

УДК 678.747.2

*М.И. Валеева<sup>1</sup>, И.В. Зеленина<sup>1</sup>, М.А. Жаринов<sup>1</sup>, К.Р. Ахмадиева<sup>1</sup>***МИРОВОЙ РЫНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79

*Представлен обзор научно-технической информации в области высокотемпературных углепластиков на основе промышленно выпускаемых в настоящее время термореактивных связующих с имидными циклами и непрерывных углеродных армирующих наполнителей: сравнительные сведения по ассортименту и свойствам материалов различных производителей, преимущества и недостатки, направления применения, обзор разработок и перспектив развития работ в области высокотемпературных углепластиков во ФГУП «ВИАМ».*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы (ПКМ), связующие для термостойких ПКМ, бисмалеинимидные и полиимидные связующие, углеродные волокна, высокотемпературные углепластики.

*M.I. Valueva<sup>1</sup>, I.V. Zelenina<sup>1</sup>, M.A. Zharinov<sup>1</sup>, K.R. Akhmadieva<sup>1</sup>***WORLD MARKET OF HIGH TEMPERATURE POLYIMIDE CARBON PLASTIC (review)**

*The article provides an overview of scientific and technical information in the field of high-temperature carbon plastics based on currently manufactured thermosetting binders with imide cycles and continuous carbon reinforcing fillers: comparative information on the assortment and properties of materials from various manufacturers, advantages and disadvantages, directions of application, an overview of developments and prospects for the development of work in the field of high-temperature carbon plastics at FSUE «VIAM».*

**Keywords:** polymer composite materials, binders for heat-resistant polymer composite materials, bismaleimide and polyimide binders, carbon fibers, high-temperature CFRP.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Создание нового поколения материалов и технологических решений предполагает реализацию полного «жизненного» цикла материала – от получения исходных компонентов до эксплуатации в конечных продуктах, обеспечивая выполнение принципа неразрывности материала, технологии и конструкции [1–3].

Проектирование современных конкурентоспособных изделий с повышенной весовой эффективностью при обеспечении требуемого уровня упруго-прочностных характеристик невозможно без применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) – рис. 1 [4–6]. При этом выбор компонентов и технологии получения ПКМ осуществляется с максимальным учетом возможных внешних воздействий на материал (физических, механических, эксплуатационных) в конструкции изделия [7].

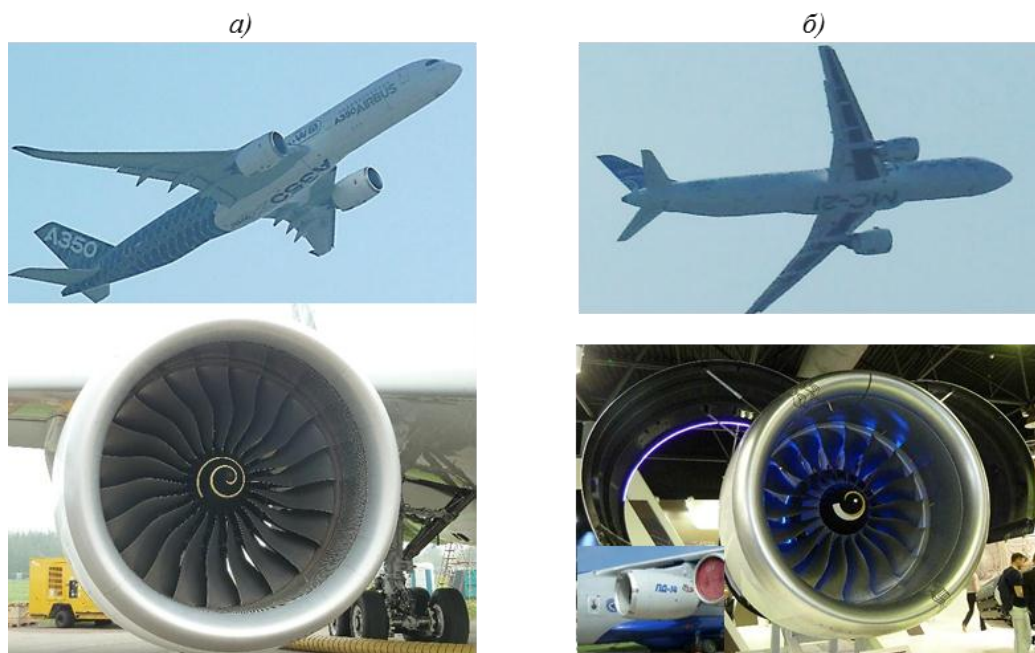


Рис. 1. Самолеты Airbus A350 (а) и MC-21 (б), представленные на Международном авиационно-космическом салоне МАКС-2019 в г. Жуковский, в конструкции которых использовано до 60% композиционных материалов

Преимущественное влияние на полноту реализации механических свойств ПКМ в конструкции изделия оказывает армирующий наполнитель, выбранный с учетом вида предполагаемых нагрузок и направления их воздействия. Широкое применение в составе ПКМ, в том числе для высоконагруженных элементов конструкций, благодаря сочетанию высокой прочности, химической и термической стойкости, электропроводности и низкой плотности, находят углеродные волокна [8–10].

Помимо успешно применяемых в составе высоконагруженных деталей летательных аппаратов высокопрочных углепластиков, рассчитанных на рабочую температуру до 120–150°C, становится необходимой разработка ПКМ для теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники нового поколения – перспективных двигателей, планеров самолетов (в том числе сверхзвуковых и самолетов с малой радиолокационной заметностью), элементов воздушно-космических систем [11, 12]. Такие материалы должны обеспечивать сохранение показателей упруго-прочностных свойств при воздействии повышенных температур эксплуатации.

Для создания высокотемпературных ПКМ используют полимерные матрицы гетероциклического строения, обеспечивающие стойкость к воздействию температур >200°C, наиболее распространенными классами которых являются бензоксазины, циановые эфиры, бисмалеинимиды, полиимиды, фталонитрилы [11–18].

В данной статье представлен обзор выпускаемых высокотемпературных углепластиков и их характеристик на основе бисмалеинимидных и полиимидных связующих.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Экономические тенденции в области высокотемпературных ПКМ

Высокотемпературные пластики относятся к категории специальных пластмасс, обеспечивающих высокую стабильность и сохранение механических свойств при повышенных температурах эксплуатации. В настоящее время их доля на мировом рынке пластмасс составляет ~1%. Однако в течение последних лет наблюдается активное динамичное развитие данного направления. Основными факторами, способствующими росту рынка высокотемпературных материалов, являются растущий спрос в аэрокосмической и автомобильной промышленности, необходимость замены традиционных материалов, а также значительное улучшение экономических условий, позволяющее внедрять данные материалы, характеризующиеся достаточно высокой стоимостью [14].

Стоимость производства ПКМ зависит от выбранных сырьевых ресурсов – основных (армирующий наполнитель, компоненты полимерного связующего) и вспомогательных материалов, технологической оснастки, аппаратного оформления процесса и может существенно отличаться в зависимости от способа формования – например, автоклавное, прессовое формование или метод RTM (пропитка под давлением) [15]. Применение препреговой технологии является предпочтительным вариантом изготовления ответственных деталей конструкции, обеспечивая стабильность свойств материала, гибкость в ориентации волокон, низкую пористость и простоту применения для изготовления деталей сложных форм [16].

Следует отметить, что, как правило, крупные компании-производители не ограничиваются только производством узлов и деталей из ПКМ, а реализуют всю технологическую цепочку – от разработки связующих и ПКМ на их основе до внедрения разработок в производство.

Большую роль в конечной стоимости ПКМ играет объем выпускаемой продукции. На рис. 2 представлено примерное соотношение составляющих стоимости производства ПКМ в зависимости от его объемов.

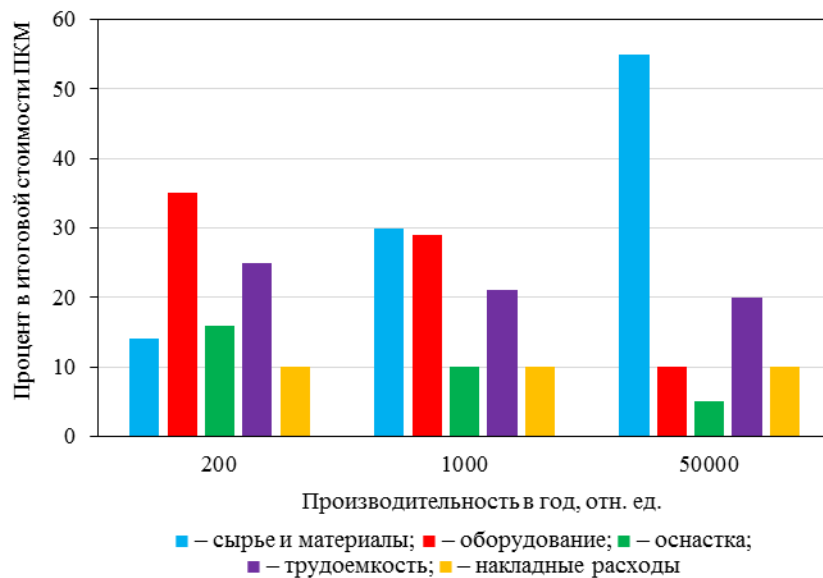


Рис. 2. Соотношение составляющих стоимости полимерных композиционных материалов (ПКМ) в зависимости от объемов производства [15]

Стоимость связующих, используемых для производства высокотемпературных ПКМ, различна. Так, если стоимость (в ценах 2019 г.) цианэфирных связующих, применяемых для изготовления ПКМ на рабочую температуру до 200°C, составляет более

40 £/кг (от 3400 руб./кг), то стоимость бисмалеинимидных связующих (до 230–250°C) составляет более 50 £/кг (от 4250 руб./кг), полиимидных (до 300°C) – более 80 £/кг (от 6800 руб./кг) [19].

Следует отметить, что для получения высокотемпературных ПКМ на рабочую температуру до 320–400°C требуются соответствующие высокотемпературные расходные материалы – вакуумные и разделительные пленки, дренажные материалы, герметизирующие жгуты, липкие ленты, материалы для оснастки и т. д. [20]. Основными производителями таких вспомогательных материалов являются такие компании, как Stevik (Франция), Diatex (Франция), Solvay (Pacific Coast Composites, США), Airtech Advanced Materials Group (США, Великобритания, Китай, Люксембург), а стоимость их составляет от 400 до 2000 руб. за единицу продукции.

Азиатско-Тихоокеанский регион занимает лидирующие позиции и является крупным рынком для высокотемпературных пластиков – в 2014 г. на его долю приходилось 46,7% мирового спроса. Развитие автомобильной и аэрокосмической промышленности способствует перемещению производственных центров из западных регионов в Азию. Тихоокеанский регион является основной движущей силой рынка высокотемпературных материалов в Азиатско-Тихоокеанском регионе. Основным фактором роста рынка таких материалов в Северной Америке является интенсивное развитие аэрокосмической промышленности в регионе, тогда как в Западной Европе основной потребитель – автомобильная промышленность. Наиболее крупными участниками мирового рынка высокотемпературных материалов являются такие компании, как Solvay S.A. (Бельгия), SABIC Innovative Plastics (Саудовская Аравия), E. I. du Pont de Nemours and Company (США), Celanese Corporation (США), Victrex plc. (Великобритания) [14].

Ожидается, что в 2019 г. рынок высокотемпературных пластмасс достигнет величины 13317,95 млн долларов, а производственные мощности высокотемпературных пластиков, согласно прогнозам, достигнут в 2019 г. 803,55 тыс. т, при этом среднегодовой темп роста в период с 2014 по 2019 г. составит 6,2% [14].

Одной из основных областей применения высокотемпературных материалов является производство авиационных двигателей. Около 50% ПКМ, применяемых в конструкциях современных самолетов, являются высокотемпературными (F-35, фирма Lockheed Martin, США). Ключевые стратегические решения для достижения конкурентного преимущества на рынке – разработка недорогих высокотемпературных композитных смол, получаемых с помощью простых производственных процессов, снижение эксплуатационных расходов, а также формирование стратегических альянсов [16]. На европейском рынке рост спроса на высокотемпературные композитные смолы стимулируется компаниями Dassault Aviation, BAE Systems и Airbus Group [16].

Производственная цепочка высокотемпературных ПКМ включает поставщиков сырья и мономеров, производителей полимерных связующих, изготовителей препрегов, узлов и деталей для изделий авиационной техники. Основными производителями связующих для высокотемпературных ПКМ являются компании Solvay S.A. (США), TenCate Advanced Composites (Toray), Lonza Group, Hexcel Corporation, Renegade Materials Corporation (Maverick Corporation) [16].

На период до 2023 года прогнозируется стабильный темп роста рынка высокотемпературных полимерных связующих и достижение к этому времени объема рынка 168,3 млн долларов [16].

### Основные зарубежные производители бисмалеинимидных углепластиков

Бисмалеинимидные (БМИ) связующие обеспечивают получение ПКМ с высоким уровнем прочностных свойств и находят широкое применение из-за сравнительно невысокой стоимости и простоты переработки: могут перерабатываться в ПКМ как традиционным автоклавным методом по препреговой технологии, так и методом RTM (пропитка под давлением). Применение бисмалеинимидных связующих в составе углепластиков обеспечивает работоспособность конструкционных ПКМ в диапазоне температур до 250°C.

Классификация наиболее распространенных бисмалеинимидных связующих подразумевает разделение на три поколения БМИ-составов:

- первое поколение – бисмалеинимиды, отверждаемые аминами и аминогидразидами (связующие марок Kerimid 601, M751, H795, C795, 795E);
- второе поколение – отверждаемые аллильными соединениями (связующие марок Matrimid 5292, RD 85-101, Compimid 65FWR);
- третье поколение – модифицированные эластомерными материалами (связующие марок Disbimid, RX 93-53-1).

Несмотря на то что БМИ-связующие достаточно хорошо освоены промышленностью для выпуска изделий из термостойких ПКМ, существует ряд недостатков, присущих данному классу полимерных матриц. Так, БМИ-связующие первого поколения характеризуются высоким уровнем водопоглощения (для марки Kerimid 601 – около 4,5%) и низким уровнем трещиностойкости ( $G_{1c}=50-250$  Дж/м<sup>2</sup>). Для устранения данных недостатков разработаны БМИ-связующие второго и третьего поколения, характеризующиеся повышенным уровнем физико-механических свойств – в частности, увеличенной трещиностойкостью ( $G_{1c}$  – до 1000 Дж/м<sup>2</sup>) [11, 13].

Примером первого применения бисмалеинимидных связующих в авиационной промышленности является истребитель F-22 (США), на 24% состоящий из ПКМ. Из бисмалеинимидных ПКМ выполнены элементы конструкции военно-транспортного самолета C-17 (задняя створка обтекателя) и вертолета Bell429 (конструкции хвостового оперения), а также капот реверса тяги и каналы предварительного охлаждения самолетов фирмы Airbus [21].

Фирмой Cytac Solvay Group (США) представлены бисмалеинимидные связующие Cycom<sup>®</sup>5250-4 и Cycom<sup>®</sup>5250-4RTM, позволяющие получать углепластики как по препреговой (препреги марок Cycom<sup>®</sup>5250-4/IM7-6K-5HS, Cycom<sup>®</sup>5250-4/IM7, Cycom<sup>®</sup>5250-4/G40-800 и т. п.), так и по беспрепреговой технологии.

Фирмой Hexcel (США) [22] выпускаются бисмалеинимидные связующие марок HexPly<sup>®</sup>F650 и HexPly<sup>®</sup>F652 для изделий, эксплуатируемых при температурах до 232–288°C, получаемых на основе наполнителей из углеродного волокна T-300 (3K или 6K).

Бисмалеинимидные препреги Tenax<sup>®</sup> (фирма Teijin, Япония) артикулов 301 и 304 отверждаются при температурах 180–270°C; артикулов 331 и 332 – при 180°C. Данные материалы характеризуются высокой трещиностойкостью [23] и температурой стеклования 280°C [24].

Фирмой Evonik (Германия) разработано семейство бисмалеинимидных связующих Comprimide<sup>®</sup> на основе различных исходных компонентов на рабочую температуру ПКМ – до 250°C [25], компания также производит мономеры для синтеза бисмалеинимидных связующих.

В табл. 1 представлены сравнительные данные по свойствам бисмалеинимидных углепластиков различных производителей.

**Физико-механические свойства (при температуре 20°C) углепластиков  
на основе бисмаленимидных связующих зарубежных производителей**

Свойства	Значения свойств углепластиков фирм-производителей			
	Cytac Solvay Group (США)			Hexcel (США)
	Cycom <sup>®</sup> 5250-4/IM7	Cycom <sup>®</sup> 5250-4/ IM7-6K-5HS	Cycom <sup>®</sup> 5250-4RTM/ IM7-6K-4HS	HexPly <sup>®</sup> F650
Рабочая температура, °С	232	204	177	232–288
Прочность при растяжении [0°], МПа	2618	–	–	592
Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	162	81	–	–
Прочность при сжатии [0°], МПа	1206	–	–	535
Прочность при межслойном сдвиге [0°], МПа	139	–	82,8	–

**Основные зарубежные производители полиимидных углепластиков**

Мировой рынок полиимидных материалов географически разделен на Азиатско-Тихоокеанский регион, Северную и Южную Америку, Европу, Ближний Восток и Северную Африку. При этом Азиатско-Тихоокеанский регион опережает другие регионы по объему рынка, а в связи с ростом урбанизации отмечается повышение показателей в таких странах, как Индия и Китай. Второй по величине – рынок Северной Америки, третий – Европы. Основными производителями полиимидных материалов за рубежом являются компании DuPont-Toray (Япония), Kaneka Corporation (Япония), Ube Industries (Япония), Arakawa Chemicals Industries Inc. (Япония), Taimide Tech Inc. (Тайвань), Shinmax Technology Ltd (Тайвань), SKC Kolon PI (Южная Корея) и FLEXcon Company Inc. (США) [26].

Наиболее распространенные в промышленности полиимидные связующие условно можно разделить на три типа:

- имидообразующая смесь компонентов, при отверждении образующая полиимид линейного строения;
- имидообразующая смесь компонентов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующая полиимиды сетчатого строения (PMR-составы);
- циклизованные олигоимиды с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующие полиимиды сетчатого строения (PETI-полиимиды).

Большинство применяемых в настоящее время фирмами Pratt & Whitney и General Electric полиимидных полимерных матриц относятся ко второму типу связующих и представляют собой модификации связующего марки PMR-15 (NASA, США) [27]. Высокая теплостойкость полиимидов связана с высокой жесткостью циклоцепных макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием, высокая термостойкость – с упрочнением связей за счет эффектов сопряжения [11].

Фирмой Cytac Solvay Group (США) [28] выпускаются высокотемпературные полиимидные связующие серии AVIMID, устойчивые к воздействию температур от 260–288°C (AVIMID<sup>®</sup>R с температурой стеклования 305°C) до 277–316°C (AVIMID<sup>®</sup>RB с температурой стеклования 340°C), на основе которых в сочетании с равнопрочными и однонаправленными углеродными наполнителями на основе углеродных волокон T650-35 (12K), а также на основе полиимидного связующего Cycom<sup>®</sup>2237 с температурой стеклования 338°C, армированных углеродным наполнителем (T650-35), получают ПКМ для применения в конструкциях авиационных двигателей.

Связующее AVIMID<sup>®</sup>R – высокотемпературная полиимидная смола с температурой стеклования 305°C, предназначено для ПКМ с рабочей температурой до 288°C

(в сухом состоянии) и до 260°C (во влагонасыщенном состоянии), с высокой термоокислительной стабильностью, устойчивостью к авиационным жидкостям, демонстрирующей небольшое микрорастрескивание при термоциклировании. Связующее AVIMID®R используется для получения ПКМ методами автоклавного или прессового формования с конечной температурой формования 360°C. Более термостойкая полиимидная смола AVIMID®RB характеризуется температурой стеклования 340°C, рабочими температурами ПКМ на ее основе до 316°C (в сухом состоянии) и до 277°C (после влагонасыщения).

Связующее Sycor®2237 – модификация связующего PMR-15, предназначено для получения ПКМ с пониженной пористостью, с сохранением свойств в диапазоне температур 260–288°C (влагонасыщенное и сухое состояние). Переработка может проводиться методами автоклавного, вакуумного или прессового формования с конечной температурой 316°C. Рекомендуется для изготовления таких элементов конструкций реактивного двигателя, как обводные каналы, крышки коробки передач, вентиляционные трубы, статор вентилятора, лопастные узлы, сопловые клапаны, сердечники, сепараторы, подшипники.

В качестве армирующих наполнителей высокотемпературных углепластиков используются, как правило, углеродные волокна со стандартным модулем упругости 200–230 ГПа – типа T300-3K, T650-12K. Увеличению жесткости материалов при сохранении достаточно высоких прочностных характеристик может способствовать применение армирующих наполнителей на основе среднемодульных волокон с модулем упругости 275–320 ГПа.

Фирмой Maverick Corporation (США) [29] выпускаются высокотемпературные полиимидные связующие марок MVK. Углепластики на основе данных связующих и углеродных волокон T650-35 предназначены для работы в интервале температур 204–288°C. Модификациями связующего PMR-15 производства фирмы Maverick Corporation являются марки MVK-16® и MVK-14 Freeform®. Данные связующие перерабатываются по технологиям автоклавного или прессового формования с получением ПКМ на рабочую температуру до 288°C (в сухом состоянии) и до 204°C (в увлажненном состоянии) – для MVK-16® и до 316 и 204°C соответственно – для MVK-14®.

Связующее MVK-10® предназначено для переработки по RTM-технологии и позволяет получать ПКМ с эксплуатационными свойствами до 288°C: температура стеклования углепластика на основе углеродной ткани из волокна T650-35 в сухом состоянии составляет 305°C, в увлажненном 250°C, после теплового старения в течение 1000 ч при 260°C температура стеклования составляет 310°C. Связующее марки J1® (фирма Maverick Corporation) предназначено также для переработки по RTM-технологии и позволяет изготавливать ПКМ с эксплуатационными свойствами до температуры 371°C.

В настоящее время достаточно большое распространение получили циклизованные PETI-полиимиды благодаря возможности применения безавтоклавных технологий переработки (RTM, RFI и т. д.), а также за счет высокого уровня механических свойств ПКМ на их основе. Так, полиимидные связующие марок PETI производства фирмы UBE Industries, Ltd (Япония) [30]: PETI-330, PETI-340M и PETI-365E – предназначены для получения углепластиков (на основе углеродных наполнителей T650-35, Tenax IMS60 24K, T800-12K и др.) для эксплуатации при температурах до 330°C. В зависимости от марки связующие PETI могут перерабатываться по препреговой, RTM- или RFI-технологиям.

Полиимидное связующее Neximid MHT-R компании Nexam Chemical (Швеция) с температурой стеклования >420°C представляет собой PETI-полиимид, содержащий не только концевые реакционноспособные группы, но и этинильные группы в основной цепи олигомера. Данное связующее предназначено для переработки по технологии RTM [31]. Компания Nexam Chemical была основана в 2009 г., разрабатывает, производит и занимается продажей не только связующих, но и целого ряда мономеров

(Neximid<sup>®</sup> 100 (PEPA), Neximid<sup>®</sup> 200 (EPA), Neximid<sup>®</sup> 300 (PETA), Neximid<sup>®</sup> 400 (EBPA), Neximid<sup>®</sup> 500 (MEPA)) для синтеза полиимидных термореактивных связующих [31–34].

Следует отметить, что указанные максимальные значения рабочих температур для углепластиков на основе полиимидных связующих (288°C – для связующих AVIMID<sup>®</sup>R и MVK, 316°C – для связующих AVIMID<sup>®</sup>RB, 330°C – для связующих марок PETI) относятся к материалу в сухом состоянии, тогда как рекомендуемые температуры эксплуатации материалов в увлажненном состоянии могут быть существенно ниже – на 25–84°C.

Фирмой TenCate Advance Composites (в настоящее время – Toray Advance Composites) (США) выпускается практически весь спектр ПКМ для изделий авиационной и аэрокосмической техники с широким диапазоном рабочих температур – от 80 до 320°C [35–37]. Стандартный полиимидный материал TenCate RS-51 (на основе связующего AFRPE-4) характеризуется температурой стеклования 366°C, бисмалеинимидный материал RS-8HT: 310°C, цианэфирный материал TC420: 176 или 348°C (в случае постотверждения при 260°C). Еще большей термостойкостью обладает полиимидное связующее марки 900HT с температурой стеклования 454°C и препрег TC890 на его основе, конечная температура формования составляет 316°C, постотверждения 371°C. Высокотемпературные материалы фирмы TenCate используются в качестве теплозащитных экранов и системы теплозащиты авиационных двигателей, заменяя титан для снижения массы. На передней части реактивного двигателя ламинаты фирмы TenCate Cetex<sup>®</sup> с микроперфорацией поглощают высокие звуки турбинного двигателя; на гондole двигателя высокотемпературные термореактивные материалы фирмы TenCate в сочетании с эпоксидными ПКМ служат техническими решениями для реверсоров тяги, опор двигателей и кожухов гондол.

Сравнительные данные по свойствам полиимидных углепластиков зарубежных производителей представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-механические свойства (при температуре 20°C) термостойких углепластиков на основе полиимидных связующих зарубежных производителей**

Торговая марка, наполнитель (схема укладки)	Рабочая температура, °C	Прочность при растяжении [0°], МПа	Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	Прочность при сжатии [0°], МПа	Прочность при межслойном сдвиге, МПа
Фирма Cytec Solvay Group (США)					
AVIMID <sup>®</sup> R/T650-35 (12K), 8HS ([90°/0°] <sub>4S</sub> )	260–280	868	60,2	815	–
AVIMID <sup>®</sup> RB/T650-35, 8HS ([90°/0°] <sub>4S</sub> )	277–316	744	71,5	796	84*
Sucom <sup>®</sup> 2237/T650-35, 8HS	260–288	951	71,7	799	–
Фирма Maverick Corporation (США)					
MVK-10 <sup>®</sup> /T650 ([-45°/45°/90°0°] <sub>2S</sub> )	До 288	607	44	452	49
MVK-16 <sup>®</sup> /T650-35 (12K), 8HS	204–288	876–910	67,6–71,7	621–689	–
MVK-14 <sup>®</sup> /T650-35 (12K), 8HS	304–316	827	61,4	–	–
Фирма TenCate (США)					
TC-890, 900HT/T650-35, 8HS	До 343	765	70,3	644	–
RS-51, AFRPE-4/T650	До 316	1445	117	865	–
Фирма Nexam Chemical (Швеция)					
Neximid MHT-R/T650-35, 8HS ([-45°/45°/90°/0°] <sub>2S</sub> )	До 360	488	45	393	41
Фирма UBE Industries, Ltd (Япония)					
PETI-330, T650-8HS ([90°/0°] <sub>4S</sub> )	До 330	834	43,6	–	46

\* Данные приведены для укладки [-45°/45°]<sub>2S</sub>.

### Разработки российских производителей ПКМ в области бисмалеинимидных и полиимидных углепластиков

В России разработками в области полиимидных материалов активно занимаются с середины 1970-х гг. За это время разработан ряд как бисмалеинимидных связующих (ТП-88, ИД-91, ПИК-250), так и полиимидных связующих (АПИ-1,2,3, СП-97) и ПКМ на их основе. Эти материалы широко известны и подробно описаны в работах [11, 13, 38–40].

АО «Институт пластмасс» [41] выпускает растворные полиимидные связующие СП-97С, СП-97ВК и СП-76А, используемые для изготовления угле- и стеклопластиков, а также связующее марки СБМИ-2 на основе производных малеинида.

ООО «Суперпласт» также занимается разработками термостойких материалов. Растворное полиимидное связующее марки ПРИС (является аналогом связующего РМР-15) используется для получения композиционных материалов, обладающих высокими физико-механическими показателями и высокой термостойкостью, может быть переработано методом автоклавного или безавтоклавного формования. Выпускаются также термостойкие, трудногорючие полиимидные пресс-материалы марок ПИ-ПР-20 и ПИ-ПР-40 с температурой длительной эксплуатации 280°C [11, 42, 43].

Из числа разработанных за последнее время материалов можно отметить углепластики на рабочую температуру до 250°C на основе бисмалеинимидных связующих: БМИ-3 (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»), SB332, SB270 и ПСБ250 (АО «ИНУМиТ») [38–40, 44–46]. Связующее SB332 разработано для получения изделий методами вакуумной инфузии или RTM. Углепластики на основе связующих БМИ-3, SB270 и ПСБ250 изготавливают по препреговой технологии методом автоклавного или прессового формования.

Представляет интерес исследование по модифицированию полиимидных связующих углеродными наноконусами (смесь наноконусов, нанодисков и сажи), описанное в работе [47], с применением порошкового полиимидного связующего ИДА (ИмидДи-Ацетильный) разработки ИВС РАН; для получения углепластиков использовалась ткань ЭЛУР П-0,08.

ФГУП «ВИАМ» также обладает многолетним опытом по созданию композиционных материалов – в частности, высокотемпературных конструкционных углепластиков на основе термостойких термореактивных связующих:

– на основе бисмалеинимидного связующего ПАИС-104 и углеродной ленты ЭЛУР разработан углепластик марки КМУ-8 с максимальной рабочей температурой 250°C;

– на основе растворного полиимидного связующего СП-97к (модификация связующего СП-97с производства АО «Институт пластмасс») разработаны углепластики марок КМУ-2ЛП и ВКУ-21, предназначенные для работы при температурах до 300°C.

В связи с повышением требований, предъявляемых к материалам, предполагаемым к применению в новейших изделиях авиационной техники, возникает необходимость в качественном улучшении как самих материалов (например, снижение пористости по сравнению с материалами на основе связующего СП-97к), так и в повышении технологичности процессов их получения и переработки. Для решения этих задач во ФГУП «ВИАМ» разрабатывают новые высокотемпературные связующие и ПКМ на их основе.

Исследования специалистов ФГУП «ВИАМ» [48, 49] по разработке экспериментальных образцов связующих с использованием компонентов серии Compimide® показали возможность изготовления бисмалеинимидного связующего и углепластика (ткань фирмы «Порше» арт. 4750) на его основе с повышенной устойчивостью к воздействию

влаги: после 1 мес экспозиции при температуре 60°C и влажности 85% сохранение свойств от исходных значений при температуре испытаний 220°C составило 80%.

Во ФГУП «ВИАМ» разработано термостойкое термореактивное полиимидное связующее марки ВС-51 для получения препрегов ПКМ (на рабочую температуру до 300°C) как из раствора, так и с использованием расплавного метода [50, 51]. Температура стеклования углепластика на основе полиимидного связующего ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 (ФГУП «ВИАМ») составляет 360–370°C [12, 51].

### Обсуждение и заключения

Одной из основных тенденций развития современного материаловедения является увеличение доли ПКМ в конструкциях перспективных изделий аэрокосмической техники. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций.

Основными требованиями при создании нового поколения ПКМ являются высокая прочность, пониженная пористость и влагопоглощение, обеспечение высокого уровня сохранения свойств в максимально широком диапазоне рабочих температур.

В мире для реализации в ПКМ рабочих температур 250–350°C используется широкий спектр полимерных термостойких термореактивных связующих, наиболее применяемые из которых – бисмалеинимидные, полиимидные, фталонитрильные. Достаточно широкая номенклатура выпускаемых термостойких материалов позволяет применять различные технологии переработки и реализовывать широкий спектр свойств в конечных изделиях. В связи с этим наблюдается стабильный рост мирового рынка высокотемпературных материалов.

Необходимо отметить, что несмотря на существующие успехи, на территории Российской Федерации необходимо создание новых связующих и термостойких ПКМ на их основе, соответствующих последним зарубежным разработкам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Валуева М.И., Гуляев И.Н. Углеродные волокна и углепластики: история, современность и перспективы развития. Обзор // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2016. №11. С. 2–8.

9. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
10. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
11. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
12. Валуева М.И., Зеленина И.В., Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Хасков М.А. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: направления и перспективы // *Материалы IV Всерос. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»* (г. Москва, 28 июня 2018 г.). М.: ВИАМ, 2018. С. 71–76. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
13. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
14. High temperature plastics market by type (polysulfones, polyimides, polyphenylene sulfide, fluoropolymers, and others), by end-use industries (electrical & electronic, transportation, industrial, medical, and others) – Global trends & forecast to 2019 // *MarketsandMarkets™* [официальный сайт]. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/high-temperature-plastics-market-1192.html> (дата обращения: 17.11.2019).
15. Shama Rao N., Simha T.G.A., Rao K.P., Ravi Kumar G.V.V. Carbon composites are becoming competitive and cost effective // *Infosys Limited* [официальный сайт]. URL: <https://www.infosys.com/engineering-services/white-papers/documents/carbon-composites-cost-effective.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
16. High temperature resins market by resin type (BMI, cyanate ester, polyimide, thermoplastics, and others), by end-use industry type (aerospace & defense, transportation, and others), by manufacturing process type (prepreg layup, RTM, and others), and by region (North America, Europe, Asia-Pacific, and Rest the World), trend, forecast, competitive analysis, and growth opportunity: 2018–2023 // *MarketResearch* [официальный сайт]. URL: <https://www.marketresearch.com/Stratview-Research-v4143/High-Temperature-Composite-Resins-Resin-11797958/> (дата обращения: 17.11.2019).
17. Курносов А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полиимидных связующих // *Вопросы материаловедения*. 2016. №4. С. 50–62.
18. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 53. №4. С. 86–96.
19. Other resins // *NetComposites*. URL: <https://netcomposites.com/guide/resin-systems/other-resins/> (дата обращения: 17.11.2019).
20. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // *Полимерные материалы*. 2005. №8. С. 23–26.
21. Fisher G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics. Materials. Université de Lyon, 2015 // *HAL archives-ouvertes* [официальный сайт]. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01299359> (дата обращения: 17.11.2019).
22. Препреги и смолы // *Hexcel Corporation* [официальный сайт]. URL: <http://www.hexcel.com/> (дата обращения: 17.11.2019).
23. Препреги Tenax® // *Teijin Carbon Europe GmbH* [официальный сайт]. URL: <https://www.tejincarbon.com/ru/produkcija/kompozity-tenaxr/tenaxr-prepreg> (дата обращения: 17.11.2019).

24. Teijin develops highly heat- and impact-resistant prepreg as carbon fiber intermediate material for aerospace applications // Teijin Limited [официальный сайт]. URL: [https://www.teijin.com/news/2019/20190304\\_3521.html](https://www.teijin.com/news/2019/20190304_3521.html) (дата обращения: 17.11.2019).
25. Evonik for composites // Evonik Industries AG [официальный сайт]. URL: <https://www.rohacell.com/sites/lists/RE/DocumentsHP/Evonik-for-composites-EN.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
26. Global polyimides market // Market Litmus [официальный сайт]. URL: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (дата обращения: 17.11.2019).
27. Yang S.-Y. Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. 1<sup>st</sup> ed. Elsevier, 2018. 498 p.
28. Products // Solvay [официальный сайт]. URL: <https://www.solvay.com/en> (дата обращения: 17.11.2019).
29. Products // Maverick Corp. [официальный сайт]. URL: <http://www.maverickcorp.com/> (дата обращения: 17.11.2019).
30. Products // Ube Industries, Ltd [официальный сайт]. URL: <http://www.upilex.jp/> (дата обращения: 17.11.2019).
31. Products // Nexam Chemical AB [официальный сайт]. URL: <http://www.nexamchemical.com/products/> (дата обращения: 17.11.2019).
32. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high  $T_g$  polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization // Journal of Composite Materials. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
33. Fernberg P., Gong G., Mannberg P. Processing and properties of new polyimide composites with high temperature ability // ECCM16 – 16<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials (Seville, Spain. June 22–26, 2014). URL: <http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/0600.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
34. Publications // Swerea AB. URL: <https://www.swerea.se/> (дата обращения: 17.11.2019).
35. TenCate Corporate // Koninklijke Ten Cate bv [официальный сайт]. URL: <https://www.tencate.com/en/> (дата обращения: 17.11.2019).
36. Product TC890 // Toray Advanced Composites [официальный сайт]. URL: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/mhdR/TC890> (дата обращения: 17.11.2019).
37. Whitley K.S., Collins T.J. Mechanical Properties of T650-35/AFR-PE-4 at Elevated Temperatures for Lightweight Aeroshell Designs // NASA Langley Research Center [официальный сайт]. URL: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20060013437> 2018-02-25T20:16:46+00:00Z (дата обращения: 17.11.2019).
38. Русланцев А.Н., Думанский А.М., Портнова Я.М. Модуль ползучести углепластика БМИ-3/3692 на основе равнопрочной ткани // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 128–130.
39. Волков Д.А., Попов А.Г., Осауленко А.В., Петрова О.Л., Литицкая В.А., Хандорина Е.А. Исследование влияния технологических факторов и конфигурации образцов на значение предела прочности при сжатии углепластика на основе препрега БМИ-3/3692 // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 168–170.
40. Ворвуль С.В., Мосиюк В.Н., Томчани О.В. Подбор режимов дополнительной термообработки связующего БМИ-3 методом ДМА // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 178–181.
41. Продукция // Институт пластмасс [официальный сайт]. URL: <https://www.instplast.ru/> (дата обращения: 17.11.2019).

42. Полиимидное связующее ПРИС // Суперпласт [офиц. сайт]. URL: <http://superplast.ru/pris> (дата обращения: 17.11.2019).
43. Полимерные связующие для композиционных материалов компании производства ООО «Суперпласт» // Суперпласт [офиц. сайт]. URL: [http://dubna-oez.ru/images/data/gallery/299\\_3057\\_06\\_Sal\\_nikov\\_A.A.\\_Polimernie\\_svyazuyuschie\\_dlya\\_kompozitsionnih\\_materialov\\_proizvodstva\\_OOO\\_%ABSUPERPLAST%BB.pdf](http://dubna-oez.ru/images/data/gallery/299_3057_06_Sal_nikov_A.A._Polimernie_svyazuyuschie_dlya_kompozitsionnih_materialov_proizvodstva_OOO_%ABSUPERPLAST%BB.pdf) (дата обращения: 17.11.2019).
44. Связующие для ПКМ // ОНПП «Технология» [офиц. сайт]. URL: <https://technologiya.ru/files/1154/%D0%A1%D0%B2%D1%8F%D0%B7%D1%83%D1%8E%D1%89%D0%B8%D0%B5%20%D0%B4%D0%BB%D1%8F%20%D0%9F%D0%9A%D0%9C.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
45. Бисмалеимидные связующие // АО «ИНУМит». URL: <https://inumit.ru/rus/produkcija-i-uslugi/ugleplastiki/Resins/bismaleimides/> (дата обращения: 17.11.2019).
46. Продукция // Itecm. URL: <https://itecm.ru/products/> (дата обращения: 17.11.2019).
47. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Иванькова Е.М. Углепластики на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. №1. С. 38–44.
48. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеимидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.
49. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.А., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
50. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: пат. 2666734 Рос Федерация. №2017135540; заявл. 05.10.17; опубл. 12.09.18.
51. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.