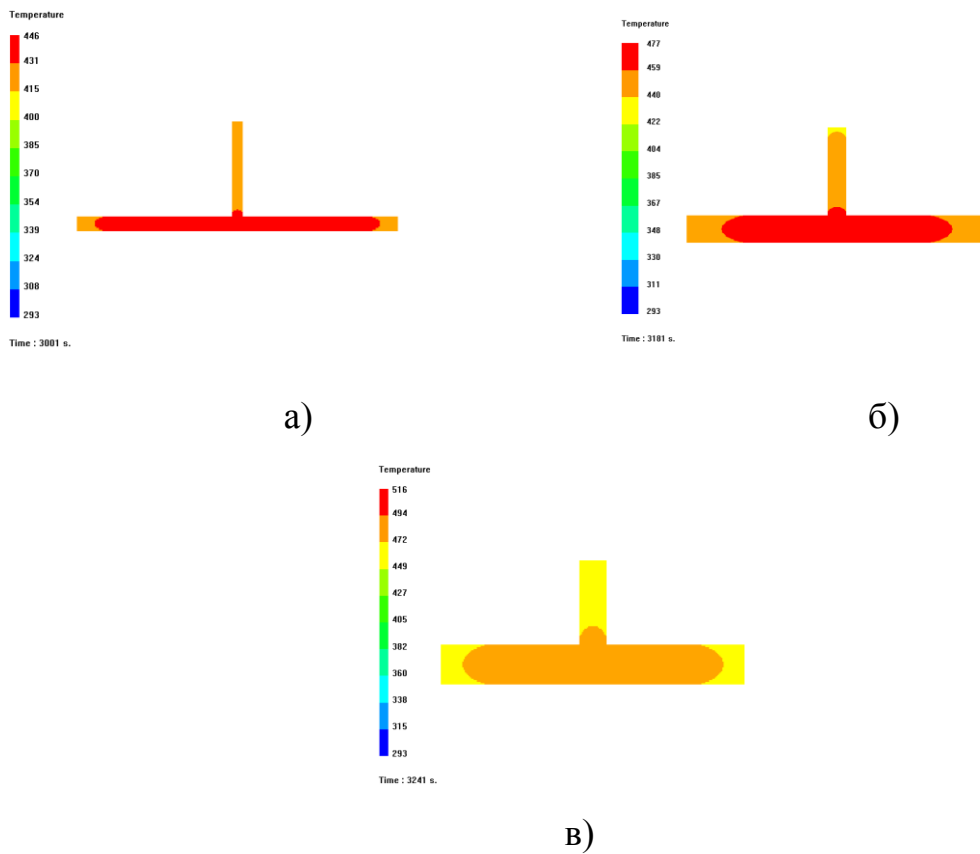


Рис. 4.17. Температурное поле стрингеров №1(а), №2(б), №3(в)

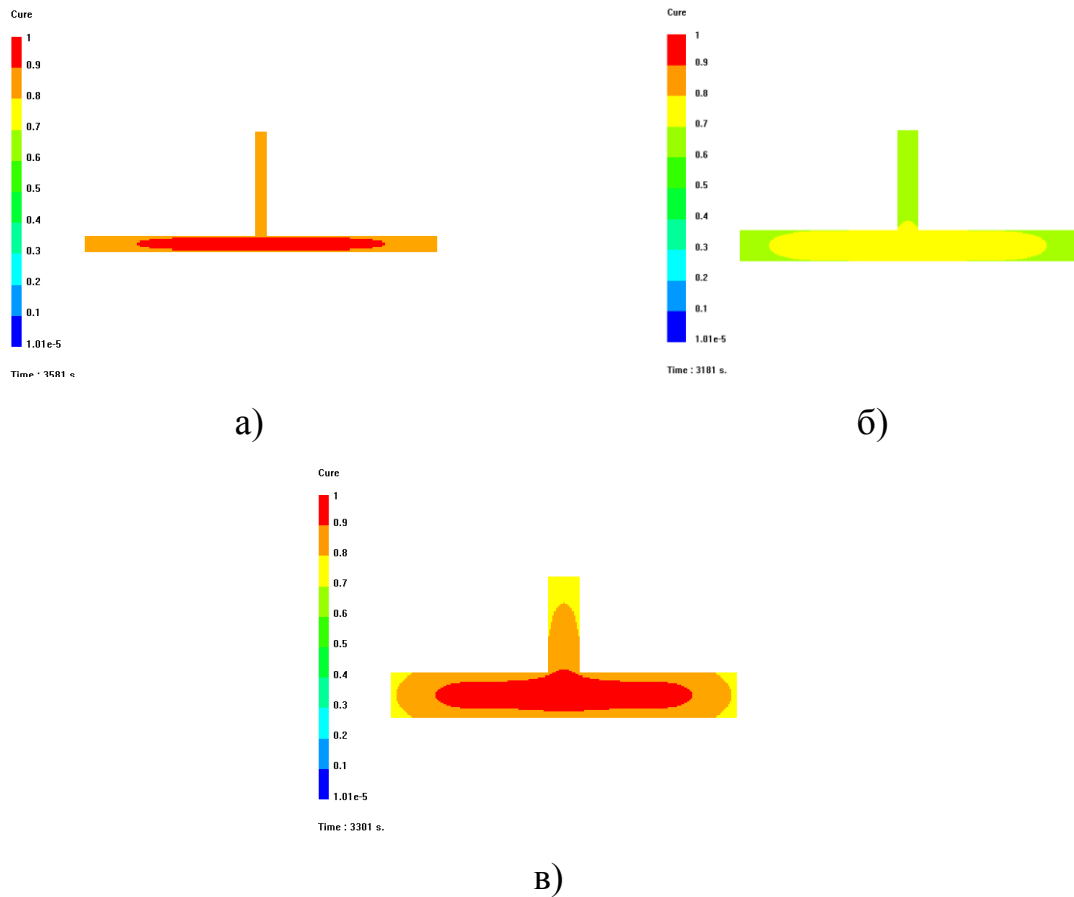


Рис. 4.18. Степень отверждения стрингеров №1(а), №2(б), №3(в)

Таблица 4.7. – Температурное состояние и степень отверждения стрингеров различных габаритов

Параметры	Номер варианта по табл. 4.6		
	№ 1	№ 2	№ 3
Достижимое максимальное значение температуры, °С	173,0	204,3	243,2
Среднее значения градиента температур между точками 1 и 3, °С	3,0	7,4	12,5
Среднее значения градиента степени отверждения между точками 1 и 3, %	1,6	2,8	3,0
Разница максимальной достигаемой интенсивности тепловыделения между точками 1 и 3, Вт/кг	55,8	287,7	793,6

В результате проведенных расчетов установлено, что для стрингеров

различных геометрических размеров имеют место подобные закономерности изменения кинетики процесса отверждения. Для всех рассмотренных вариантов конструкции, максимальная концентрация тепловыделения температур и степень отверждения наблюдают в точке 3. В точке 3 процесс отверждения начинается позже, но заканчивается ранее, чем в других точках. Процесс отверждения стрингера наименьших габаритов (№ 1) начинается ранее на 6 мин, закончится позже на 15 мин в точке 3. В этой точке максимальная интенсивность тепловыделения стрингера большего размера выше в 5 раз, чем для стрингера меньших размеров. Для стрингера наибольших габаритов (№ 3) максимальное значение температуры в процессе отверждения достигает 243,2 °С, что выше на 70°С по сравнению с вариантом №1.

Таким образом, в результате исследования влияние масштабного фактора установлено, что при увеличении габаритов стрингера в 3 раза, интенсивность тепловыделения увеличивается более чем в пять раз, максимальная температура стрингера повышается на 40%, средний градиент температуры по площади стрингера увеличивается в 4,2 раз, среднее значения градиента степени отверждения между точками 1 и 3 увеличивается в 2 раза, и разница максимальной достигаемой интенсивности тепловыделения между точками 1 и 3 увеличивается в 14 раз.

4.4. Выводы по 4 главе

1. С использованием программного обеспечения ESI PAM-RTM проведено моделирование кинетики процесса отверждения изделий из углепластиков. На примере баллона высокого давления и стрингера самолета А319, определены значения температурных полей, степени отверждения и интенсивности тепловыделения на различных участках исследуемых изделий.

2. В результате проведенных расчетов установлено, что в процессе отверждения баллона высоко давления из углепластика имеет место

неравномерный нагрев не только по контуру днища, но и по толщине. Наибольшие значения температур зафиксированы на днище баллона в точке 1. При повышении толщины изделия увеличивается количество выделяемого тепла и этот дополнительный тепловой поток приводит к увеличению скорости повышения температур и степени отверждения, значение которого выше на более толстом участке днища.

3. На примере конструкции баллона высокого давления показано, что для обеспечения более равномерного распределения температурных полей по длине и толщине конструкции, целесообразно использовать следующие режимы нагрева: на 1 участке—3 К/мин, на 3 участке—1 К/мин. Предлагаемый режим нагрева приводит к увеличению продолжительности отверждения в 5%, однако снижает значения градиентов температур по толщине в 8% и по длине в 11%.

4. На примере конструкции стрингера показано, что процесс нагрева протекает неравномерно, что приводит к такому же неравномерному процессу отверждения. Среди рассмотренных пяти участков стрингера, самое интенсивное тепловыделение зафиксировано в нижней части стрингера (точка 3), что приводит к ее перегреву. При повышении значения коэффициента теплоотдачи из 10 до 150 Вт/(м²·К), интенсивность тепловыделения уменьшается более чем в десять раз, максимальная температура на этом же участке стрингера уменьшается на 40%, максимальный градиент температуры по площади стрингера уменьшается в 6 раз.

5. На примере конструкции стрингеров различных геометрических размеров показано, что масштабный фактор не оказывает принципиального влияния на закономерности изменения кинетики отверждения, а влияет только на изменение их фактических значений. При увеличении габаритов стрингера на 3 раза, интенсивность тепловыделения увеличивается более чем в пять раз, максимальная температура стрингера увеличивается на 40%, средний градиент температуры по площади стрингера увеличивается в 4,2 раз, среднее значения градиента степени отверждения между точками 1 и 3 увеличивается в 2 раза, и

разница максимальной достигаемой интенсивности тепловыделения между точками 1 и 3 увеличивается в 14 раз.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана методика многокритериальной оптимизации режимов производства конструкций ЛА из композиционных материалов на этапе отверждения, позволяющая принимать оптимальные технологические решения.
2. Разработана методика оценки теплофизических характеристик связующих в процессе их отверждения с учетом изменения их агрегатного состояния при разной степени конверсии, включающая методики оценки температуры и времени гелеобразования, теплоемкости и теплопроводности.
3. Предложены модели, учитывающие кинетику процесса отверждения композиционных материалов без и с учетом изменения агрегатного состояния связующего при разных скоростях нагрева в процессе производства конструкций ЛА. Установлено, что при повышении скорости нагрева, значения погрешностей при оценке температурных полей с учетом и без учета агрегатного состояния связующего, увеличиваются. Учет теплофизических свойств эпоксидного материала при изменении его агрегатного состояния позволяет повысить точность моделирования на $\approx 30\%$.
4. Разработан алгоритм определения режима отверждения стеклопластика и углепластика и установлено, что при одном и том же режиме отверждения интенсивность тепловыделения в стеклопластиках выше, чем в углепластиках, значения градиентов температур по толщине образца выше в стеклопластиках, что может приводить к перегреву и, как следствие, к снижению механических характеристик. Оптимизация технологических режимов отверждения при производстве конструкций ЛА из композиционных материалов позволяет сократить суммарную продолжительность техпроцесса.
5. На примере ряда конструкции (стрингер и баллон высокого давления беспилотного ЛА) с учетом масштабного фактора показано, что для обеспечения более равномерного распределения температурных полей по длине и толщине

конструкции в процессе производства, целесообразно использовать найденные по предложенной методике, режимы нагрева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апексимов, Н.В. Эпоксидные сферопластики с минимальными усадками и напряжениями для облегченных конструкционных материалов и изделий радиотехнического назначения: дис. канд. тех. наук: 05.17.06/Апексимов Никита Владимирович – М., 2017. – 141 с.
2. Апексимов, Н.В. Остаточные напряжения при отверждении дисперсно-наполненных эпоксидных систем / Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 9. – С. 25–28.
3. Аринина, М.П. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном. Реология и калориметрия / М.П. Аринина, В.А. Костенко, И.Ю. Горбунова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – Т. 60. – № 5. – С. 418–425.
4. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
5. Баринов, Д.Я. Математическое моделирование температурных полей с учетом кинетики отверждения толстой плиты стеклопластика / Д.Я. Баринов, П.С. Мараховский, К.Е. Куцевич, Е.Ю. Чуцкова // Перспективные материалы. – 2017. – № 5. – С. 19–28.
6. Беляков, Е.В. Выбор режимов формования композитных конструкций ракетно-космической техники / Е.В. Беляков, В.А. Тарасов, Р.В. Боярская // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2012. – № 5. – С. 37–43.
7. Богданович, С.П. Влияние компатибилизации на теплофизические свойства полимерных смесей полиамид полиэтилен высокой плотности / С.П. Богданович, С.С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6. – № 2. – С. 45–53.
8. Бойко, А.П. Задача многокритериального выбора оптимального метода векторного квантования параметров линейного предсказания / А.П. Бойко,

Д.А. Улахович // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. – 2016. – № 3. – С. 10–14.

9. Бойцов, Б.В. Интеграция бортовых гидросистем в силовые конструкции самолетов из композиционных материалов / А.И. Ендогур, Ю.Н. Пугачев, В.В. Ефимов, Л.М. Гавва // Качество и жизнь. – 2018. – № 4 (20). – С. 388–396.

10. Видин, Ю.В. Теоретические основы теплотехники. Тепломассообмен: учебное пособие / Ю.В. Видин, Р.В. Казаков, В.В. Колосов – М: Красноярск Сиб. Федер. Ун-т, 2015. – 370 с.

11. Волков, Д.П. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов / Д.П. Волков, А.Г. Егоров, М.Э. Мироненко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 287–293.

12. Гилев, В.Г. Экспериментальное исследование процессов отверждения эпоксидного связующего ЭД-20 / В.Г. Гилев, Л.А. Комар, И.В. Осоргина // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. – 2019. – № 4. – С. 17–23.

13. Городецкий, М.А. Типовые проблемы при выборе вспомогательных материалов для инфузионных технологий формования изделий из стеклопластиков / М.А. Городецкий, Е.С. Тепишкина, П.И. Чирва // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 4. – С. 60–65.

14. Гращенко, Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты / Д.В. Гращенко // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – С. 264–271.

15. Дмитриев, О.С. Влияние типа наполнителя на оптимальные режимы отверждения толстостенных ПКМ / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, А.В. Зуев // Клеи, герметики, технологии. – 2011. – № 11. – С. 27 – 36.

16. Дмитриев, О.С. Расчет и анализ оптимальных режимов отверждения изделий из стеклопластиков в зависимости от их толщины / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, Н.С. Кавун // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 21–27.

17. Дмитриев, О.С. Численно-аналитическое решение нелинейной коэффициентной обратной задачи теплопроводности / О.С. Дмитриев, А.А. Живенкова // Инженерно-физический журнал. – 2018. –Т. 91. – № 6. – С. 1425–1437.

18. Дмитриев, О.С. Моделирование теплофизических характеристик полимерных композиционных материалов при отверждении / О.С. Дмитриев, А.А. Живенкова, А.О. Дмитриев // Информационно-сенсорные системы в теплофизических исследованиях: сборник научных трудов международной научной конференции. – Москва, 2018. – С. 107–110.

19. Дмитриев, О.С. Нейросетевое моделирование кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, А.А. Барсуков // Информатика: проблемы, методы, технологии: материалы XX Международной научно-методической конференции. – Воронеж, 2020. – С. 447–452.

20. Дмитриев, О.С. Моделирование кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, А.А. Барсуков // Современные технологии в науке и образовании - СТНО-2020: Сборник трудов III Международного научно-технического форума. – Рязань, 2020. – С. 31–35.

21. Дмитриев, О.С. Информационно-измерительная система исследования процесса отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, А.А. Живенкова, А.О. Дмитриев // Информатика: проблемы, методология, технологии: сборник материалов XIX международной научно-методической конференции. – Воронеж, 2019: – С. 1696–1700.

22. Дмитриев, О.С. Планирование эксперимента при исследовании кинетики отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, А.А. Барсуков, А.О. Дмитриев // Энергосбережение и эффективность в технических системах: материалы VI Международной научно-технической конференции студентов, молодых учёных и специалистов. – Тамбов, 2019. – С. 309–311.

23. Зуев, А.В. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств / А.В. Зуев, Ю.В. Лощинин, Д.Я. Баринов,

П.С. Мараховский // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – № 5. – С. 575–595.

24. Зуев, А.С. Анализ особенностей изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом намотки. Формообразующие оправки / А.С. Зуев, А.Ю. Емашев, Г.И. Шайдурова // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение*. – 2018. – № 3. – С. 4–13.

25. Иванов, Н.В. Изучение режима отверждения связующего ВСЭ-34 и его влияния на механические свойства / Н.В. Иванов, Я.М. Гуревич, М.А. Хасков, А.Р. Акмеев // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – Т. 2. – № 47. – С. 50–55.

26. Каблов, Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения / Е.Н. Каблов // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. – 2017. – № 3. – С. 97–10.

27. Каблов, Е.Н. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения / Е.Н. Каблов, Л.В. Чурсова, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич, Е.В. Рубцова Е.В., А.П. Петрова // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2017. – № 3. – С. 7–12.

28. Каледин, В.О. Определение высокотемпературных теплофизических характеристик углепластиков / В.О. Каледин, В.Л. Страхов // *Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли: материалы конференции полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли*. – Москва, 2019. – С. 137–153.

29. Кепман, А.В. Экспериментальное исследование комплекса термохимических, теплофизических свойств и кинетики процесса отверждения полимерных композиционных материалов / А.В. Кепман, И.В. Макаренко, В.Л. Страхов // *Композиты и наноструктуры*. – 2016. – Т. 8. – № 4. – С. 251–264.

30. Князев, Ю.В. Методика исследования теплофизических свойств полимерных композитов на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-2 / Ю.В. Князев, В.В. Ряшенцев, Н.А. Ильин // *Концепции устойчивого развития*

науки в современных условиях: сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2017. – С. 89–90.

31. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых – М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006. – 200 с.

32. Лисецкий, Ю.М. Композиционный метод формирования элементной базы корпоративной интегрированной информационной системы / Ю.М. Лисецкий, В.Е. Снитюк // Математические машины и системы. – 2016. – № 2. – С. 102–108.

33. Майникова, Н.Ф. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков / Н.Ф. Майникова, С.С. Никулин, В.С. Осипчик // Пластические массы. – 2014. – № 9–10. – С. 35–37.

34. Малкин, А.Я. Химическое формование полимеров / А.Я. Малкин, В.П. Бегишев – М.: Химия, 1991. – 239 с.

35. Малков, Г.В. Оптимизация температурно-временных режимов отверждения эпоксидных композиций различных составов при производстве анизогридных (сетчатых) конструкций / Г.В. Малков, В.Л. Страхов // Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы всероссийской научной конференции. – Звенигород, 2018. – С. 195–202.

36. Малышева, Г.В. Теоретические основы процессов формования изделий из стекло- и углепластиков / Г.В. Малышева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017. – № 1. – С. 58–60.

37. Мараховский, П.С. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования теплоемкости полимерных композиционных материалов / П.С. Мараховский, Е.Ю. Мальцева, Н.В. Антюфеева // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – № 2. – С. 51–54.

38. Мараховский, П.С. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование

теплопереноса при формовании толстой плиты углепластика / П.С. Мараховский, Д.Я. Баринов, К.А. Павловский, В.М. Алексахин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 2. – С. 16–22.

39. Мараховский, П.С. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 2. Формование толстостенной плиты стеклопластика / П.С. Мараховский, Д.Я. Баринов, Е.Ю. Чуцкова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 6. – С. 7–14.

40. Мараховский, П.С. Исследование технологических режимов формования стеклопластика на основе клеевого препрега марки КМКС-2 м. 120. Т10. 37 толщиной от 10 до 20 мм / П.С. Мараховский, М.Б. Хина, Т.Ю. Тюменева // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – № 1. – С. 31–36.

41. Межиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров: монография / С.М. Межиковский; В.И. Иржак, А.Е. Чалых. – М.: Издательство Юрайт, 2019. – 276 с.

42. Мельников, Д.А. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов / Д.А. Мельников, М.А. Хасков, М.А. Гусева // Труды ВИАМ. – 2018. – № 2. – С. 74–82.

43. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю.А. Михайлин – СПб.: Издательство «Научные основы и технологии», 2013. – 720 с.

44. Михайловский, К.В. Прогнозирование температурных режимов процесса отверждения связующего при получении деталей из полимерных композиционных материалов с помощью микроволнового излучения / К.В. Михайловский, С.В. Резник // Тепловые процессы в технике. – 2014. – Т. 6. – № 8. – С. 363–368.

45. Нелюб, В.А. Обоснование технологических режимов многократной пропитки–сушки и последующей автоклавной обработки для обеспечения требуемого состава материала теплозащитного покрытия и минимального времени его изготовления / В.А. Нелюб, В.А. Тарасов, В.А. Романенков //

Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2017. – Т. 12. – № 693. – С. 94–102.

46. Нелюб, В.А. Оптимизация технологических режимов отверждения композитов, изготовленных на основе углеродной ленты с медным покрытием / В.А. Нелюб, Ч. Янян, Г.В. Малышева // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 84–87.

47. Низина, Т.А., Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе / Т.А. Низина, Д.А. Артамонов, Д.Р. Низин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2017. – № 9. – С. 19–24.

48. Никулина, И.В. Применение беспилотных летательных аппаратов / И. В. Никулина // Автоматизация в промышленности. – 2020. – № 2. – С. 22–24.

49. Новиков, И.И. Прикладная термодинамика и теплопередача / И.И. Новиков, К.Д. Воскресенский – М.: Высшая школа, 1961. – 208 с.

50. Петрова, А.П. Клеи, клеевые связующие, клеевые препрег / А.П. Петрова, Г.В. Малышева – М. ВИАМ, 2017. – 472 с.

51. Полукеева, А.В. Оптимизация состояния инновационной активности промышленного предприятия на основе метода «Идеальной точки» / А.В. Полукеева // Экономинфо. – 2017. – № 1–2. – С. 56–59.

52. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин – М: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.

53. Пье Пху Маунг Отработка технологических режимов отверждения при изготовлении и ремонте изделий из композитов / Пье Пху Маунг, Г.В. Малышева, О.В. Татарников // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2016. – № 8. – С. 7–11.

54. Пье Пху Маунг Отработка технологии изготовления рефлектора космической антенны / П.П. Маунг, Г.В. Малышева // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2017. – № 5. – С. 11–15.

55. Пье Пху Маунг Методика обоснования технологии производства тонкостенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов: дис. канд. тех. наук: 05.07.02/Пье Пху Мау – М., 2017. – 135 с.

56. Пье Пху Маунг Моделирование кинетики процесса пропитывания при производстве рефлекторов зеркальных космических антенн из углепластиков / П.П. Маунг, Г.В. Малышева // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. – 2016. – № 5. – С. 38–47.

57. Резник, С.В. Отработка методики исследования коэффициента теплопроводности анизотропных композитов / С.В. Резник, О.В. Денисов, П.В. Просунцов // Проблемы управления и моделирования в сложных системах: Сб. трудов XXI Международной конференции. – Самара, 2019. – С. 443–446.

58. Резник, С.В. Моделирование прогрева связующего полимерных композиционных материалов с использованием СВЧ излучения / С.В. Резник, П.В. Просунцов, К.В. Михайловский, Е.С. Беленков // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2018. – Т. 12. – № 705. – С. 83–92.

59. Резник, С.В. Расчетно-экспериментальная методика определения теплопроводности композиционного материала корпуса наноспутника / С.В. Резник, П.В. Просунцов, О.В. Денисов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – Т. 18. – № 3. – С. 345–352.

60. Резник, С.В. Теоретические основы определения продольной теплопроводности тонкостенных элементов конструкций из композиционных материалов / С.В. Резник, В.П. Тимошенко, П.В. Просунцов, Л.В. Миаль // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87. – № 4. – С. 838–844.

61. Рогозин, А.Д. Математическая модель процессов тепловыделения при формовании изделий сложной формы из полимерных композиционных материалов / А.Д. Рогозин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2015. – № 10. – С. 182–188.

62. Сарбаев, Б.С. Расчет силовой оболочки композитного баллона давления / Б.С. Сарбаев – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 96 с.

63. Сарбаев, Б.С. Вариант расчета цилиндрической части композитного баллона высокого давления с несущим металлическим лейнером / Б.С. Сарбаев, Чжан Сюань // Конструкции из композиционных материалов. – 2020 – Т. 2. – № 158. – С. 3–11.

64. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении / И.Д. Симонов-Емельянов // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – № 4. – С. 89–92.

65. Слюсарев, А.А. Методика ускоренной оценки температурно-временных и деформационно-силовых параметров термостимулируемого эффекта памяти формы в полимерных композитах методом динамического механического анализа / А.А. Слюсарев, П.Г. Бабаевский, Г.М. Резниченко, И.Г. Агапов // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2019. – № 2. – С. 1920403.

66. Султан-Заде, Н.М. Разработка алгоритма процесса оптимизации технологических процессов для ПАЛ / Н.М. Султан-Заде, Ф.Г.О. Амиров // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2013. – № 7. – С. 66–72.

67. Тарасов, В.А. Математическое моделирование процесса неизотермического отверждения полимерных композитных конструкций РКТ / В.А. Тарасов, Е.В. Беляков // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. – 2011. – № 1. – С. 113 – 120.

68. Тарасов, И.В. Синтез оптимального управления процессом формования в автоклаве композитных конструкций типа открытых оболочек / И.В. Тарасов, М.Б. Флек, С.Н. Шевцов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2016. – Т. 18. – № 1. – С. 314–320.

69. Титов, В.Г. Многокритериальная оптимизация методом «идеальной точки» состава сырья для изготовления композитной заготовки / В.Г. Титов, А.Г. Залазинский, Д.И. Крючков // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – № 2. – С. 49–56.

70. Хасков, М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов / М.А. Хасков // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т 89. – № 4. – С. 510–519.

71. Хасков, М.А. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора / М.А. Хасков, Д.А. Мельников, Е.В. Котова // Клеи. Герметики, Технологии. – 2017. – № 10. – С. 24–32.

72. Хасков, М.А. Моделирование процессов отверждения термореактивных матриц на примере сложнопрофильного образца / М.А. Хасков, Е.В. Сафронов // Труды ВИАМ. – 2019. – № 12. – С. 46–54.

73. Хасков, М.А. Использование методов термического анализа для построения диаграмм изотермических превращений термореактивных связующих / М.А. Хасков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 1. – С. 37–48.

74. Хасков, М.А. Оптимизация режимов отверждения эпоксидных композиций с учетом масштабного фактора / М.А. Хасков, Д.А. Мельников, Л.А. Дементьева // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья-основа инновационного развития экономики России: сб. докл. II Междунар. науч.-технич. Конф. – ВИАМ, 2017. – 30 с.

75. Хачатуров, Р.В. Обобщенный метод множества эквивалентности для решения задач многокритериальной оптимизации / Р.В. Хачатуров // Известия Российской академии наук. Теория и системы управления. – 2020. – № 1. – С. 109–118.

76. Чэнь, Я. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения / Я. Чэнь, П.С. Мараховский, Г.В. Малышева // Труды ВИАМ. – 2018. – Т. 9. – № 69. – С. 119–123.

77. Чэнь, Я. Оптимизация технологии отверждения композитов на основе эпоксидных связующих. / Я. Чэнь, Н.И. Худобердин, П.М. Пье, Г.В. Малышева // Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении: Сб. трудов VI Международной научной конференции. – Москва, 2019. – С. 448-450.

78. Чэнь, Я. Оптимизация технологии режима отверждения композитов на основе эпоксидных связующих. / Я. Чэнь, Г.В. Малышева // Пром-Инжиниринг: Сб. тезисов докл. V Всероссийской научно-технической конференции. – Москва, 2019. – С. 188-192.

79. Чэнь, Я. Исследование кинетики процесса отверждения тонкостенной конструкции из углепластика / Я. Чэнь, П.М. Пье, Г.В. Малышева // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». – 2020. – № 5(134). – С. 58-70.

80. Чэнь, Я. Алгоритм оптимизации технологических режимов формования композитов на основе эпоксидной матрицы / Я. Чэнь, М.А. Городецкий, В.А. Нелюб, Г.В. Малышева // Технология металлов. – 2019. – № 2. – С. 18–22.

81. Чэнь, Я. Исследование влияния масштабного фактора на кинетику процесса отверждения деталей из полимерных композиционных материалов / Я. Чэнь, П.М. Пье, Г.В. Малышева // Тепловые процессы в технике. – 2020. – Т. 12. – № 9. – С. 424–431.

82. Чэнь, Я. Определение кинетики отверждения деталей из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих / Я. Чэнь, П.М. Пье, Г.В. Малышева // Тепловые процессы в технике. – 2020. – Т. 12. – № 4. – С. 185–191.

83. Шарафутдинов, А.А. Применение беспилотных летательных аппаратов для дистанционного мониторинга окружающей среды / А.А. Шарафутдинов,

С.А. Имамутдинов, А.Н. Мухаметьянова // Нефтегазовое дело. – 2018. – № 2. – С. 99–116.

84. ГОСТ 23630.1-79 – ГОСТ 23630.3-79. Пластмассы. Методы определения теплофизических характеристик в интервале температур от –100 до +400 °С – М.: Изд-востандартов, 1979. – 24 с.

85. Bajpai, P.K. Reinforced polymer composites: processing, characterization and post life cycle assessment / P.K. Bajpai, I. Singh – М: John Wiley & Sons, 2019. – 278 p.

86. Bhavya, E.V. Advanced Materials for Aerospace Applications / E.V. Bhavya, S.S. Thakur, B. Choudhury // Multiscale Modelling of Advanced Materials. Springer, Singapore. – 2020. – pp. 39–65.

87. Chen, Y. Method for Determining the Rational Regimes of Curing Products from Polymer Composite Materials / Y. Chen, G. V. Malysheva // Materials Today: Proceedings. – 2019. – No. 11. – pp. 128–133.

88. Chen, Y. Simulation of the curing process of glass fiber reinforced epoxy composites / Y. Chen, P.P. Maung, G.V. Malysheva // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. – 2019. – V. 2171. – No. 1. – p. 030018.

89. Chen, Y. An Optimization Technique for Technological Modes of Thermoset Binder Hardening / Y. Chen, G.V. Malysheva // Polymer Science, Series D. – 2019. – V. 12. – No. 4. – pp. 367–371.

90. Chen, Y. Optimization of curing mode of epoxy resin based composites / Y. Chen, G.V. Malysheva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. – 2019. – V. 683. – No. 1. – p. 012065.

91. Chen, Y. Optimization of the technological curing modes of glass fiber reinforced composites / Y. Chen, P.P. Maung, G.V. Malysheva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. – 2020. – V. 709. – No. 2. – p. 022040.

92. Chen, Y. A Method of Evaluating the Curing Kinetics of Epoxy-Binder-Based Polymer Composite Materials / Y. Chen, N.I. Khudoberdin, P.P. Maung, G.V. Malysheva // Polymer Science, Series D. – 2020. – No. 13. – pp. 164–168.

93. Craddock, J.D. Method for direct measurement of on-axis carbon fiber thermal diffusivity using the laser flash technique / J.D. Craddock, J.J. Burgess, S.E. Edrington // *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*. – 2017. – V. 9. – No. 1. – p. 014502.

94. Das, T.K. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review / T.K. Das, P. Ghosh, N.C. Das // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2019. – No. 2. – pp. 214–233.

95. Ding, J. Study on the curing reaction kinetics of a novel epoxy system / J. Ding, W. Peng, T. Luo // *Rsc Advances*. – 2017. – V. 7. – No. 12. – pp. 6981–6987.

96. Dmitriev, O.S. Thermo-chemical analysis of the cure process of thick polymer composite structures for industrial applications / O.S. Dmitriev, A.A. Zhyvenkova, A.O. Dmitriev // *Advanced Materials & Technologies*. – 2016. – No. 2. – pp. 53–60.

97. Domínguez, J.C. Rheology and curing process of thermosets / J.C. Domínguez // *Thermosets*. Elsevier. – 2018. – pp. 115–146.

98. Ewert, U. Mobile computed tomography for inspection of large stationary components in nuclear and aerospace industries / U. Ewert, B. Redmer, C. Rädcl, U. Schnars, R. Henrich // *Materials Transactions*. – 2012. – V. 53. – No. 2. – pp. 308–310.

99. Flores, J.D. Chemical characterization and two-step cure kinetics of a high-performance epoxy adhesive system / J.D. Flores – M: Wichita State University, 2006. – 150 p.

100. Friedrich, K. Structure and properties of additive manufactured polymer components / K. Friedrich, R. Walter – M: Woodhead Publishing, 2020. – 431 p.

101. Ge, H. A many-objective evolutionary algorithm with two interacting processes: Cascade clustering and reference point incremental learning / H. Ge, M. Zhao, L. Sun // *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. – 2018. – V. 23. – № 4. – pp. 572–586.

102. Geissberger, R. Rheological modelling of thermoset composite processing / R. Geissberger, J. Maldonado, N. Bahamonde // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – No. 124. – pp. 182–189.
103. Gunantara, N. A review of multi-objective optimization: Methods and its applications / N. Gunantara // *Cogent Engineering*. – 2018. – V. 5. – No. 1. – p. 1502242.
104. Guo, Y. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review / Y. Guo, K. Ruan, X. Shi // *Composites Science and Technology*. – 2020. – V. 193. – pp. 108134.
105. Irving, P.E. *Polymer composites in the aerospace industry* / P.E. Irving, C. Soutis – M: Woodhead Publishing, 2019. – 688 p.
106. Jackson, E.M. Development and thermal properties of carbon nanotube-polymer composites / E.M. Jackson, P.E. Laibinis, W.E. Collins // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – No. 89. – pp. 362–373.
107. Jouyandeh, M. Protocol for nonisothermal cure analysis of thermoset composites / M. Jouyandeh, S.M.R. Paran, A. Jannesari // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – No. 131. – pp. 333–339.
108. Kamal, M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // *Polymer Engineering & Science*. – 1973. – V. 13. – No. 1. – pp. 59–64.
109. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis *Analytical chemistry* / H.E. Kissinger // *Analytical chemistry*. – 1957. – V. 29. – No. 11. – pp. 1702–1706.
110. Lakho, D.A. Study of the curing kinetics toward development of fast-curing epoxy resins / D.A. Lakho, D. Yao, K. Cho, M. Ishaq, Y. Wang // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2017. – V. 56. – No. 2. – pp. 161–170.
111. Li, D. Process modelling of curing process-induced internal stress and deformation of composite laminate structure with elastic and viscoelastic models / D. Li, X. Li, and J. Dai. // *Applied Composite Materials*. – 2018. – V. 25. – No. 3. – pp. 527–544.

112. Liu, Z. Time-temperature dependent mechanical properties of cured epoxy resin and unidirectional CFRP / Z. Liu, Z. Guan. F. Liu // 2017 8-th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering (ICMAE). – 2017. – pp. 113–117.
113. Lu, L. Investigation on cure kinetics of epoxy resin containing carbon nanotubes modified with hyper-branched polyester / L. Lu, L. Xia, H. Zengheng // RSC advances. – 2018. – V. 8. – No. 52. – pp. 29830–29839.
114. Maguire, J. Process modelling of thick-section tidal turbine blades using low-cost fibre reinforced polymers / J. Maguire, A. Doyle, C.Ó. Brádaigh // Proceedings of the 12th European Wave and Tidal Energy Conference, Cork, Ireland. – 2017. – pp. 27–31.
115. Malkin, A.Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers / A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin – M: John & Sons, Incorporated, 1998. – 326 p.
116. May, C.A. Epoxy resins: chemistry and technology / C.A. May – M: Routledge, 2018. – 1242 p.
117. Mgbemena, C.O. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: A review of scientific challenges / C.O. Mgbemena, D. Li, M.F. Lin // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – No. 115. – pp. 88–103.
118. Mphahlele, K. Cure kinetics, morphology development, and rheology of a high-performance carbon-fiber-reinforced epoxy composite / K. Mphahlele, S.S Ray, A. Kolesnikov // Composites Part B: Engineering. – 2019. – No. 176. – p. 107300.
119. Muc, A. Description of the resin curing process-formulation and optimization / A. Muc, P. Romanowicz, M. Chwał // Polymers. – 2019. – V. 11. – No. 1. – p. 11010127.
120. Mustata, F. Curing kinetics, thermal and morphological characterization of the biobased thermosets from epoxy resin/epoxidized hemp oil / F. Mustata, N. Tudorachi, I. Bicu // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2016. – No. 122. – pp. 191–201.

121. Mustata, F. Curing kinetics and thermal characterization of epoxy resin cured with amidocarboxylic acids / F. Mustata, N. Tudorachi // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – No. 125. – pp. 285–296.
122. Natamai, M. *Polymer Blends and Composites Chemistry and Technology* / M. Natamai – M: Scrivener Publishing LLC, 2017. – 324 p.
123. Nikbakt, S. review on optimization of composite structures Part I: Laminated composites / S. Nikbakt, S. Kamarian, M.A. Shakeri // *Composite Structures*. – 2018. – No. 195. – pp. 158–185.
124. Nowruzi, V.H. Dynamic Cure Kinetics and Physical-Mechanical Properties of PEG/Nanosilica/Epoxy Composites / V.H. Nowruzi, A.I. Amiri, S.R. Mousavi // *International Journal of Polymer Science*. – 2020. – p. 7908343.
125. Prosuntsov, P.V. Multiscale modeling of the binder polymer composite materials heating using microwave radiation / P.V. Prosuntsov, S.V. Reznik, K.V. Mikhaylovskii, E.S. Belenkov // *Journal of Physics Conference Series*. – 2018. – V. 1134. – p. 012048.
126. Pyi Phyo Maung Optimization of the rheological properties of epoxy resins for glass and carbon reinforced plastics / Pyi Phyo Maung, G. Malysheva, I. Romanova // *IOP Journal Conference series Materials science and engineering*. – 2016. – V. 153. – No. 1. – p. 012006.
127. Pyi Phyo Maung Optimization of the curing process of a sandwich panel / Pyi Phyo Maung, G. Malysheva, O. Tatanikov // *IOP Journal Conference series Materials science and engineering*. – 2016. – V. 153. – No. 1. – p. 012002.
128. Rafiee, R. Stochastic prediction of burst pressure in composite pressure vessels / R. Rafiee, M.A. Torabi // *Composite Structures*. – 2018. – №185. – pp. 573–583.
129. Raja, D.B.P. Comprehensive Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy / B. Niharika, R.S.M. Kumar // *Advances in Structures, Systems and Materials: Select Proceedings of ERCAM 2019*. – 2020. – No. 10. – pp. 185–197.

130. Rangappa, S.M. *Lightweight Polymer Composite Structures: Design and Manufacturing Techniques* / S.M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, L. Kroll – M: CRC Press., 2020. – 411 p.

131. Reznik, S.V. *Thermal-vacuum tests of hollow composite rods intended for structures in space* / S.V. Reznik, O.V. Denisov, P.V. Prosuntsov, V.P. Timoshenko, A.V. Shulyakovsky // *Polymer Science Series D*. – V. 6. – No. 3. – pp. 242–245.

132. Reznik, S.V. *Modeling of the temperature and stressed-strained states of the reflector of a mirror space antenna* / S.V. Reznik, P.V. Prosuntsov, A.V. Azarov // *Eng Phys Thermophy.* – 2015. – V. 88. – No. 4. – pp. 978–983.

133. Romeo, G. *Design and optimization of a composite vessel for hydrogen storage subject to internal pressure and in-flight loads for UAVs* / G. Romeo, F. Danzi, E. Cestino // *International Journal of Aerospace Sciences*. – 2013. – No. 2. – pp. 124–137.

134. Schatz, M.E. *Multi-criteria optimization of an aircraft propeller considering manufacturing* / M.E. Schatz, A. Hermanutz, H.J. Baier // *Structural and Multidisciplinary Optimization*. – 2017. – V. 55. – No. 3. – pp. 899–911.

135. Sultan, M.T.H. *Machining and Machinability of Fiber Reinforced Polymer Composites* / M.T.H. Sultan, A.I. Azmi, M.S. Majid Abd – M: Springer Nature Singapore, 2020. – 335 p.

136. Tudorachi, N. *Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners* / N. Tudorachi, F. Mustata // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 13. – No.1. – pp. 671–682.

137. Wang, R. *On the effect of reference point in MOEA/D for multi-objective optimization* / R. Wang, J. Xiong, H. Ishibuchi // *Applied Soft Computing*. – 2017. – No. 58: – pp. 25–34.

138. Wang, Z. *Application and analysis of methods for selecting an optimal solution from the Pareto-optimal front obtained by multiobjective optimization* / Z. Wang, G.P. Rangaiah // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – V. 56. – No. 2. – pp. 560–574.

139. Xiao, X. A new approach to study terrestrial yardang geomorphology based on high-resolution data acquired by unmanned aerial vehicles (UAVs): A showcase of whaleback yardangs in Qaidam Basin, NW China / X. Xiao, J. Wang, J. Huang // *Earth and Planetary Physics*. – 2018. – V. 2. – No. 5. – pp. 398–405.

140. Xu, J. Preparation and characterization of fast-curing powder epoxy adhesive at middle temperature / J. Xu, J. Yang, X. Liu and et al // *Royal Society Open Science*. – 2018. – No. 5(8) – p. 180566.

141. Yancey, R.N. Challenges, opportunities, and perspectives on lightweight composite structures: aerospace versus automotive / R.N. Yancey // *Lightweight composite structures in transport*. Woodhead Publishing. – 2016. – pp. 35–52.

142. Yue, G. Three-dimensional cure simulation of stiffened thermosetting composite panels / G. Yue, B. Zhang, F. Dai, S. Du. // *Journal of materials science and technology*. – 2010. – V. 26. – No. 5. – pp. 467–471.

143. Zhang, J. Effect of cure cycle on temperature/degree of cure field and hardness for epoxy resin / J. Zhang, Y. Xu, P. Huang // *E-Polymer*. – 2010. – No. 7. – pp. 534–541.

144. Zhao, Y.H. Thermal resistance measurement of 3D graphene foam/polymer composite by laser flash analysis / Y.H. Zhao, Z.K. Wu, S.L. Bai // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. – No. 101. – pp. 470–475.

145. Zu, L. Winding path design based on mandrel profile updates of composite pressure vessels / L. Zu, H. Xu, X. Jia // *Composite Structures*. – 2020. – No. 235. – p. 111766.

146. <https://test21.h1n.ru/technology/carbon-manufacture-2> (дата обращения 05 апреля 2020).

147. <https://www.youtube.com/watch?v=9ec27bBnoSI> (дата обращения 14 августа 2020).

148. <https://belpico.com/armor.html> (дата обращения 14 апреля 2020).

149. <https://basalt.today/ru/2015/12/1676/> (дата обращения 20 марта 2019).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акт внедрения диссертации в учебный процесс МГТУ им. Н.Э. Баумана



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –

проректор по научной работе

МГТУ им. Н.Э. Баумана,

д.т.н., доцент

Б.Н. Коробец

2021 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Результатов диссертационной работы

Чэнь Янян на тему «Разработка методики оптимизации технологических режимов отверждения полимерного связующего при производстве деталей летательных аппаратов из композиционных материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.07.02 – Проектирование, конструкция и производство летательных аппаратов.

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Чэнь Янян «Разработка методики оптимизации технологических режимов отверждения полимерного связующего при производстве деталей летательных аппаратов из композиционных материалов» внедрены в научных исследованиях и учебном процессе Межотраслевого инженерингового центра «Композиты России» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)». Результаты работы используются в научно-технических исследованиях для изготовления конструкций из композиционных материалов.

Заместитель директора
Межотраслевого инженерингового
центра «Композиты России» МГТУ
им. Н.Э. Баумана

А.С. Бородулин