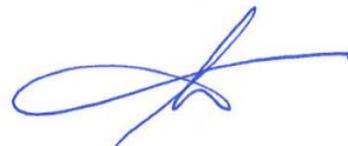


На правах рукописи



НЕЛЮБ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА  
ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность: **05.17.06** – Технология и переработка  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва 2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

- Научный консультант: **Берлин Александр Александрович**  
Академик РАН, доктор химических наук, научный руководитель ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова» РАН
- Официальные оппоненты: **Дебердеев Тимур Рустамович**  
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
**Андреева Татьяна Ивановна**  
Доктор технических наук, временный генеральный директор АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»  
**Шерышев Михаил Анатольевич,**  
Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры инженерное проектирование технологического оборудования, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
- Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «3» июня 2020 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета 212.131.09 на базе ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) по адресу: 119831, г. Москва, М. Пироговская, д.1, ауд. А-221.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на Интернет-сайте ВАК

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» по адресу: 119454, Москва, проспект Вернадского, д.78 и на сайте ФГБОУ ВО «МИРЭА <https://www.mirea.ru/science-and-innovation/dissertation-tips/dissertation-council-d-212-131-09/>

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д.78, ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет», диссертационный совет Д212.131.09.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.131.09

Кандидат химических наук, доцент

А.Н. Ковалева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Области применения полимерных композитов на основе углеродных волокон с каждым годом постоянно расширяются, что связано с их уникальным комплексом технологических, механических и теплофизических свойств. Создание современной техники, расширение ее технических возможностей и возрастание уровня требований к характеристикам и конструкциям изделий, обуславливает необходимость разработки новых высокотехнологичных полимерных композиционных материалов (ПКМ) с комплексом ранее недостижимых свойств, что является актуальной современной межотраслевой проблемой.

Для модификации свойств композитов на основе углеродных волокон используют различные материалы и технологии. Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что наиболее перспективными и универсальными технологиями регулирования свойств углеродных ПКМ является введение в их состав компонентов различных классов материалов и создание новых типов структур. Одним из эффективных и экономически целесообразных методов создания новых углеродных ПКМ можно считать нанесение на армирующие волокнистые, тканые и нетканые материалы металлических покрытий из металлов разной природы, которые позволяют в широких пределах изменять их топологию и комплекс технологических и эксплуатационных характеристик.

Нанесение тонких металлических нанослоев на углеродную подложку является новым малоизученным технологическим процессом, на который оказывает существенное влияние строение волокнистых материалов, состав и температура плазмы, технология напыления, состав мишени и др. Для нанесения тонких металлических покрытий широкое распространение получили методы вакуумного и магнетронного напыления, однако они ограничено применяются для нанесения покрытий на текстильные материалы и не используются для металлизации углеродных волокнистых наполнителей, что связано с отсутствием научно-обоснованных технологических решений подготовки их поверхностей перед нанесением покрытий и технологий металлизации.

Для проектирования составов высокопрочных армированных углепластиков с использованием новых волокнистых наполнителей с металлическим нанопокрытием, необходимо обеспечить хорошее адгезионное взаимодействие на границах раздела фаз: наполнитель – покрытие – матрица, что требует разработки новых методов. Научная проблема заключается в разработке методов управления многофункциональными свойствами композитов путем

создания металлических нанопленок оптимальной толщины и структуры на поверхности углеродного волокна с высокой адгезионной прочностью к углеродной подложке и полимерной матрице, что позволит получать высокопрочные углепластики.

В современных углепластиках в качестве полимерной матрицы используются терморезистивные полимеры. Наиболее широкое применение нашли эпоксидные связующие, температура стеклования которых не превышает 250°C. С целью существенного повышения температуры эксплуатации армированных ПКМ, в последнее время в качестве матрицы стали использовать неорганические полимерные системы, термостойкость которых может достигать 1000°C и более. К недостаткам этих систем относится низкая прочность при межслоевом сдвиге при использовании волокнистых армирующих материалов. Все это не позволяет создавать термостойкие композиты на основе углеродных волокнистых материалов с высокими механическими свойствами.

Разработка совокупности технических и технологических решений, направленных на создание научно-технологической базы высокоэффективных технологий получения новых видов армирующих волокнистых углеродных систем с металлическим покрытием оптимальной толщины и высокой адгезионной прочностью и получение углеродных ПКМ на основе органических и неорганических матриц с комплексом уникальных характеристик является актуальной межотраслевой научной проблемой в области технологии переработки полимерных композитов, имеющей важное хозяйственное значение.

#### **Степень разработанности темы исследования**

Анализ научно-технической литературы показал, что в рамках комплексного подхода к созданию многофункциональных полимерных композитов на основе волокнистых материалов, имеются существенные пробелы. Большой вклад в разработку технологий нанесения металлических покрытий внесли российские ученые Берлин Е.В., Сейдман Л.А., Титов В.А. и др., однако отсутствуют эффективные методы управления структурой и свойствами волокнистых материалов, что не позволяет создавать эффективные технологии нанесения на них металлических покрытий.

Большой вклад в развитие теоретических основ адгезионного взаимодействия системы матрица – волокно внесли работы Берлина А.А., Баженова С.Л., Боголюбова В.С., Братухина А.Г., Горбаткиной Ю.А., Кербера М.Л., Кулькова А.А., Ошмян В.Г., Симонова-Емельянова И.Д., Сироткина О.С., Стоянова О.В., Чалых А.Е., Young T., Gurtin M., Laplace S., Gauss C. и др. Однако они ограничились полимерными матрицами. Работы Сычева М.М., Шаулова А.Ю.

и др. посвящены созданию материалов на основе неорганических связующих, для этих материалов отсутствуют методы технологического обеспечения качества, что не позволило создать эффективные технологии формования из них изделий на основе углеродных волокнистых наполнителей.

Все это не позволяет создать систему управления параметрами структуры и свойствами и свидетельствует о необходимости разработки научно-технологической базы высокоэффективных технологий создания композитов на основе углеродных волокнистых наполнителей с металлическими нанопокрывтиями при использовании органических и неорганических связующих.

**Цель работы** заключается в разработке научных основ и комплексных решений технологических задач, направленных на создание новых углеродных волокнистых материалов с металлическими нанопокрывтиями и многофункциональных композитов на основе органических и неорганических полимерных матриц с комплексом ранее недостижимых сочетаний свойств, существенно расширяющих области их применения.

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

1. Исследовать основные закономерности активации поверхности углеродных волокнистых материалов в энергетических полях различной природы и разработать технологию нанесения на них металлических покрытий различной химической природы с регулируемой толщиной.

2. Исследовать комплекс физико-механических свойств элементарных углеродных волокон в зависимости от химической природы и толщины материала металлического покрытия.

3. Изучить влияние толщины металлического покрытия на адгезионную прочность системы элементарное углеродное волокно с металлическим покрытием – полимерная матрица и разработать методику многокритериальной оптимизации свойств.

4. Исследовать комплекс реологических, теплофизических и физико-механических свойств новых композитов, армированных углеродными волокнистыми наполнителями с металлическими покрытиями на основе органических и неорганических полимерных матриц.

5. Установить основные закономерности образования и наследования технологических погрешностей на разных стадиях формования изделий из новых полимерных композитов на основе углеродных волокнистых материалов с металлическими нанопокрывтиями.

6. Провести комплекс экспериментальных исследований по формированию сварных и паяных соединений углеродных лент с металлическим покрытием и разработать научную базу для создания многослойных армирующих систем и термостойких композитов на основе неорганических полимерных матриц с высокой сдвиговой прочностью.

7. Разработать принципы создания новых полимерных композитов на основе углеродных волокнистых материалов с металлическими нанопокрывтиями, оптимизировать технологии получения многофункциональных изделий с уникальным сочетанием свойств и определить перспективные области их применения.

**Методологические основы исследований** – математический аппарат теории многокритериальной оптимизации, численные методы оценки теплового и напряженно-деформированного состояния углеродных волокнистых материалов с металлическими покрытиями различной химической природы и композитов на их основе с использованием органических и неорганических связующих, методы математической статистики.

**Научная новизна работы** заключается в оптимизации процессов активации и металлизации поверхности углеродных волокнистых материалов металлами различной химической природы, получении новых видов углеродных композитов на основе органических и неорганических полимерных матриц и разработке оптимальной технологии формования многофункциональных изделий с уникальным сочетанием свойств, существенно расширяющих области их применения.

1. Научно обоснованы, оптимизированы технологические параметры процесса активации поверхности волокнистых углеродных наполнителей перед нанесением металлических покрытий в низкотемпературной плазме атмосферного воздуха и металлизации поверхности углеродных волокнистых материалов металлами различной химической природы.

2. Установлена связь параметров структуры металлических покрытий различной природы с комплексом деформационно-прочностных свойств элементарных углеродных волокон.

3. Предложена методика определения модулей адгезионной связи системы элементарное углеродное волокно с металлическим покрытием – полимерная матрица, что позволило учесть вклад адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз в моделях волокнистого композита.

4. Установлены закономерности изменения значений адгезионной прочности системы элементарное углеродное волокно с металлическим

покрытием – полимерная матрица, линейной плотности, относительного удлинения и себестоимости углеродных волокнистых наполнителей в зависимости от толщины и химической природы металлических покрытий, что позволило оптимизировать их толщину.

5. Установлено влияние природы металлического покрытия на углеродных волокнистых наполнителях на кинетику процессов смачивания и растекания органических и неорганических связующих и определены значения коэффициентов проницаемости волокнистых структур с учетом толщины металлического покрытия.

6. Разработаны математические модели, позволяющие рассчитывать значения тепловых нагрузок, возникающих в процессе сварки и пайки металлизированных углеродных лент, установлены предельно допустимые значения температур на поверхности одно- и двухслойных металлических покрытий на углеродных волокнах, определены оптимальные технологические режимы получения многослойных армирующих систем и композитов на основе неорганических полимерных матриц с высокой сдвиговой прочностью.

7. Установлено влияние агрегатного состояния связующего и теплофизических свойств углеродных армирующих материалов с металлическим покрытием на кинетику процесса отверждения, в рамках теории теплообмена в анизотропных средах, определены зависимости распределения градиентов температур по толщине углепластика в процессе его отверждения, что позволило получить температурные поля наиболее близкие к равновесным условиям нагрева.

8. Установлена связь химической природы, толщины металлического нанопокрывания на углеродном волокне с комплексом технологических и эксплуатационных свойств новых углеродных композитов для получения многофункциональных изделий с уникальным сочетанием свойств, существенно расширяющие области их применения.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость:

1. Разработана модель и предложена методика определения модуля адгезионной связи в системе металлизированное элементарное углеродное волокно – полимерная матрица, что позволило создать прикладной аппарат для инженерного моделирования характеристик новых многофункциональных армированных композитов.

2. Установлены корреляционные зависимости между кинетическими параметрами процессов пропитки волокнистых углеродных наполнителей с

нанесенным на них металлическим нанопокрывтием, химической природой и вязкостью полимерного связующего.

3. Разработаны теоретические основы для оценки факторов технологической наследственности на разных стадиях процессов формирования изделий из углепластиков с металлизированными наполнителями методом вакуумной инфузии.

4. Создана научная база по формированию сварных и паяных соединений углеродных лент с металлизированными волокнами и созданию многослойных армирующих систем и полимерных композитов на основе неорганической матрицы с высокой прочностью на сдвиг.

Практическая значимость заключается:

1. В получении многофункциональных изделий из армированных углеродных композитов с уникальным сочетанием свойств, существенно расширяющие области их применения, путем формирования на поверхности углеродных волокон металлического нанопокрывтия различной химической природы и толщины.

2. В разработке технологического регламента нанесения на углеродные волокнистые наполнители металлических нанопокрывтий разной химической природы, включающего технологию активации поверхности углеродного волокна и технологические режимы формирования нанопокровтий заданной толщины.

3. В оптимизации толщины металлического покрывтия на волокнистом углеродном материале, что обеспечивает рост адгезионных и физико-механических характеристик армированных полимерных композитов при минимальном увеличении их себестоимости.

4. В разработке оптимальных технологических режимов отверждения, обеспечивающих равномерный нагрев толстостенных изделий из новых углепластиков с минимальными значениями градиентов температур по толщине, что приводит к сокращению продолжительности технологического процесса.

5. В разработке технологии пайки и сварки углеродных лент с металлическими покрывтиями, создании новых видов армирующих структур и получении композитов с высокой сдвиговой прочностью на основе неорганической полимерной матрицы для переработки методами прямого формирования.

6. В разработке высокоэффективных технологий получения изделий из новых углепластиков с комплексом ранее недостижимого сочетания свойств: высокими физико-механическими свойствами, теплопроводностью,

электропроводностью, эффектами экранирования электромагнитных излучений и стойкостью к высокоэнергетическим разрядам (молниестойкость).

7. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в: АО «ЦНИИСМ» при создании конструкций космического назначения; НИИ «Графит» при разработке новых конструкторско-технологических решений; АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева при разработке рефлекторов бортовых зеркальных антенн космических аппаратов связи и композитных панелей главного зеркала рефлектора космической обсерватории «Миллиметрон»; АО «ИВК» при создании корпусов СВТ, защищенных от прохождения электромагнитных волн.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты комплексных исследований по активации поверхности углеродных волокнистых материалов в низкотемпературной плазме атмосферного воздуха и технологии нанесения на них металлических нанопокровов разной химической природы и толщины.

2. Установленные связи между параметрами структуры металлических покрытий с комплексом деформационно-прочностных свойств элементарных углеродных волокон.

3. Результаты многокритериальной оптимизации толщин металлических покрытий на углеродных лентах и технологических режимов отвержения углепластиков на их основе.

4. Методика суммарного учета элементарных погрешностей, возникающих при формовании изделий из новых углепластиков на разных стадиях технологического процесса формования.

5. Результаты моделирования тепловых полей, возникающих при пайке и сварке металлизированных углеродных лент и результаты оценки напряженно-деформированного состояния элементарных углеродных волокон с металлическими покрытиями.

6. Принципы создания новых полимерных композитов основе углеродных волокнистых материалов с металлическими нанопокрововыми и технологии получения многофункциональных изделий с уникальным сочетанием свойств.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена согласованием результатов теоретических и экспериментальных исследований, полученных при проведении испытаний большого количества опытных образцов, широком внедрении предложенных технических решений и базируется на использовании современных приборов и методов математического обеспечения.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта по теме «Научные исследования по разработке композиционных материалов со структурой управляемого хаоса и их применение в высокотехнологичном производстве», выполняемого по заданию Минобрнауки РФ №11.7291.2017/БЧ.

### **Апробация результатов работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах, форумах и научных школах:

- Конференции «Высокотехнологичные композиционные материалы в интересах градостроительного комплекса города Москвы», МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 24 ноября 2016 г.;

- Международных конференциях «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций», ФГБУН Институт машиноведения им. А.А. Благонравова, г. Москва, 2016, 2017, 2018 и 2019 гг.;

- Международных научно-технических конференциях «Машиностроение и техносфера XXI века», Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, 2017, 2018 и 2019 гг.;

- Международных научно-практических форумах «Научные основы прогрессивных технологических решений – развитию текстильной и смежных с ней отраслей промышленности», г. Иваново, 2017, 2018 и 2019 гг.;

- Форумах «Композиты без границ», г. Москва, 2016, 2017 и 2018 гг.;

- Международных научно-практических конференциях «Современное состояние и перспективы развития производства и применения композиционных материалов в России», ЦВК «Экспоцентр», г. Москва, 2018 и 2019 гг.;

- Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов», ВИАМ, г. Москва, 24 мая 2018 г.;

- Международной конференции «Полимеры в медицине 2018», г. Москва, 29 мая 2018 г.;

- Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing Technology, КНР, 20-25 ноября 2018 г.;

- Международных форумах «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии», МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2018 и 2019 гг.;

- XLIII Академических чтений по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королева и других выдающихся отечественных ученых – пионеров освоения космического пространства, г. Москва, 29 января – 1 февраля 2019 г.;

- XXVII Ениколоповских чтениях, г. Москва, 13 марта 2019 г.;
- VII Научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции», ИХФ им. Н.Н. Семенова, г. Москва, 17-19 апреля 2019 г.;
- VIII Белорусском конгрессе по теоретической и прикладной механике, г. Минск, Беларусь, 18-20 сентября 2019 г.
- Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли», посвященной 115-летию со дня рождения К.А. Андрианова, ВИАМ, г. Москва, 6 декабря 2019 г.;
- Научно-инженерных выставках «Политехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2016-2019 гг.

**Публикации.** Основное содержание диссертации отображено в 55 научных работах, из них 33 работы опубликовано в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук» (18 Scopus и 5 WebofScience). По результатам работы получено 8 Патентов.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов и результатов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 310 страницах, включает 105 рисунков, 66 таблиц. Список литературы содержит 346 наименований. В приложении приведены акты о внедрении научных разработок, заключения и отзывы предприятий-заказчиков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

### **Глава 1. Современное состояние исследуемой проблемы**

В первой главе обосновывается важное научно-практическое значение комплексных теоретических и технологических решений, позволяющих создавать детали из углеродных волокнистых материалов на основе органических и неорганических матриц. Рассмотрены работы ведущих отечественных и зарубежных ученых в областях разработки новых композиционных материалов и их компонентов, методов проектирования конструкторско-технологических решений и методов управления структурой и свойствами композиционных материалов. Все это свидетельствует о необходимости разработки научно-

технологической базы высокоэффективных технологий создания композитов на основе углеродных волокнистых наполнителей с металлическими нанопокрывтиями при использовании органических и неорганических связующих.

На основании проведенного обзора литературы были определены основные задачи диссертационного исследования.

## **Глава 2. Объекты и методы исследований**

Выбор объектов обусловлен необходимостью получения многофункциональных полимерных композитов на основе углеродных волокнистых материалов, органических и неорганических связующих с использованием прямых методов формования. В качестве объектов исследований использованы: отечественная и импортная углеродные ленты марок ЛУП и FibArmTape-230/300; отечественные и импортные связующие на основе эпоксидиановых смол, аминных и ангидридных отвердителей и диэтиленгликоля – для регулирования вязкости. В работе также использовано алюмоборфосфатное связующее (АБФС).

Для нанесения металлических покрытий на углеродные волокнистые материалы использовали две лабораторных установки: вакуумно-дуговую Булат-6 и магнетронного распыления МИР-2 и промышленную установку магнетронного распыления ММР-1800М. Материалы мишеней: медь М1, цинк Ц2, титан ВТ1-0, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, алюминиевый сплав АМц, серебро 99,99 и вольфрам.

Для теоретической оценки свойств использовали следующее программное обеспечение: NX/Nastran, ComsolMultiphysics, PAM-RTM. Для экспериментальной оценки свойств материалов использовано следующее оборудование: дифференциально-сканирующий калориметр DSC 204F1 Phoenix, термогравиметрический анализатор TG 209F1 Libra, ИК-Фурье спектрометр марки NicoletiS10, динамомеханический анализатор DMA 242 EArtemis.

При проведении структурного анализа использовали сканирующий электронный микроскоп PhenomProX, оснащенный встроенным анализатором, позволяющим проводить элементный анализ, атомно-силовые микроскопы SOLVER 47PRO и SOLVERHV, поляризационный микроскоп МИН-8 и рентгеновский микротомограф SkyScan 1172.

Механические испытания композитов проводили на универсальной испытательной машине марки Zwick//Roell. Испытания элементарных углеродных волокон с металлическими покрытиями на растяжение и определение адгезионной прочности методом pull-out проводили на оборудовании фирмы Textechno марки Favimat+.

### Глава 3. Разработка эффективных технологических решений нанесения металлических покрытий на углеродные ленты

Проблема существенного расширения комплекса свойств композитов на основе углеродных волокнистых наполнителей может быть решена за счет нанесения на их поверхность металлических покрытий различной химической природы, обеспечивающих новые функциональные свойства. Однако при нанесении металлических покрытий на неподготовленную поверхность углеродной ленты имеет место низкая адгезионная прочность, приводящая к осыпанию покрытия. С целью ее повышения проводилась предварительная подготовка поверхности углеродной ленты, основными задачами которой являлась очистка и активация.

*Исследование влияния активации поверхности углеродных лент на их свойства и разработка технологии нанесения металлических покрытий.*

Задачи выбора режимов подготовки поверхности и режимов напыления решались последовательно, первоначально определяли режимы активации, далее режимы напыления (рис. 1). В качестве критериев их оценки использовали величину прочности элементарных углеродных волокон (УВ), значения краевых углов смачивания и адгезионной прочностиметаллического покрытия с углеродной лентой. В работе были использованы несколько методов активации, отличающиеся природой энергетических полей: обработка на установке Бетта-Оне-2 с лампой высокой энергетической мощности ИНП7/120, обработка на установке плазменной активации УПМ-500 (отличительной особенностью плазмы является ее низкая температура, значение которой не превышало 150°C) при использовании в качестве плазмообразующих газов аргона и атмосферного воздуха и обработка непосредственно в камере, где проводили напыление.

На спектрах углеродных лент (рис. 2), обработанных на установке плазменной активации в плазме атмосферного воздуха, видны выраженные полосы поглощения: 3500-3700 см<sup>-1</sup> для адсорбированной влаги, 3000-3300 см<sup>-1</sup> для валентных колебаний связи О-Н в функциональной группе С-ОН, 1630 см<sup>-1</sup> и 1660 см<sup>-1</sup> для валентных колебаний связи С=О в карбоксильной группе СООН, 1200 см<sup>-1</sup> для валентных колебаний С-О в группе связей С-О-С. Обнаружить аналогичные эффекты для углеродных лент, обработанных другими использованными методами не удалось, и поэтому в качестве эффективного способа активации использовалась обработка в плазме атмосферного воздуха.



Рис. 1 – Алгоритм определения режимов активации углеродной ленты и напыления на нее металлических покрытий

В результате проведенных исследований установлены режимы плазменной обработки углеродных лент и разработаны режимы нанесения на них металлических покрытий.

На рис. 3 приведены зависимости прочности элементарного углеродного волокна (1) и адгезионной прочности металлического покрытия с углеродной лентой (2) в зависимости от продолжительности обработки на установке плазменной активации, при использовании в качестве плазмообразующего газа - воздуха.

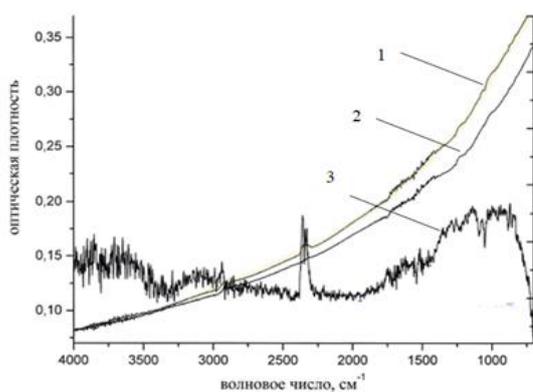


Рис. 2 – ИК спектры углеродной ленты ЛУП до (2), после (1) ее активации в плазме атмосферного воздуха и дифференциальная кривая (3), полученная в результате их обработки

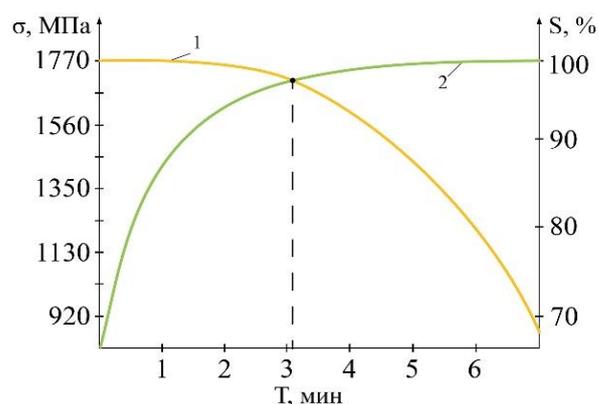


Рис. 3 – Зависимости прочности УВ (1) и адгезионной прочности покрытия из нержавеющей стали с углеродной лентой (2) от продолжительности обработки в плазме атмосферного воздуха

Установлено, что при увеличении продолжительности обработки в плазме атмосферного воздуха, имеет место снижение прочности элементарного углеродного волокна и повышение адгезионной прочности металлического покрытия с углеродной лентой. Оптимальное значение продолжительности обработки составляет 3 мин. В качестве критерия, при определении времени в течение которого сохраняется положительный эффект от активации, были использованы значения краевых углов смачивания. С увеличением промежутка времени между обработкой на установке плазменной активации и нанесением металлического покрытия имеет место снижение ее эффективности, что и приводит к повышению значений краевых углов смачивания в 1,2-1,5 раза.

Режимы активации и режимы напыления включены в технологический регламент нанесения на углеродные волокнистые наполнители металлических покрытий различной химической природы.

*Исследование механических свойств элементарных углеродных волокон с разными типами металлических покрытий.*

В качестве материалов металлических покрытий были использованы: титан, нержавеющая сталь, алюминий, цинк, медь и серебро. Все металлические покрытия (за исключением медного) наносили на лабораторной установке магнетронного распыления на углеродные ленты с двух сторон. Установлено, что прочность элементарных углеродных волокон, в зависимости от типа наносимого металлического покрытия, может, как увеличиваться (например, покрытие из нержавеющей стали), так и уменьшаться (например, покрытия из цинка и серебра).

С использованием программного комплекса Siemens NX PLM построена модель элементарного углеродного волокна с покрытием при одноосном растяжении, что позволило оценить эффективность типа металлического покрытия и определить влияние его толщины. Установлено, что при увеличении толщины покрытия, деформационные свойства снижаются (рис. 4, а), а значения линейной плотности, наоборот, повышаются (рис. 4, б). Полученные зависимости использованы для оптимизации толщины металлического покрытия.

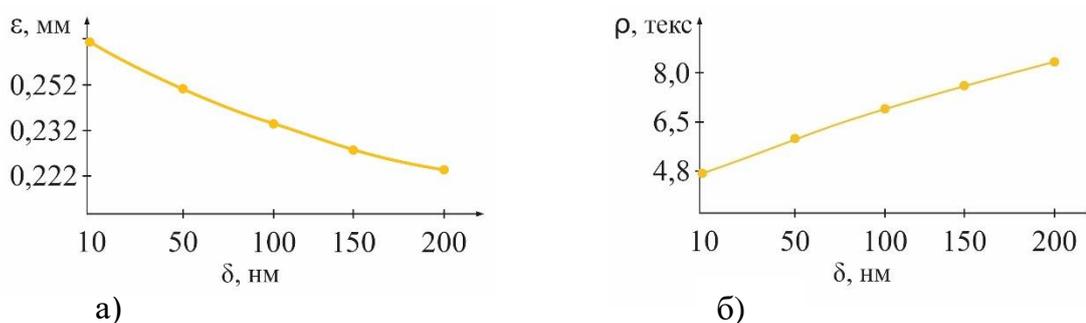


Рис. 4 – Результаты теоретических (а) и экспериментальных (б) исследований влияния толщины покрытия  $\delta$  из нержавеющей стали на деформационные свойства  $\epsilon$  (а) и линейную плотность  $\rho$  (б) элементарных углеродных волокон

#### *Исследование структуры и шероховатости металлических покрытий.*

Исследование толщины металлических покрытий проводилось: на установке Favimat+, с помощью атомно-силового микроскопа на элементарных углеродных волокнах (рис. 5, а-б) и на плоских пластинах (рис. 5, в-е, рис. 6).

Проведена количественная оценка параметров шероховатости металлических покрытий на различной базовой длине элементарных углеродных волокон и выполнена качественная оценка их однородности. Установлено, что покрытия из нержавеющей стали, титана, меди и серебра имеют более высокое качество, чем покрытия из цинка и алюминия.

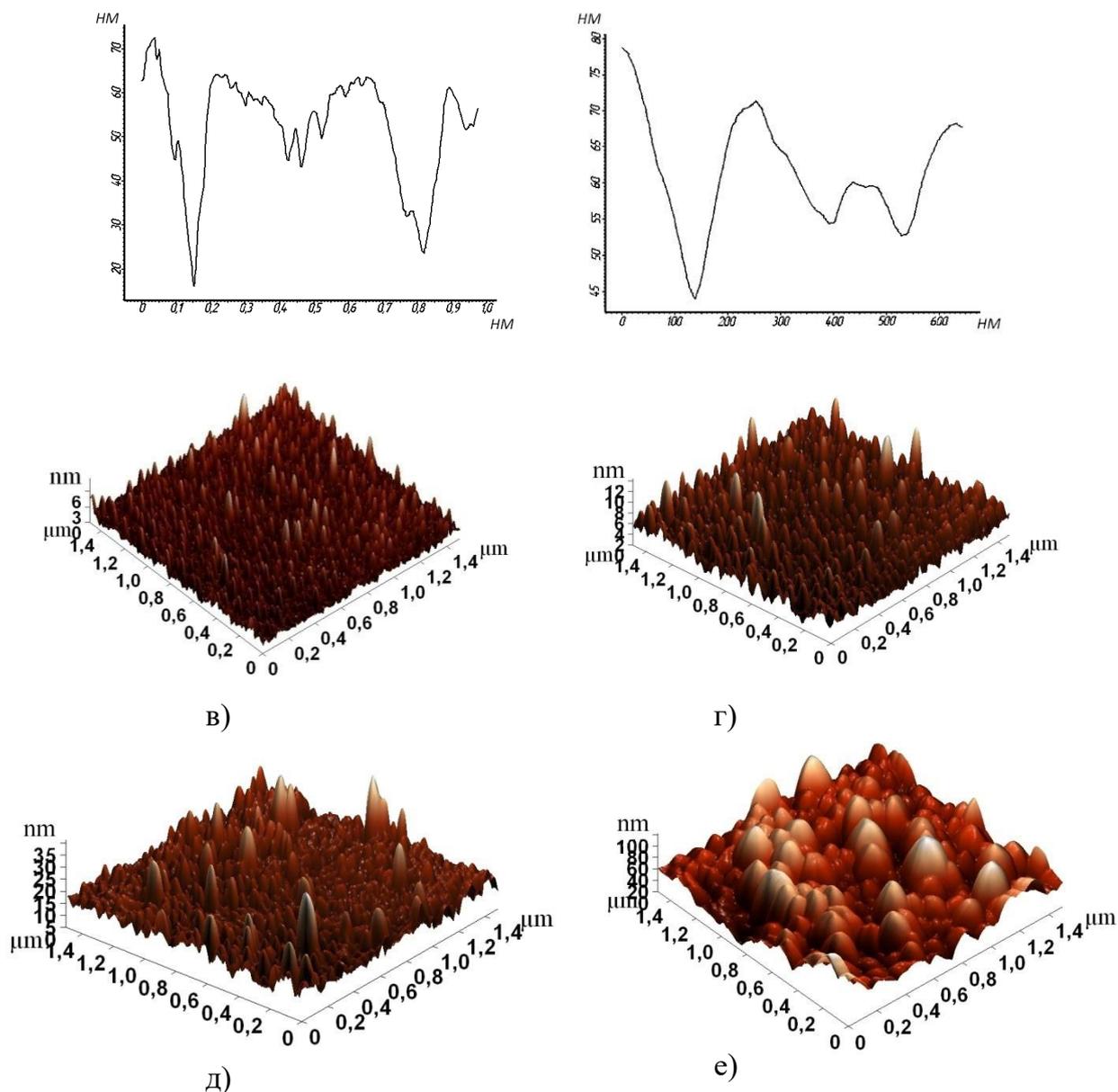


Рис. 5 – Микрорельеф (а, б) поверхности элементарных углеродных волокон с покрытием из нержавеющей стали (а) и титана (б), фото пластины с медным покрытием, при напылении в течение 2 (в), 4 (г), 6 (д) мин и двухслойное покрытие вольфрам-медь (е)

В работе также определялись значения параметров шероховатости при нанесении двухслойных покрытий и установлено, что они имеют существенно большую толщину (рис. 5, е) величина которой выше, чем просто сумма двух послойно нанесенных покрытий.

Характеристики параметров шероховатости определяли по результатам оценки высот профиля, например, при построении кривой распределения высот микропрофиля (рис. б) использованы результаты 65536 измерений. Установлены закономерности изменения толщины и шероховатости металлического покрытия в

зависимости от продолжительности его напыления (рис. 7), что позволило уточнить ранее найденные режимы нанесения покрытий регулируемой толщины.

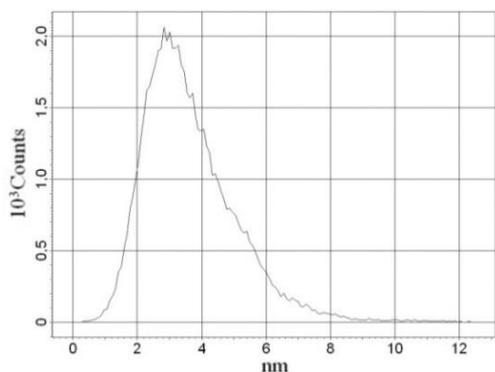


Рис. 6 – Кривая распределения среднего арифметического отклонения профиля медного покрытия

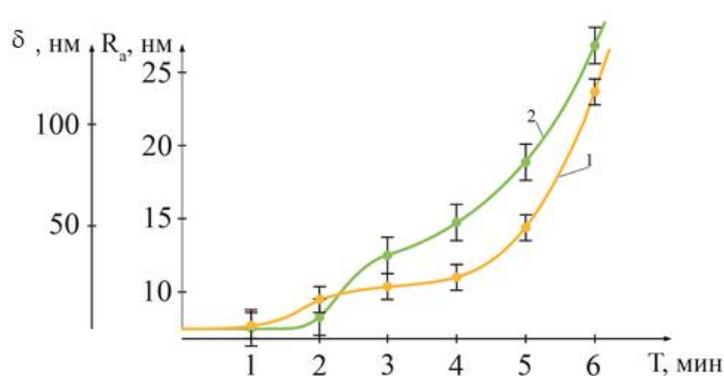


Рис. 7 – Зависимость шероховатости Ra медного покрытия (2) и его толщины δ (1) от продолжительности T напыления

Неоднородная микроструктура металлического покрытия на элементарных углеродных волокнах (рис. 8) – это следствие действия комплекса факторов, важнейшими из которых являются: различное адгезионное взаимодействие между материалом покрытия и участками поверхности углеродного волокна, состоящими из аморфной и кристаллической фаз и глубокие трещины на поверхности волокон, что приводит к разрыву пленки покрытия.

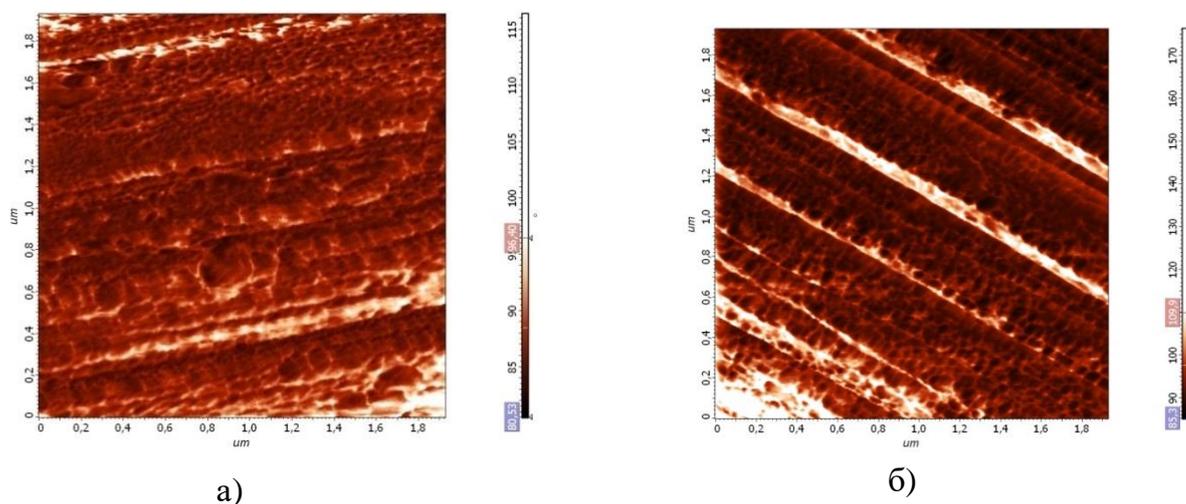


Рис. 8 – Структура покрытий из нержавеющей стали (а) и титана (б) на элементарных углеродных волокнах

Рассмотрен механизм образования пленки металлического покрытия на элементарном углеродном волокне, с учетом строения углеродного волокна, размеров зерна металлического покрытия и технологии активации.

#### Глава 4. Изучение влияния металлических покрытий на углеродных лентах на характер их взаимодействия со связующими различной химической природы

*Исследование кинетики процессов пропитывания при использовании эпоксидного и алюмоборфосфатного связующих.*

Влияние металлического покрытия на кинетику процесса пропитки изучали экспериментально (рис. 9) и теоретически (рис. 10).

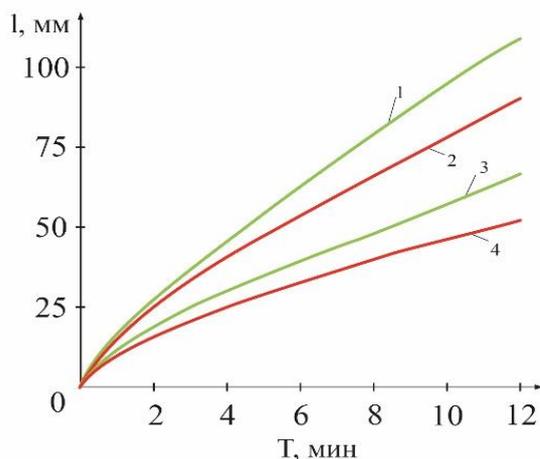


Рис. 9 – Зависимость длины  $l$  пропитанного участка углеродной ленты от времени  $T$  для эпоксидного (1,2) и АБФ (3,4) связующих, для лент без покрытия (2,4) и с покрытием из меди (1,3)

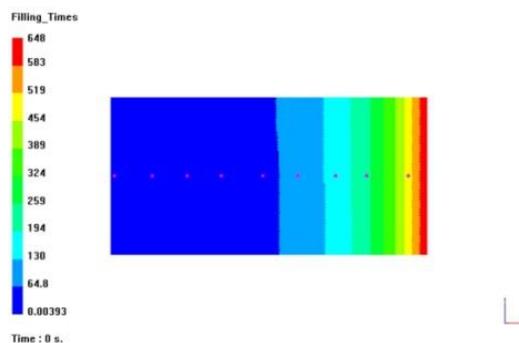


Рис. 10 – Результаты моделирования кинетики движения фронта эпоксидного связующего при пропитке по технологии вакуумной инфузии

Для проведения теоретической оценки кинетики пропитки, предварительно экспериментально определяли значения коэффициентов проницаемости системы армирующий наполнитель – связующее и величины пористости углеродной ленты с металлическим покрытием. При пропитке по технологии вакуумной инфузии с использованием связующего (на основе ЭД-20 и изометилтетрагидрофталевого ангидрида, ИМТГФА) наличие на углеродных лентах металлического покрытия приводит к сокращению продолжительности процесса пропитки на 7% и 15% для образцов из 5 (рис. 9) и 25 слоев армирующих наполнителей соответственно. Результаты, приведенные на рис. 9, получены при пропитке без использования проводящей сетки. Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными.

Установлено, что наличие на углеродной ленте металлического покрытия приводит к повышению скорости процессов растекания на плоскости, что связано со снижением краевых углов смачивания и незначительно снижает ее по толщине армирующего наполнителя, что связано с уменьшением его пористости.

*Экспериментальная оценка адгезионной прочности системы элементарное углеродное волокно – полимерная матрица методом pull-out.*

На рис. 11(а, в) приведены фото образцов, используемых в работе для определения величины адгезионной прочности методом pull-out для эпоксидной матрицы и элементарного углеродного волокна с различными металлическими покрытиями.

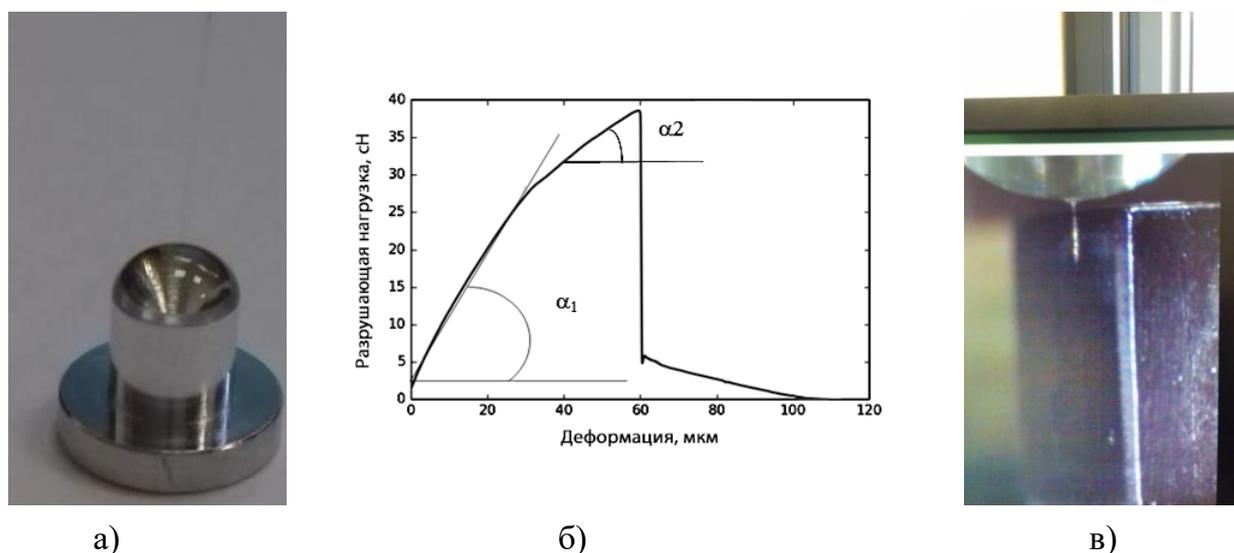


Рис. 11 – Фото образца элементарное углеродное волокно – полимерная матрица до (а) и после (в) его установки в оснастку для проведения испытаний методом pull-outи диаграмма напряжение-деформация (б), полученная в результате испытаний

При малых растягивающих силах (рис. 11, б) процесс деформирования является линейным ( $\text{tg}\alpha_1$ ), без разрушения адгезионных связей для всех исследованных типов металлических покрытий. При некоторой критической деформации начинается процесс разрыва адгезионных связей, что делает процесс деформирования нелинейным и необратимым ( $\text{tg}\alpha_2$ ). В табл. 1 приведены значения адгезионной прочности образцов, разрушение которых было обусловлено выдергиванием элементарного волокна из эпоксидной матрицы. На рис. 12 приведена зависимость величины адгезионной прочности системы элементарное углеродное волокно – эпоксидная матрица, определенная методом pull-out, от толщины металлического покрытия из нержавеющей стали. Установлено, что увеличение толщины металлического покрытия до  $\approx 100$  нм приводит к повышению величины адгезионной прочности на 30%. Аналогичные результаты получены для эпоксидной матрицы и углеродного волокна с покрытием из меди.

Установлено, что металлизация приводит к уменьшению значений краевых углов смачивания, величины которых минимальны, при использовании покрытия

из нержавеющей стали. Определение значений краевых углов смачивания проводили на плоских пластинах, на которых ранее оценивали толщину металлических покрытий. В результате исследований установлено, что нанесение металлических покрытий приводит к снижению краевых углов смачивания на 25% для эпоксидного связующего и на 18% для АБФС.

Таблица 1 – Адгезионная прочность системы элементарное волокно–эпоксидная матрица

Тип покрытия	Адгезионная прочность, МПа
Без покрытия	87±8
Титан	83±5
Сталь	112±5
Медь	110±5

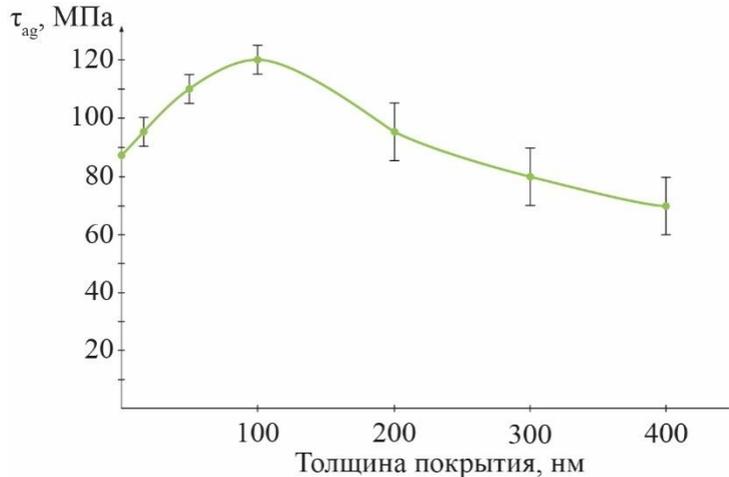


Рис. 12 – Зависимость адгезионной прочности, определенной методом pull-out от толщины покрытия из нержавеющей стали

#### Оценка модуля адгезионной связи.

На основе результатов экспериментальных исследований методом pull-out, предложено, в качестве критерия, учитывающего вклад адгезионной составляющей в свойства композита, использовать модуль адгезионной связи  $A_{mf}$  (1)

$$E_c (V_f + V_m) = E_f V_f + E_m V_m + A_{mf} F_{mf} \quad (1)$$

где:  $E_c, E_f$  и  $E_m$  – модули упругости композита, волокна и матрицы соответственно;  $V_m$  и  $V_f$  – объемная доля матрицы ( $m$ ) и волокна ( $f$ );  $F_{mf}$  – площадь адгезионного контакта волокна с матрицей;  $R_f$  – радиус элементарного волокна;  $\varphi$  – относительная объемная доля волокна.

Из уравнения (1) определяем модуль композита (2), эффективный модуль элементарного углеродного волокна  $E_f^*$  (3) и модуль адгезионной связи (4)

$$E_c = E_f^* \varphi + E_m (1 - \varphi) \quad (2)$$

$$E_f^* = E_f + A_{mf} \frac{2}{R_f} \quad (3)$$

$$A_{mf} = \left[ E_c - E_f \varphi - E_m (1 - \varphi) \right] \frac{R_f}{2\varphi} \quad (4)$$

Уравнение (2) объясняет увеличение жесткости слоистых волокнистых композитов за счет увеличения эффективного модуля углеродного волокна, уравнения (3) и (4) позволяют учесть масштабный эффект, связанный с изменением  $R_f$ . Для малых деформаций поверхности контакта двух фаз установлена зависимость между пределом адгезионной прочности и модулем адгезионной связи  $A_{mf}$ .

Модуль  $A_{mf}$  для системы элементарное углеродное волокно без покрытия – эпоксидная матрица на 27% ниже, чем для этой же системы, но при использовании углеродного волокна с покрытием из нержавеющей стали.

#### *Оптимизация толщины металлического покрытия.*

Определение оптимальных значений толщин металлических покрытий на углеродной ленте в работе проводили двумя методами: идеальной точки и взаимных уступок (рис. 13).

В качестве критериев оптимальности принимаемого решения использованы следующие показатели:  $x^1$  – адгезионная прочность, определенная методом pull-out ( $x^1 \rightarrow \max$ );  $x^2$  – линейная плотность ( $x^2 \rightarrow \min$ );  $x^3$  – себестоимость ( $x^3 \rightarrow \min$ );  $x^4$  – деформационные характеристики ( $x^4 \rightarrow \max$ ). Толщину металлического покрытия принимаем за пространство оптимизируемых параметров. Значения деформационных характеристик в зависимости от толщины металлического покрытия определяли расчетным путем, величины линейной плотности, себестоимости и адгезионной прочности в зависимости от толщины покрытия из нержавеющей стали оценивали экспериментально.

Выбранные критерии имеют разные размерности и поэтому в работе были использованы коэффициенты, позволяющие сделать уравнения, используемые для расчетов, безразмерным.

Задача определения оптимальной толщины покрытий методом идеальной точки решалась, как задача определения минимального значения до идеальной точки при условии равной значимости всех критериев.

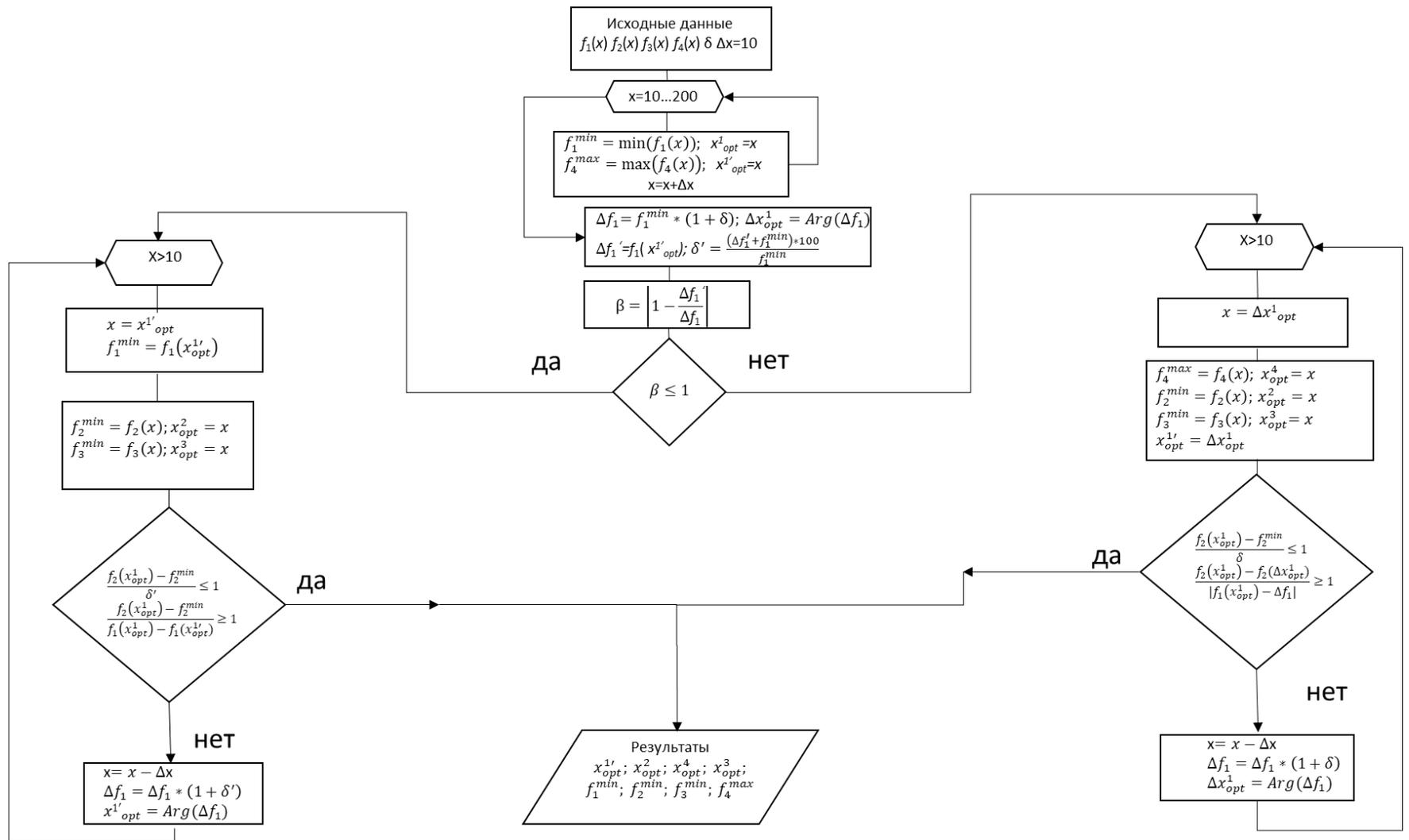


Рис.13– Алгоритм оптимизации толщины металлического покрытия на углеродном волокнистом материале методом взаимных уступок

Задача определения оптимальной толщины металлического покрытия методом взаимных уступок, сформулирована, как задача поиска последовательных компромиссных решений (уступок  $\delta$ ) при условии, что для главного критерия, в качестве которого использована адгезионная прочность, значения уступки не превысят 10%. В результате проведенных расчетов, на примере покрытия из нержавеющей стали, установлено, что оптимальной является толщина, равная 100 нм.

## **Глава 5. Исследование и оптимизация технологических режимов формирования композитов на основе углеродных лент с металлическими покрытиями**

### *Взаимосвязь параметров качества технологических операций.*

Рассмотрено содержание основных и вспомогательных операций техпроцесса формирования деталей по технологии вакуумной инфузии и установлены основные закономерности образования и наследования технологических погрешностей на разных операциях формирования деталей на основе углеродных волокнистых материалов с металлическими нанопокровтиями и связующими различной химической природы. Проведен анализ технологического обеспечения (рис. 14) и показано, что для технологии вакуумной инфузии характерно наличие большого количества вспомогательных материалов, что приводит к повышению размерности технологических задач.

Разработаны модели, которые позволяют учесть комплекс факторов технологической наследственности, при выполнении текущей и всех предшествующих технологических операций и показано, что качество формируемых деталей определяется взаимодействием внутренних и внешних технологических сред. На примере построения технологической операции отверждения углепластиков на основе эпоксидного связующего показано, как путем адаптации конкретных технологических решений к условиям их реализации в рамках существующей внутренней технологической среды возможно повысить качество. Разработанный метод повышения качества композитов, изготовленных по технологии вакуумной инфузии, подтвержден результатами структурного анализа.

Предложена концепция построения техпроцесса с учетом минимизации факторов технологической наследственности.

Суммарная погрешность, возникающая при изготовлении композитных конструкций по технологии вакуумной инфузии, представлена в виде комплексных чисел, состоящих из действительной и мнимой частей.



Рис. 14 – Структура технологического обеспечения при формировании деталей из углепластиков по технологии вакуумной инфузии

Значения погрешностей, для которых существуют стандартные методы измерения, обозначены действительными числами (содержание матрицы в композите, значения градиентов температур по толщине композита при отверждении, степень отверждения и др.), а погрешности, для которых стандартизованных методов их измерения нет, обозначены мнимыми числами (степень осыпаемости армирующего наполнителя, изменение сетевых углов при выкладке армирующего наполнителя на криволинейную поверхность оснастки, свойства и толщина технологического клея, используемого при фиксации слоев наполнителя при их выкладке и др.).

*Оптимизация режимов нагрева при проведении отверждения углепластиков при повышенных температурах.*

Рассмотрены два типовых режима нагрева углепластика на основе эпоксидного связующего и углеродной ленты без металлического покрытия и с покрытием из меди и на их примере установлено влияние металлического покрытия на кинетику процесса нагрева деталей в процессе их отверждения. Для оценки кинетики нагрева использованы следующие скорости: 1; 3; 5 и 7 К/мин. Моделирование значений градиентов температур по толщине углепластиков в процессе их отверждения проводили в программе Femap (рис. 15).

В рамках теории теплообмена в анизотропных средах, получены значения градиентов температур по толщине композита в процессе его отверждения, что позволило достичь близких к равновесным условий нагрева и оптимизировать режимы отверждения углепластиков с учетом теплофизических свойств углеродной ленты с металлическим покрытием в зависимости от типа и толщины металлического покрытия, обеспечивающих изменение кинетики процессов нагрева до и после точки гелеобразования связующего.

Установлено, что значение теплопроводности для углепластика, изготовленного из углеродной ленты без металлического покрытия изменяется в ряду 1,01-1,04-1,08 Вт/(м·К) при переходе эпоксидного связующего из жидкого состояния в гелеобразное и твердое. При нанесении на углеродную ленту медного покрытия, величина теплопроводности изменяется аналогичным образом 1,88-2,05-2,14 Вт/(м·К) при переходе связующего из жидкого состояния в гелеобразное и твердое (рис. 16).

На примерах одно- и двух ступенчатых режимов нагрева показано, что наличие на поверхности углеродной ленты металлического покрытия приводит к снижению значений градиентов температур по толщине углепластика, что позволяет повысить скорость процесса нагрева, что приводит к уменьшению его продолжительности и снижает энергозатраты.

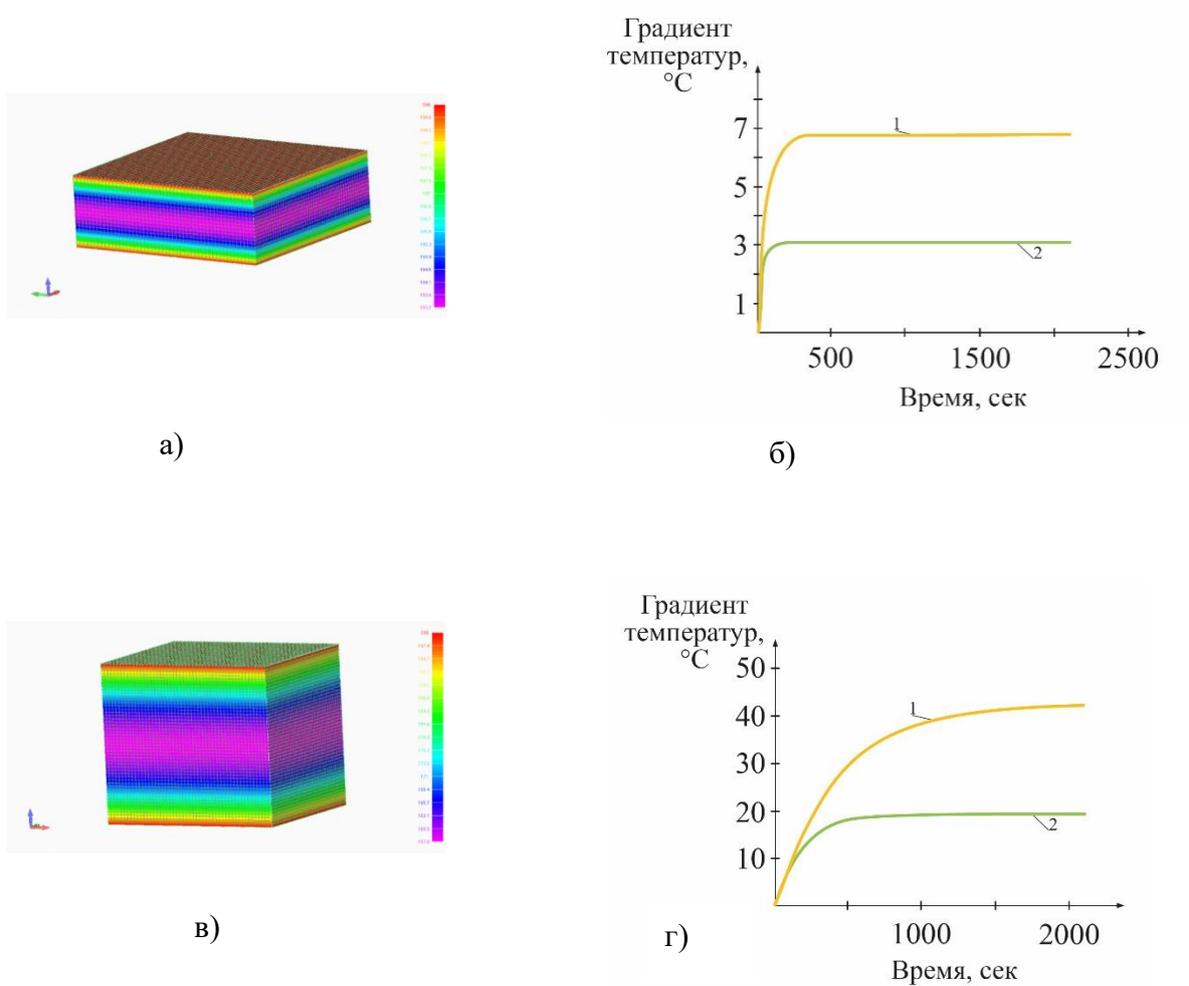


Рис. 15 – Модель углепластика толщиной 20 мм (а) и 50 мм (б) результаты оценки градиентов температур (б, г) для композитов, изготовленных из углеродной ленты без металлического покрытия (1) и с медным покрытием (2)

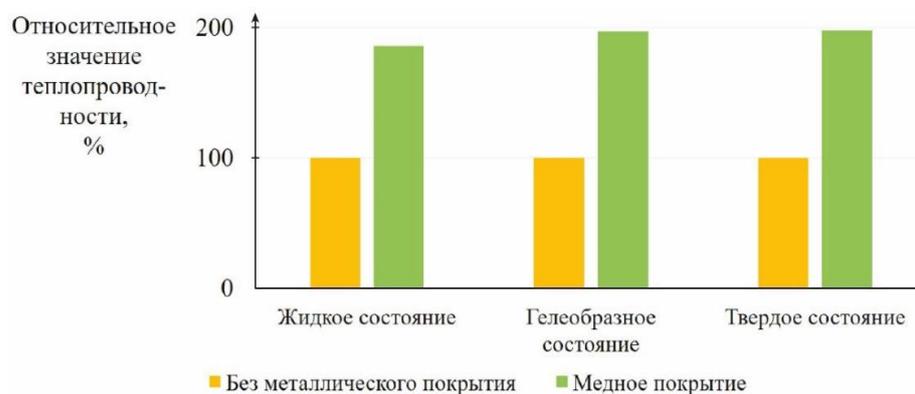


Рис. 16–Относительные значения теплопроводности углепластиков, изготовленных из ленты без металлического покрытия и с покрытием из меди и эпоксидного связующего в процессе изменения его агрегатного состояния

*Исследование влияния типа металлического покрытия на прочность углепластиков при межслоевом сдвиге.*

В табл. 2 приведены результаты определения прочности при межслоевом сдвиге образцов углепластиков, изготовленных на одном типе эпоксидного связующего по технологии вакуумной инфузии. При изготовлении образцов использовалась углеродная лента FibArmTape-230/300 без металлического покрытия и с покрытием, которое наносили с использованием технологии плазменной активации и без нее. Толщина всех типов металлических покрытий составляла  $\approx 100$  нм, нанесение покрытий проводили с двух сторон углеродной ленты непосредственно сразу же после ее активации.

Таблица 2 – Прочность углепластиков при межслоевом сдвиге

Установка для напыления покрытия	Материал покрытия	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	
		Без плазменной обработки	После обработки в плазме атмосферного воздуха в течение 3 мин
Без покрытия		49 $\pm$ 1	
Булат-6	Титан	44 $\pm$ 1	61 $\pm$ 1
МИР-2	Титан	56 $\pm$ 1	68 $\pm$ 1
	Сталь	52 $\pm$ 1	54 $\pm$ 1
	Медь	54 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1
	Цинк	44 $\pm$ 1	48 $\pm$ 1
	Серебро	44 $\pm$ 1	51 $\pm$ 1
	Алюминий	38 $\pm$ 1	47 $\pm$ 1

Проведенные исследования показали, что для углеродной ленты FibArmTape-230/300 наибольшую эффективность показали покрытия из меди и титана (прочность при межслоевом сдвиге увеличилась на 41% и 39% соответственно). Аналогичные испытания проведены при использовании углеродной ленты ЛУП и установлено, что имеет место повышение прочности при межслоевом сдвиге на 32%, 39% и 13% при нанесении покрытий из титана, нержавеющей стали и меди соответственно. Причиной увеличения сдвиговой прочности является большая величина адгезионной прочности, которая позволила предотвратить полное расслоение образцов после проведения испытаний. Металлические покрытия цинка, серебра и алюминия оказывают меньшее влияние на величину прочности при межслоевом сдвиге, чем покрытия из меди, титана и нержавеющей стали. Например, для углеродной ленты ЛУП

покрытия из цинка приводят к снижению прочности на 4%, а покрытия из серебра и алюминия ее увеличивают на 2% и 11% соответственно.

Для оценки влияния металлического покрытия на напряженно-деформированное состояние углепластика использован программный комплекс Siemens NX PLM. Разработаны КЭ модели и проведены расчеты максимальных сдвиговых напряжений углепластиков, изготовленных из углеродной ленты без металлического покрытия и с покрытием. На примере углеродной ленты с покрытием из нержавеющей стали показано, что металлизация армирующего наполнителя повышает значения сдвиговых напряжений углепластика.

*Исследование свойств композитов, изготовленных с использованием углеродных лент с металлическим покрытием.*

Влияние металлического покрытия на свойства углепластиков оценивали при использовании эпоксидного связующего и трех технологий формования: вакуумная инфузия, пропитка под давлением и контактное формование с использованием препрега. При формовании по технологии вакуумной инфузии использованы ранее найденные режимы, позволяющие минимизировать технологические погрешности. Установлено, что использование углеродной ленты с металлическим покрытием позволяет снизить содержание полимерной матрицы на  $\approx 5\%$ . Металлизация также привела к снижению разброса в содержании полимерной матрицы по площади и к уменьшению пористости (рис. 17, а). Углепластики, изготовленные на углеродных лентах ЛУП и FibArmTape-230/300 с металлическими покрытиями, имеют большие значения модуля упругости по сравнению с аналогичными углепластиковыми, изготовленными на этих же лентах без металлического покрытия (все испытания проведены на однонаправленных образцах). Модуль упругости при использовании углеродной ленты ЛУП при нанесении покрытия из нержавеющей стали повышается на  $\approx 50\%$ , тогда как для ленты FibArmTape-230/300 с этим же покрытием изменение модуля не превысило 5%.

Аналогичные результаты по снижению пористости (при использовании углеродных лент с металлическим покрытием) получены для композитов на основе неорганического связующего (рис. 17, б). При формовании композитов на основе АБФС использованы две технологии: вакуумная инфузия и прессование, для которых установлено снижение пористости при использовании углеродных лент с металлическим покрытием. Для композитов на основе АБФС также оценивали потери массы при нагреве, установлено, что использование металлизированной углеродной ленты приводит к повышению термостойкости.

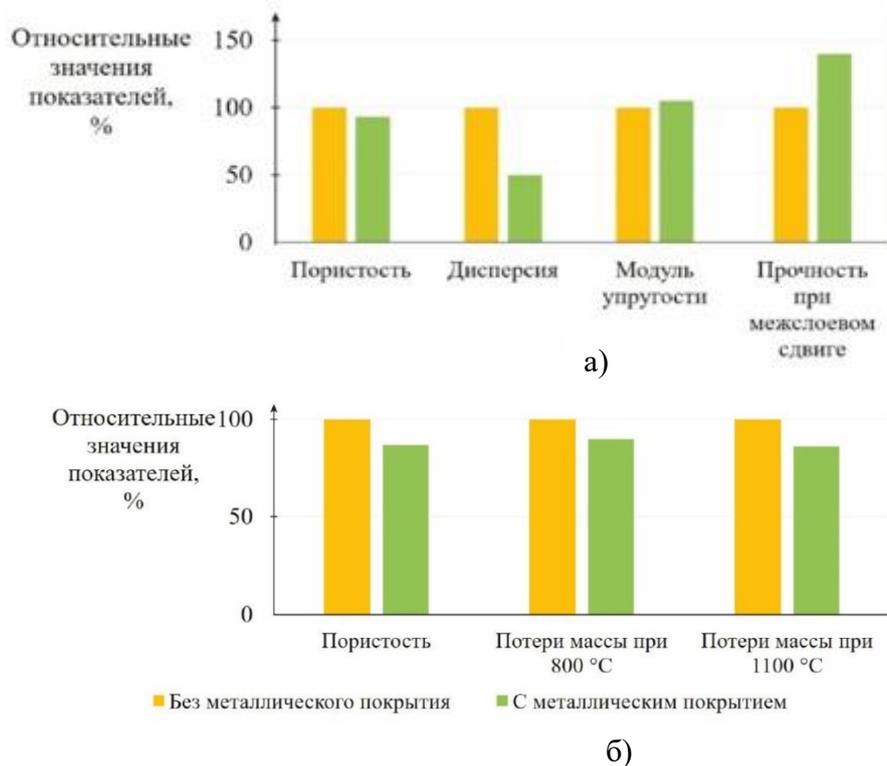


Рис. 17 – Относительные значения свойств композитов на основе органического (а) и неорганического (б) связующих, изготовленных из углеродной ленты FibArmTape-230/300 без металлического покрытия и с медным покрытием, толщиной 100 нм

Проведенные исследования позволили установить, что использование углеродных лент с металлическим покрытием приводит к повышению качества композитов на основе органических и неорганических связующих по всем исследованным показателям.

## **Глава 6. Исследование комплекса функциональных свойств углепластиков**

Тип металлического покрытия и химическая природа связующего выбираются в зависимости от назначения изделий из композитов и условий их эксплуатации.

*Изготовление ремонтных бандажей для поврежденных трубопроводов в условиях отрицательных температур с использованием металлизированной углеродной ленты.*

С целью повышения герметичности и прочности крепления ремонтных бандажей из углепластиков к металлическим трубам, на поверхности которых имеются сквозные повреждения, предложено использовать в качестве армирующего материала углеродные ленты с металлическим покрытием, свойства которого аналогичны материалу поврежденной трубы. Ремонтные бандажи

изготавливали в полевых условиях при отрицательных значениях температур, величины которых изменялись от  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $-19^{\circ}\text{C}$ . В качестве связующего использован состав на основе эпоксидной смолы и аминного отвердителя. Выполнено изготовление и установка бандажей на поврежденные участки трубы и проведены их испытания на герметичность, которые показали эффективность использования металлизированной углеродной ленты.

Проведены испытания адгезионных соединений, для которых все технологические операции выполнялись при отрицательных температурах и установлено, что прочность соединения углепластика с металлом, при использовании металлизированной углеродной ленты, на 27% выше, чем для аналогичных соединений, изготовленных из углеродной ленты без металлического покрытия.

*Изготовление деталей из углепластиков с повышенными характеристиками теплопроводности.*

Для оценки эффективности от нанесения металлических покрытий на армирующие материалы, в работе, наряду с углеродными лентами, использовали стеклянную и базальтовую ткани. Композиты на основе данных армирующих материалов изготавливали на эпоксидном связующем по технологии вакуумной инфузии. Установлено, что при нанесении медного покрытия на углеродную ленту, значения коэффициентов теплопроводности углепластиков увеличиваются в 2 раза, для стеклопластиков и базальтопластиков аналогичный показатель повышается в 2,2 и 2,6 раз соответственно.

Такие материалы могут быть использованы при изготовлении системы обогрева автомобильных сидений, элементов спецодежды (например, стелек). Углепластики, изготовленные из углеродных лент с металлическими покрытиями, будут востребованы для защиты от тепловизоров.

*Изготовление деталей с повышенными характеристиками электропроводности.*

Проведена оценка электрического сопротивления углеродных лент с металлическими покрытиями из меди и нержавеющей стали (рис. 18) и углепластиков на их основе при использовании стандартных и специальных методов.

Установлено, что нанесение на поверхность углеродной ленты ЛУП в течение 7 мин медного покрытия приводит к снижению величины электрического сопротивления на  $\approx 50\%$ , а для углеродной ленты FibArmTape-230/300 на  $\approx 15\%$ . При использовании углеродных лент с покрытиями из серебра, величина

электрического сопротивления лент ЛУП и FibArmTape-230/300 снижается на  $\approx 25\%$  и  $\approx 40\%$  соответственно.

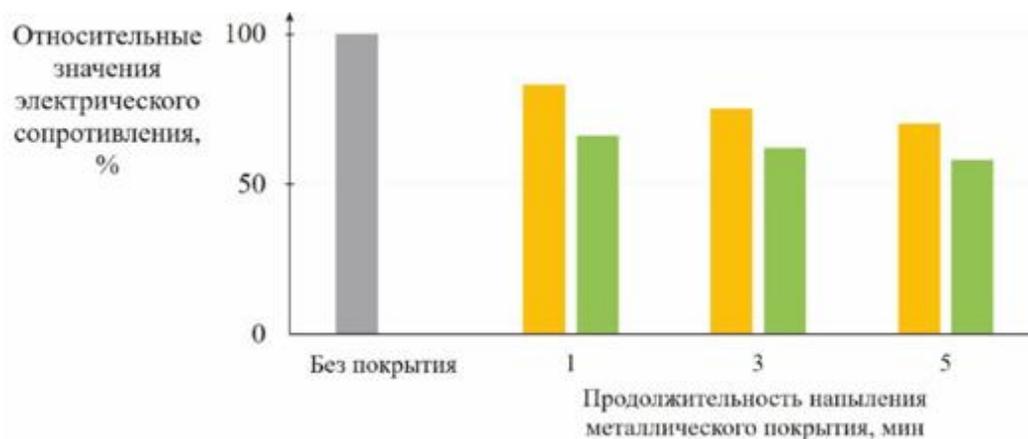


Рис. 18—Относительные значения удельного электрического сопротивления для углеродной ленты ЛУП при нанесении на нее покрытий из меди и нержавеющей стали в зависимости от продолжительности напыления

Эти же закономерности сохраняются в углепластике. Проводимость углепластиков, изготовленных на углеродной ленте ЛУП после нанесения на нее покрытия из нержавеющей стали, повысилась в 1,9 раза и в 3,6 раза, при использовании медного покрытия. Аналогичным образом изменились электрические свойства углепластиков, изготовленных с использованием ленты FibArmTape-230/300. При нанесении покрытия из нержавеющей стали величина электропроводности увеличилась в 1,7 раза, при нанесении покрытия из меди в 2,6 раза.

Такие материалы эффективны при изготовлении корпусов оборудования, предназначенного для систем обогрева, в том числе распределительных коробов для подключения под теплоизоляцию кабелей обогрева и управления, распределительных коробов для саморегулирующихся электрических нагревательных лент систем электрообогрева и т.д.

*Изготовление деталей, обладающих повышенной молниестойкостью.*

Испытания на молниестойкость проведены на испытательном стенде «Генератор тока молнии четырехкомпонентный» при действии электрического искрового разряда, на режимах, используемых при проведении испытаний конструкций летательных аппаратов.

По технологии вакуумной инфузии, с использованием эпоксидного связующего, были изготовлены панели из углеродной ленты FibArmTape-230/300 без металлического покрытия и с покрытием из меди. В результате испытаний и последующего структурного анализа, который проводился на различных

участках испытанных образцов, в том числе непосредственно в месте воздействия разряда, установлено, что количество структурных дефектов существенно снижается при использовании углеродной ленты с медным покрытием. Испытания на молниестойкость также провели на образцах углепластиков, изготовление которых выполнено из углеродной ленты с двухслойным покрытием вольфрам-медь. Существенных повреждений, вызванных воздействием электрического искрового разряда, при проведении испытаний на аналогичных режимах на этом же стенде, не обнаружено (рис. 19).

Такие материалы эффективны при изготовлении изделий, которые подвержены воздействию молний, например, беспилотных летательных аппаратов, лопастей ветряков и др.

*Изготовление деталей с улучшенными экранирующими свойствами.*

Электромагнитное излучение относится к типовым эксплуатационным факторам и для определения частотного диапазона, в котором использование предлагаемых материалов наиболее эффективно, в работе были найдены значения коэффициентов экранирования в широком диапазоне длин волн. Исследования проводили с использованием прибора Р2-57, позволяющего измерять коэффициент отражения. На образец углепластика подавали электромагнитные волны (ЭМВ) различной частоты и проводили измерения их мощности после прохождения через углепластик (рис. 20).



Рис. 19 – Фото углепластиков без металлического покрытия (1) и с двухслойным покрытием вольфрам-медь (2) после испытаний на молниестойкость

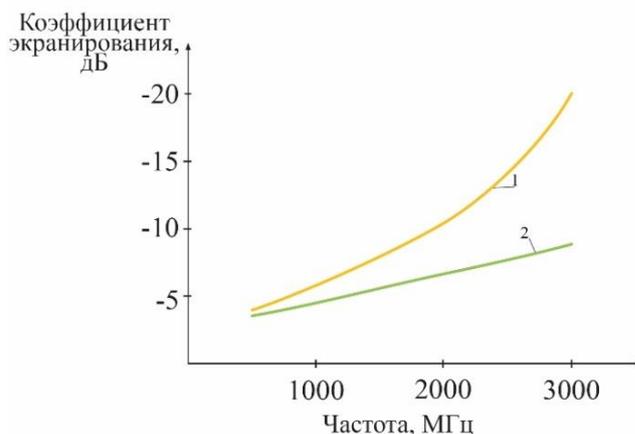


Рис. 20– Значения коэффициента экранирования для углепластиков, изготовленных из углеродной ленты с медным покрытием (1) и без покрытия (2)

В результате проведенных исследований углепластика на основе эпоксидного связующего, изготовленного из углеродной ленты с медным

покрытием и без покрытия установлено, что при увеличении частоты падающей ЭМВ имеет место увеличение коэффициента экранирования, например, при частоте 3000 МГц он составляет -20 дБ. При увеличении толщины металлического покрытия до 200 нм и увеличении толщины углепластика до 6 мм, значения коэффициентов экранирования достигают -60 дБ. Аналогичные испытания проведены для углепластиков, изготовленных с использованием металлизированной углеродной ленты с углом выкладки  $+45^\circ/-45^\circ$ . Установлено, что коэффициент экранирования при частоте 2000 МГц составил -26дБ, при частоте 3000 МГц -38дБ.

Проведенные испытания показали эффективность использования углеродных лент с медным покрытием при изготовлении деталей, от которых требуются специальные свойства, связанные с экранированием ЭМВ. Перегородки из углепластиков, изготовленных из углеродных лент с металлическими покрытиями, обеспечат безопасную эксплуатацию изделий и защиту персонала от электромагнитного излучения. Использование таких материалов при изготовлении корпусов вычислительной аппаратуры позволит на современном уровне решать проблемы защиты от несанкционированного доступа.

*Исследование возможности использования технологий сварки и пайки для соединения между собой углеродных лент с медным покрытием.*

Технологии ультразвуковой сварки и пайки использованы для соединения между собой углеродных лент с медным покрытием. Применение этих технологий позволяет отказаться от операции прошивки армирующих материалов при создании термостойких композитов на основе неорганических связующих с высокой сдвиговой прочностью.

Разработаны математические модели, позволяющие определять значения тепловых нагрузок, возникающих в процессе сварки и пайки (рис. 21, а, б). Моделирование проводили в программе COMSOL Multiphysics. Установлено, что при разности потенциалов свыше 4,5 В имеет место повышение температуры более 500°С (рис. 21, в) что приводит к повреждению медного покрытия. Экспериментально установлено, что проводить сварку необходимо при разности потенциалов менее 4,5В.

Для снижения значений температур, возникающих при сварке металлизированных углеродных лент, на них наносили двухслойное покрытие вольфрам-медь. В результате моделирования (рис. 21, в) было установлено, что двухслойное покрытие вольфрам-медь дает ощутимое преимущество по сравнению с однослойным медным покрытием, т.к. начиная с потенциала 3 В, разница температур составляет около 100 С, при разности потенциалов 4 В, значение

температуры на поверхности медного покрытия составляет  $510^{\circ}\text{C}$ , а при использовании двухслойного покрытия  $335^{\circ}\text{C}$ , при разности потенциалов 5 В, эти значения составляют  $790^{\circ}\text{C}$  и  $510^{\circ}\text{C}$  соответственно.

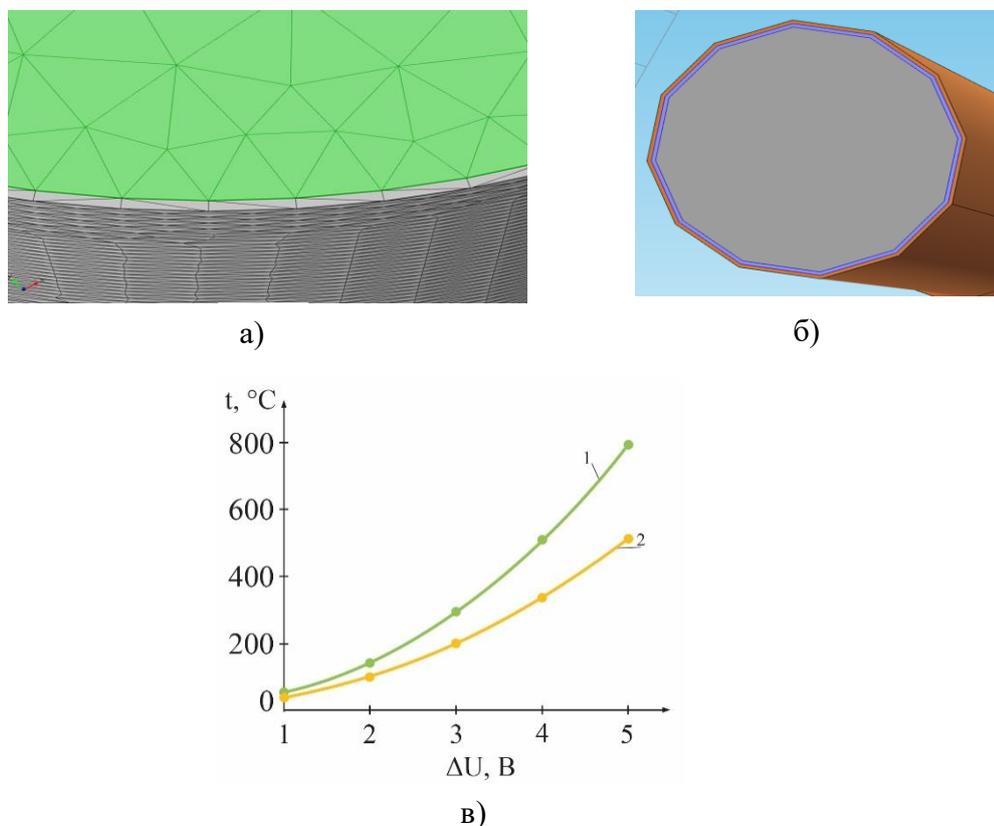


Рис. 21 – Модель элементарного углеродного волокна с одно- (а) и двухслойным покрытием (б) и результаты моделирования (в) тепловых полей при нагреве волокна с медным покрытием (1, в) и с двухслойным покрытием вольфрам-медь (2, в)

Для оценки прочности сварных и паяных соединений углеродных лент между собой, были проведены испытания на расслаивание и установлено, что при соединении двух слоев углеродной ленты FibArmTape-230/300 с медным покрытием по технологии ультразвуковой сварки величина прочности при расслаивании составляет  $1,5 \text{ кН/м}$ , а при соединении по технологии пайки –  $3,2 \text{ кН/м}$ .

При проведении пайки по двухслойному покрытию вольфрам-медь прочность при расслаивании составила  $7,3 \text{ кН/м}$ . При разрушении образцов на расслаивание имеет место повреждение углеродных лент, т.е. прочность пайки существенно выше, чем адгезионная прочность между покрытием и углеродной лентой.

По технологии вакуумной инфузии изготовлены композиты на основе АБФС и углеродных лент с одно- и двухслойным покрытием из меди и вольфрама, соединенных по технологии пайки. Установлено, что прочность композитов при

растяжении на основе углеродных лент с двухслойным покрытием, соединенных по технологии пайки, в 2 раза выше, а прочность углепластиков при межслоевом сдвиге в 2,5 раз выше, чем аналогичные характеристики образцов, изготовленных без использования технологии пайки.

В результате проведенных исследований созданы композиты на основе многослойных армирующих систем, полученных из углеродных лент с медным покрытием, соединенных между собой по технологии пайки при использовании неорганической матрицы, отличающиеся высокой термостойкостью и сдвиговой прочностью.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. Предложен эффективный метод управления свойствами композитов путем нанесения на поверхность углеродных волокнистых материалов металлических покрытий заданной химической природы и толщины и разработаны эффективные технологии создания многофункциональных изделий на основе органических и неорганических матриц, обеспечивающих получение ранее недостижимых сочетаний свойств, существенно расширяющие области их применения.

2. Разработаны принципы проектирования технологических процессов нанесения на углеродные ленты металлических покрытий: разработана технология активации поверхности углеродных лент низкотемпературной плазмой атмосферного воздуха, технологии нанесения на них металлических покрытий различной природы и технологический регламент. Предложены модели для оценки напряженно-деформированного состояния элементарных углеродных волокон с металлическими покрытиями. Установлена связь параметров структуры металлических покрытий различной природы с комплексом деформационно-прочностных свойств элементарных углеродных волокон.

3. Проведены системные исследования комплекса физико-механических свойств элементарных углеродных волокон в зависимости от химической природы, структуры и толщины материала покрытия. Установлены закономерности изменения линейной плотности, себестоимости, величины адгезионной прочности в системе волокно – матрица в зависимости от толщины металлического покрытия и разработана методика многокритериальной оптимизации. На примере покрытия из нержавеющей стали определено, что оптимальное значение толщины покрытия составляет 100 нм.

4. Установлены корреляционные зависимости между кинетикой процессов пропитки волокнистых углеродных наполнителей с металлическим покрытием и химической природой полимерного связующего. Установлено, что наличие металлического покрытия приводит к повышению скорости процессов растекания на плоскости, что связано со снижением краевых углов смачивания, однако незначительно снижает ее по толщине армирующего наполнителя, что связано с уменьшением его пористости. На примере медного покрытия на углеродной ленте показано, что скорость процесса пропитки при использовании органических и неорганических связующих повышается на 15-20%. Определены значения коэффициентов проницаемости новых волокнистых структур с учетом толщины металлического покрытия на углеродных лентах.

5. Разработана методика определения модуля адгезионной связи в системе элементарное углеродное волокно с металлическим покрытием – полимерная матрица, который характеризует комплекс свойств межфазного слоя, что позволило создать прикладной аппарат для инженерного моделирования характеристик армированных композитов, учитывающий вклад адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и влияние масштабного фактора.

6. В рамках теории теплообмена в анизотропных средах, получены зависимости изменения градиентов температур по толщине углепластика в процессе его отверждения, что позволило получить температурные поля наиболее близкие к равновесным условиям нагрева, оптимизировать режимы отверждения и сократить продолжительность технологического процесса.

7. Проведена оценка прочности новых видов углепластиков при межслоевом сдвиге, определен комплекс теплофизических и физико-механических свойств композитов с новыми видами металлизированных наполнителей. Установлено, что при использовании углеродной ленты FibArmTape-230/300 и напылении металлических нанопокровов на установке МИР-2 прочность при межслоевом сдвиге возрастает на 39%, 10% и 41% при нанесении нанопокровов из титана, нержавеющей стали и меди соответственно.

8. Установлены закономерности образования и наследования технологических погрешностей при формовании изделий из новых видов углеродных композиционных материалов на основе металлизированных углеродных волокон по технологии вакуумной инфузии, что позволило определить основные причины потери качества, разработать методику суммарного учета элементарных погрешностей и оптимизировать влияние технологической среды.

9. Проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований по формированию сварных и паяных соединений углеродных лент с металлическими нанопокрытиями. Установлено, что при температурах более 500°C наблюдается повреждение медного покрытия. Разработаны математические модели, позволяющие определить значения тепловых нагрузок, возникающих в процессе соединения между собой металлизированных углеродных лент. Установлены предельно допустимые значения температур на поверхности углеродных лент с одно- и двухслойными металлическими покрытиями и определены оптимальные режимы, что позволило создать научную базу для создания многослойных армирующих систем, устойчивых к сдвиговым нагрузкам. Разработана технология получения термостойких композиционных материалов на основе многослойных армирующих систем и неорганических матриц. Прочность таких композитов при растяжении в 2 раза выше, а при межслоевом сдвиге в 2,5 раза выше, чем аналогичные характеристики материалов, изготовленных без использования технологии пайки. Потери массы при температуре 1000°C для новых видов многофункциональных материалов не превышают 14%.

10. Разработаны принципы создания новых видов углеродных полимерных материалов с металлизированными углеродными наполнителями и высокоэффективные технологии получения многофункциональных изделий с комплексом ранее недостижимых характеристик: высокими физико-механическими свойствами, теплопроводностью, электропроводностью, эффектами экранирования электромагнитных излучений и стойкостью к высокоэнергетическим разрядам (молниестойкость), что существенно расширяет области их применения.

**Список работ, опубликованных по теме диссертации  
в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК  
РФ по специальности 05.17.06**

1. Белов, П.А. Теория сред с сохраняющимися дислокациями: о единой природе адгезионных и реберных взаимодействий / П.А. Белов, В.А. Нелюб // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – №5. – С.28-34.

2. Bessonov, I.V. Rheological and thermal analysis of low viscosity epoxy furan composites / I.V. Bessonov, A.V. Polezhaev, M.N. Kuznetsova, V.A. Nelyub and &// Polymer Science – Series D. –2013. –№6(4). –pp. 308-311.

3. Нелюб, В.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков / В.А. Нелюб, Д.В. Гращенко, Д.И. Коган, И.А. Соколов // Химическая технология. – 2013. –Т.13. – №12. –С.735-739.
4. Bessonov, I.V. Synthesis of furfurylidene acetones and their application as active diluents for epoxy resin fabrication/ I.V. Bessonov, M.N. Kopitsyna, V.A. Nelyub// Russian Journal of General Chemistry. –2014. –№84(12). –pp. 2439-2444.
5. Белов, П.А. Теория пластин Тимошенко с адгезионными свойствами лицевых поверхностей / П.А. Белов, В.А. Нелюб // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – №5. – С.41-44.
6. Belov, P.A. Choice of the theory of adhesive interactions for modeling interlayer cracks in composites / P.A. Belov, V.A. Nelyub // Mechanics of composite materials. –2015. –№51(6). –pp. 1061-1068.
7. Нелюб, В.А. Исследование влияния шероховатости углеродного волокна на его механические свойства / В.А. Нелюб // Дизайн и технологии. – 2015. – №46(88). – С.52-58.
8. Bessonov, I.V. A mechanistic study of the reaction between furfural –acetone resins and polyamines / I.V. Bessonov, M.N. Kopitsyna, A.V. Polekhaev, V.A. Nelyub // Polymer Science – Series D. –2016. – №9(1). –pp. 17-21.
9. Nelyub, V.A., A study of the microstructure of dressed glass fibers / V.A. Nelyub // Polymer Science - Series D. – 2016. – №9(1). –pp. 96-100.
10. Nelyub, V.A. A mesh-free approach to multiscale multiphysical calculations of polymeric composite structures / V.A. Nelyub, S.P. Kovalev // Polymer Science – Series D. –2016. –№9(1). –pp. 101-105.
11. Nelyub, V.A. Quantitative assessment of adhesive contact between carbon fiber and epoxy binding / V.A. Nelyub // Russian Aeronautics. –2016. –№56(2). –pp. 259-262.
12. Nelyub, V.A. Capillary hydrodynamics of oligomer binder/ V.A. Nelyub, A.S. Borodulin, L.P. Kobets and & // Polymer Science – Series D. –2016. –№9(3). –pp. 322-325.
13. Nelyub, V.A. A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber / V.A. Nelyub, A.S. Borodulin, L.P. Kobets and & // Polymer Science – Series D. –2016. –№9(3). – pp. 286-289.
14. Bessonov, I.V. The influence of the length and concentration of chopped carbon fiber on physical and mechanical properties of siloxane matrix / I.V. Bessonov, A.S. Morozov, M.N. Kopitsyna, V.A. Nelyub and & // Polymer Science - Series D. – 2017. –№10(1). –pp. 59-61

15. Нелюб, В.А. Свойства многослойных полимерных композитов на основе нетканого материала из полиэтилентерефталата / В.А. Нелюб, М.А. Городецкий, Л.Х. Тун, Г.В. Малышева // Вестник технологического университета. –2017. – Т.20. –№24. – С.74-77.
16. Нелюб, В.А. Технология нанесения на поверхность углеродных лент металлических покрытий / В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. –2018. –№5. –С.15-21.
17. Нелюб, В.А. Оптимизация технологических режимов изготовления деталей из углепластиков / В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. –2018. –№6. –С.3-8.
18. Нелюб, В.А. Оптимизация технологических режимов отверждения композитов, изготовленных на основе углеродной ленты с медным покрытием / В.А. Нелюб, Янянь Чэнь, Г.В. Малышева // Вестник технологического университета. 2018. – Т.21. – №12. – С.84-87.
19. Nelyub V.A. Rheological model of viscous incompressible fluid with disperse fillers / V.A. Nelyub, V.A. Tarasov // International journal of mechanical engineering and technology. –2018. – №9(13). –pp. 488-497.
20. Nelyub, V.A. Technologies of metallization of carbon fabric and the properties of the related carbon fiber reinforced plastics / V.A. Nelyub // Russian Metallurgy (Metally). –2018. –№13. –pp. 1199-1201.
21. Nelyub, V.A. Thixotropy hysteresis and structure formation in elastomeric suspensions/ V.A. Nelyub, A.S. Borodulin, L.P. Kobets and & // Inorganic Materials: Applied Research. –2018. – №9(4). –pp.603-608.
22. Nelyub, V.A. Adhesive-strength evaluation via the pull-out method in a binder-elementary-filament system at various treatments of filaments / V.A. Nelyub // Polymer Science – Series D. –2018. –№11(3). –pp. 263-266.
23. Nelyub, V.A. An impact assessment of metallization of a carbon tape surface on the mechanical characteristics of the filaments / V.A. Nelyub // Polymer Science – Series D. –2018. –№11(4). –pp. 423-425.
24. Stegno, E.V. Characteristics of hybrid mixtures of boron polyoxide and copolymer of ethylene with vinyl acetate / E.V. Stegno, V.M. Lalayan, V.M. Grachev, V.A. Nelyub and & // Polymer Science – Series D. –2018. –№11(4). –pp. 426-430.
25. Gorodetskii, M.Q. Technology of forming and the properties of reinforced composites based on an inorganic binder / M.Q. Gorodetskii, V.A. Nelyub, G.V. Malysheva and & // Russian Metallurgy (Metally). –2018. – №13. –pp. 1195-1198.

26. Bocharov, A. Metal coating of carbon fabric and properties of the carbon-fiber-reinforced plastic/ A. Bocharov, V. Vigovskiy, V. Nelyub // *Materials Today: proceedings*. –2018. – №11(1). – pp. 107-111.
27. Burchenkova, T. Modern technologies for the production of composites based on inorganic binders / T. Burchenkova, V. Slavkina, V. Nelyub // *Materials Today: proceedings*. 2018. – №11(1). –pp. 112-117.
28. Chen, Y. An investigation of the kinetics of the heating process for parts made of carbon fiber in the process of curing / Y. Chen, V.A. Nelub, G.V. Malysheva // *Polymer Science – Series D*. –2018. – №11(4). – pp. 426-430.
29. Chen, Y Algorithm for the optimization of the technological of forming epoxy-matrix-based compisites / Y. Chen, M.A. Gorodetskii, V.A. Nelyub V and & // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2019. – №13. – pp.1369-1372.
30. Пье, ПхуМаунг, Определение коэффициентов проницаемости при использовании углеродных тканей с металлическими покрытиями / ПьеПхуМаунг, В.А. Нелюб, Г.В. Малышева// *Вестник технологического университета*. –2019. –Т.22. –№1. –С.70-73.
31. Нелюб, В.А. Электрические свойства углепластиков и способ их регулирования / В.А. Нелюб, А.А. Берлин // *Химическая промышленность сегодня*. –2019. –№1.–С.38-43.
32. Нелюб, В.А. Свойства углепластиков, изготовленных из металлизированных углеродных лент / В.А. Нелюб, А.А. Берлин // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. –2019. –№1(81). –С.303-309.
33. Нелюб, В.А. Особенности формования деталей из углепластиков при использовании углеродных лент с металлическими покрытиями/ В.А. Нелюб, А.А. Берлин // *Химическая промышленность сегодня*. –2019. – №2. –С.36-42.

**Публикации в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ по другим научным специальностям**

34. Ковалев, С.П. Многокритериальный анализ разрушения конструкций летательных аппаратов / С.П. Ковалев, В.А. Нелюб, В.В. Шелофаст // *Известия высших учебных заведений. Авиационная техника*. –2015. – №4. – С.9-14.
35. Нелюб, В.А. Селекция компонентов композитов, обеспечивающая повышение их прочности при межслоевом сдвиге / В.А. Нелюб // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. – 2017. – №5. – С.42-46.
36. 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 и др. // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. –2017. – №12 (693). – С.94-102.

37. Нелюб, В.А. Методика анализа реологических свойств быстротверждаемого алюмоборфосфатного связующего по результатам испытаний на вискозиметре CAP2000+ фирмы Brookfield / В.А. Нелюб, В.А. Тарасов, В.А. Романенков и др. // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2018. – №5(698). – С.13-19.

38. Нелюб, В.А. Оценка механических характеристик углеродных лент после нанесения на их поверхность металлических покрытий / В.А. Нелюб // Современные наукоемкие технологии. –2019.– №12-2. –С.330-336.

39. Нелюб, В.А. Алгоритм определения оптимальной толщины металлического покрытия при изготовлении углепластиков покрытий / В.А. Нелюб, М.А. Городецкий // Современные наукоемкие технологии. –2019. –№2. –С.123-127.

40. Нелюб, В.А. Экспериментальная оценка модуля упругости адгезионной связи системы эпоксидная матрица-углеродная лента с металлическим покрытием / В.А. Нелюб// Современные наукоемкие технологии. –2019. –№6. –С.96-100.

41. Нелюб, В.А. Моделирование тепловых нагрузок, возникающих при воздействии электрических полей на углеродные ленты с медным покрытием / В.А. Нелюб, С.Ю. Федоров, Т.Д. Бурченкова и др. // Современные наукоемкие технологии. –2019. –№7. –С.65-69.

#### **Публикации в иных журналах**

42. Нелюб, В.А. Технологии получения препрегов / В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – №3. – С.12–17.

43. Марычева, А.Н. Методика оценки кинетики процесса пропитывания углеродных тканей эпоксидным связующим / А.Н. Марычева, В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2017. –№12. –С.72-75.

44. Нелюб, В.А. Структура и свойства металлизированных углеродных лент / В.А. Нелюб, Б.Л. Горберг / Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). –2018. –№1-1. –С.84-87.

45. Нелюб, В.А. Оценка качества технологий формования изделий из углепластиков / В.А. Нелюб // Вестник современных технологий. –2018. – №3(11). –С.59-64.

46. Нелюб, В.А. Материалы и технологии, эффективные в условиях Арктики при проведении ремонтных работ / В.А. Нелюб, А.Ю. Коноплин // Клеи. Герметики. Технологии. –2018. –№6. –С.25-28.

47. Коноплин, А.Ю. Прочность клеевых соединений, изготовленных при отрицательных значениях температур / А.Ю. Коноплин, В.А. Нелюб // Клеи. Герметики. Технологии. –2018. –№9. –С.20-23.

48. Nelyub, V.A. Carbon fiber reinforced plastics with functional properties / V.A. Nelyub // Proceeding of 2018 ASRTU Meeting in Guangzhou, China. – 2018. – pp. 15-16.

49. Нелюб, В.А. Свойства углепластиков, изготовленных из углеродных лент с медным покрытием / В.А. Нелюб // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. –№4. –С.2-7.

50. Нелюб, В.А. Свойства и технология нанесения металлических покрытий на углеродную ленту / В.А. Нелюб, Б.Л. Горберг, М.В. Гришин и др. // Химические волокна. – 2018. – №6. – С.48-51.

51. Nelyub, V. Modern treatment technologies of carbon fibre for ensuring the high strength carbon fibre reinforced plastic production / V. Nelyub, G. Malysheva // MATEC Web of Conferences. – 2017. – 129,02001.

52. Нелюб, В.А. Жизненный цикл изделий из полимерных композиционных материалов / В.А. Нелюб // Технология металлов. –2019. –№6. –С.33-39.

53. Нелюб, В.А. Свойства углеродных лент с металлическими покрытиями / В.А. Нелюб // Композиты и наноструктуры. –2019. –Т.11. –№1 (41). –С.23-27.

54. Нелюб, В.А. Углепластики с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств / В.А. Нелюб / Сборник материалов международной конференции по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2019. – С.523-530.

55. Нелюб, В.А. Модели углеродных волокнистых наполнителей с металлическим покрытием / В.А. Нелюб, А.А. Бочаров / Сборник материалов международной конференции по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2019. – С.531-537.

#### **Патенты**

1. Нелюб, В.А. Гребной вал из полимерных композиционных материалов на основе перспективных углеродных армирующих систем / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, А.С. Бородулин и др. / Патент на полезную модель RUS147929 от 22.07.2011.

2. Миронов, Ю.М. Радиоотражающее покрытие / Ю.М. Миронов, И.А. Дамарацкий, В.А. Нелюб и др. / Патент на полезную модель RUS 154757 от 23.08.2013.

3. Францев, М.Э. Пассажирское судно на подводных крыльях, имеющее надстройку из композиционных материалов / М.Э. Францев, А.Л. Симбирцев, В.А. Нелюб и др. / Патент на полезную модель RUS148323 от 08.05.2014.

4. Нелюб, В.А. Оснастка для трансферного формования трубчатых изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, А.С. Бородулин и др. / Патент на полезную модель. RUS165923 от 18.11.2015.

5. Нелюб, В.А. Технологическая оснастка для формирования размеростабильного антенного рефлектора из полимерных композиционных материалов на основе углеродных армирующих систем / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, А.С. Бородулин и др. / Патент на полезную модель. RUS172553 от 27.12.2016.

6. Нелюб, В.А. Установка для исследования кинетики пропитки образцов тканей жидкими полимерными связующими / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, И.В. Чуднов, Г.В. Малышева, А.Н. Марычева // Патент РФ на изобретение RUS 2649122 от 06.04.2017.

7. Нелюб, В.А. Способ изготовления листовых изделий из полимерных композитных материалов методом непрерывного формования / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, А.С. Бородулин и др./ Патент на полезную модель RUS2681907 от 27.02.2018.

8. Нелюб, В.А. Способ изготовления композиционного материала / В.А. Нелюб, А.А. Берлин, Б.Л. Горберг / Патентна изобретение. RUS 2698809 от 31.05.2018.