

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ. ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ (обзор)

М.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, К.Р. Ахмадиева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор научно-технической информации в области технологических особенностей процесса получения высокотемпературных углепластиков на основе термореактивных полиимидных связующих. Приведены параметры формования и проведен их сравнительный анализ, области применения и рекомендуемые температуры эксплуатации высокотемпературных полиимидных углепластиков, разработанных и выпускаемых зарубежными компаниями, продукция которых успешно внедрена на практике в элементы конструкций изделий авиационно-космической техники.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы (ПКМ), высокотемпературные ПКМ, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, получение, переработка

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.

Scientific article

TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING HIGH TEMPERATURE POLYIMIDE CARBONS. FOREIGN EXPERIENCE (review)

M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, K.R. Ahmadieva¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents an overview of scientific and technical information in the field of technological features of the process of obtaining high-temperature carbon plastics based on thermosetting polyimide binders. The parameters of molding are given and their comparative analysis, areas of application and recommended operating temperatures of high-temperature polyimide carbon-fiber reinforced plastics, developed and produced by foreign companies, whose products have been successfully implemented in practice in structural elements of aerospace engineering products, are presented.

Keywords: polymer composite materials (PCMs), high temperature PCMs, high temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, production, processing

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadieva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.

Введение

Создание перспективной техники основано на применении лучших достижений современного материаловедения – как в области самих материалов, так и технологических решений. В настоящее время сложно представить себе изделия, в которых не применялись бы полимерные композиционные материалы (ПКМ), позволяющие повысить весовую эффективность конструкций при обеспечении необходимых прочностных и функциональных характеристик. Благодаря высокой прочности, низкой плотности, химической и термической стойкости одну из ведущих позиций занимают углепластики [1–3].

Температура эксплуатации ПКМ определяется выбранным типом полимерного связующего и для стандартных высокопрочных углепластиков может достигать 180 °С. Однако для решения задач высокотемпературного применения ПКМ, в частности, углепластики должны обладать повышенной термоокислительной стабильностью, обеспечивающей максимальный уровень сохранения свойств при воздействии повышенных температур, величина которых определяется назначением конструкции и может составлять от 200 до 400 °С [4–13].

Одной из основных областей применения высокотемпературных материалов в мировой практике является авиационно-космическая отрасль. В том числе на европейском рынке рост спроса на высокотемпературные ПКМ стимулируют компании Dassault Aviation, BAE Systems, Airbus Group. Производителями различных классов связующих для высокотемпературных ПКМ за рубежом являются компании Cytac Solvay Group, Toray Advanced Composites, Hexcel Corporation, Renegade Materials Corporation, Teijin, Evonik, UBE Industries Ltd, Nexam Chemical [14].

В данной статье представлен обзор научно-технической информации в области технологических параметров процесса получения углепластиков на основе высокотемпературных термореактивных полиимидных связующих. Полиимидные материалы в дополнение к устойчивости к воздействию повышенных температур (250–320 °С) характеризуются высоким значением кислородного индекса, обладают пожаробезопасностью и радиационной стойкостью, что делает их перспективными материалами для применения в конструкциях изделий космической техники, судостроении и др. [11–13].

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»).

Зарубежный опыт получения высокотемпературных полиимидных углепластиков

Как известно из данных научно-технической литературы и отмечено авторами данной статьи в предыдущих работах [9, 10, 14], обеспечение максимального ресурса высокотемпературных ПКМ при повышенных температурах эксплуатации может быть реализовано только при выполнении заданных условий технологического процесса формообразования ПКМ (температура, давление), обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирование заданной структуры композита.

В настоящее время за рубежом при изготовлении ПКМ, предназначенных для высокотемпературной эксплуатации, широкое применение находят полиимидные связующие [15–19]. Первое упоминание о синтезе ароматических полиимидов относится к 1908 г., первый промышленный синтез высокомолекулярных полиимидов реализован фирмой DuPont в 1960-х гг. [15].

В зависимости от химического строения органических радикалов, входящих в состав имидных группировок, различают ароматические, алифатические и алициклические полиимиды, а по форме цепей – линейные и трехмерные (пространственно-сетчатые) [13]. Наиболее широко применяемые полиимидные связующие можно разделить на следующие типы [9, 11–13, 19]:

- поликонденсационного типа, образующие при отверждении ароматический полиимид линейного строения;
- полимеризационного типа (polymerization of monomeric reactants (PMR) – полимеризация мономерных реагентов), отверждаемые по реакции полимеризации с образованием полиимида сетчатого строения;
- циклизованные олигоимиды (phenylethynyl-terminated polyimide (PETI) – полиимиды с концевыми фенилэтильными группами), образующие при отверждении полиимид сетчатого строения.

Получение ПКМ на основе связующих поликонденсационного типа (Skybond, Pyralin PJ, СП-97) проводится технологически более просто реализуемым способом, так как температура их отверждения в едином цикле под давлением не превышает 200 °С, однако в процессе формообразования происходит выделение большого количества летучих продуктов (два примера приведены в табл. 1), в связи с чем получаемые ПКМ имеют высокую пористость [11], которая ограничивает возможности эффективного практического применения подобных материалов в условиях одновременного воздействия механических нагрузок, высоких температур и окислительной атмосферы [13].

Таблица 1

Параметры формообразования типовых полиимидных связующих поликонденсационного типа [11]

Связующее	Параметры формообразования			
	предотверждения	отверждения	термообработки в течение 4 ч	
			температура, °С	количество летучих продуктов, % (по массе)
Skybond	При 150 °С и давлении 0,125 МПа; при 200 °С и давлении 0,1 МПа; количество летучих продуктов: 10–15 % (по массе)	При 315 °С и давлении 1,75 МПа (1 ч); количество летучих продуктов: 5–6 % (по массе)	220	20–30
СП-97			260	
			315 330 370	

Применение для получения ПКМ связующих полимеризационного типа (PMR) позволяет избежать высокой пористости при отверждении получаемых материалов [13]. В связи с этим за рубежом ПКМ на основе связующих типа PMR являются наиболее распространенными материалами, применяемыми для создания объектов новой техники (например, фирмами Pratt & Whitney и General Electric) [15], в том числе их используют для изготовления более 30 крупногабаритных термоустойчивых конструкций авиакосмического назначения, включая закрылок кормовой части космического корабля Space Shuttle (со снижением за счет этого его массы на 35 % по сравнению с использованием алюминиевых конструкций) [11]. При отверждении ПКМ на основе связующих типа PMR материал формуют при ступенчатом повышении температуры до 320–350 °С с использованием прессовой или автоклавной технологии [13].

Рассмотрим более подробно процесс отверждения и технологические параметры получения углепластиков, используемые мировыми производителями термореактивных полиимидных связующих полимеризационного типа, на примере материалов фирм Toray Advanced Composites и Cytec Solvay Group, а также сравним с параметрами отверждения циклизованных полиимидов разработок фирм UBE Industries Ltd (Япония) и Nexam Chemical (Швеция) [14, 20–34].

Высокотемпературные материалы компании Toray Advance Composites (США), выпускающей ПКМ для изделий авиационной и аэрокосмической техники с диапазоном

рабочих температур от 80 до 320 °С, применяются для реверсоров тяги, опор и кожухов гондол авиационных двигателей, а также для антенн и отражателей спутников, стрелок и трубок ракет-носителей (для сборок опор, распорок и трубопроводов). Высокотемпературные ПКМ обеспечивают весовую эффективность при изготовлении теплозащитных экранов кожухов космических кораблей [21], обеспечивающих защиту от интенсивного нагрева во время входа в атмосферу на высокой скорости.

Высокотемпературные материалы фирмы Cytec Solvay Group предназначены для изготовления элементов конструкций реактивных двигателей: обводных каналов, крышек коробки передач, вентиляционных труб, статора вентилятора, узлов лопастей, сопловых клапанов, сердечников, сепараторов и подшипников [14].

В табл. 2 приведены перечень полиимидных углепластиков, разработанных за последние годы, и рекомендуемые температуры их эксплуатации [20–34].

Таблица 2

Полиимидные углепластики и рекомендуемые температуры их эксплуатации

Фирма	Материал	Температура стеклования отвержденной матрицы, °С		Рекомендованная рабочая температура*, °С
		T_g^{dry} (сухое состояние)	T_g^{wet} (влажное состояние)	
Toray Advance Composites (препреги)	RS-51 (AFRPE-4/AS4 или IM7)	366	–	316
	TC890 (900HT/T650-35 8HS)	454	–	316/288
Cytec Solvay Group	AVIMID® R /T650-35 8HS	305	253	280
	AVIMID® RB/T650-35 8HS	340	277	316/277
	CYCOM® 2237/ T650-35 8HS	338	265	288/260
Maverick Corporation	MVK-10/T650-35 CF, 8HS	305	250	До 288
	MVK-14 Freeform®/T650-35 CF, 8HS	318	247	288/232
Nexam Chemical	Neximid MHT-R/T650-35 8HS	400	–	–
UBE Industries Ltd	PETI-330/ T650-35 8HS	330	–	300
	PETI-365E/T800 12K	365	–	316/288

* В знаменателе – во влажном состоянии.

Достижение высоких рабочих температур ПКМ наряду с пониженной пористостью, требует иного подхода к технологии их изготовления.

Главным отличием полиимидных связующих типа PMR [11, 13] от полиимидных связующих поликонденсационного типа является наличие в составе связующего ненасыщенных концевых групп, способных полимеризоваться с образованием сетчатого полиимида на конечной стадии формования изделия без выделения летучих веществ.

Отверждение PMR-полиимидов является двухстадийным процессом:

– на первой стадии происходит образование линейных олигоимидов (поликонденсационный процесс с выделением низкомолекулярных веществ – аналогичен процессу отверждения связующих СП-97, Skybond, Puralin PJ). Форполимер, полученный на данной стадии, представляет собой пористый хрупкий имидопласт;

– на второй стадии проходит высокотемпературная полимеризация линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида.

Выделение низкомолекулярных веществ, происходящее на первой стадии отверждения (поликонденсационный процесс), иллюстрирует усредненная кривая потери массы образца полиимидного связующего типа PMR-15, полученная методом термического анализа (рис. 1).

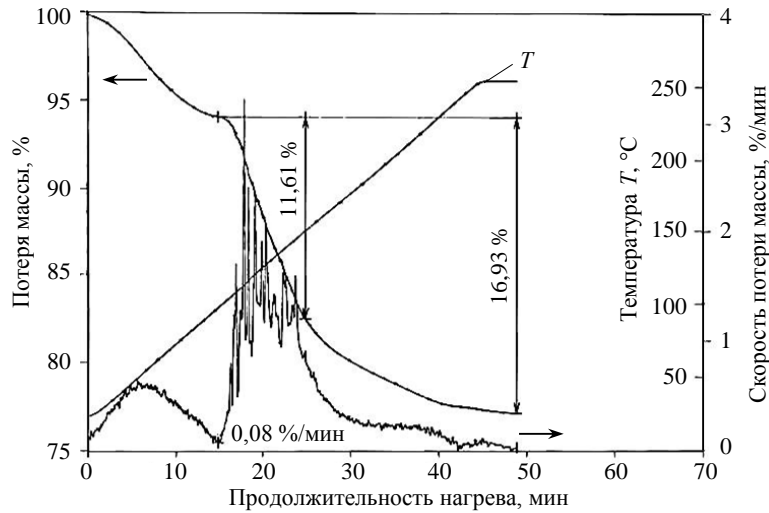


Рис. 1. Кривая потери массы образца полиимидного связующего типа PMR-15 при нагреве до 250 °С со скоростью 5 °С/мин [35]

Процесс имидизации происходит в интервале температур от 120 до 220 °С, потеря массы при этом за счет удаления летучих продуктов может достигать 10–15 %. Для обеспечения беспрепятственного и максимального удаления летучих продуктов используется вакуум, обеспечиваемый автоклавом.

Получившийся имидопласт при повышенной температуре образует расплав, вязкость которого снижается с ростом температуры, как показано на рис. 2. При достижении минимальной (или заданной) вязкости прикладывается давление, обеспечивающее получение монолитной полимерной матрицы, не имеющей пор.

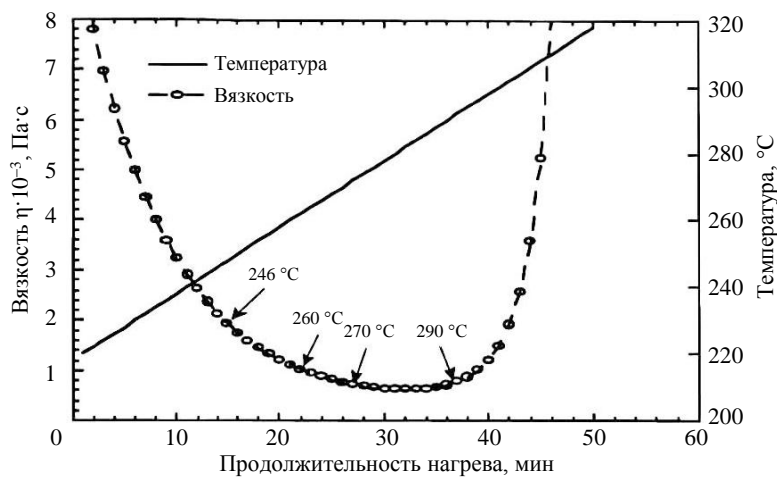


Рис. 2. Вязкость расплава связующего PMR-15 при динамическом нагреве со скоростью 2 °С/мин [35]

Еще одной технологической особенностью, обеспечивающей высокую термостойкость и прочность углепластиков на основе PMR имидных связующих, является наличие высокого давления на заключительной стадии формования при температуре 280–340 °С, так как при этой температуре происходит отверждение по концевым эндиковым группам: эндиковый цикл распадается с образованием малеинового цикла и циклопентадиена.

Повышенное давление предотвращает улетучивание пентадиена и обеспечивает его встраивание в структуру узлов сетки, повышая тем самым термоокислительную устойчивость полимерной матрицы, которая зависит от концентрации термически прочных циклов и узлов, образующихся из эндиковых концевых групп, и химического строения межузловых цепей [9, 11]. При соблюдении указанных условий преимуществами имидных связующих типа PMR являются низкая пористость отвержденных изделий (1–2 %) и высокий уровень сохранения прочностных свойств ПКМ при высокотемпературной эксплуатации.

В последнее время разработан ряд модификаций полиимидного связующего PMR-15 – например, в его составе токсичный 4,4'-метилendiанилин заменен на менее опасный продукт. Проводятся работы по расширению ассортимента мономеров, используемых при синтезе полиимидных связующих [16].

Первые варианты связующего PMR-15 предполагали изготовление препрегов по растворной технологии с использованием растворителей – метилпирролидона, метилового спирта, ксилола и подобных полярных растворителей [11, 13, 35–37], подлежащих в дальнейшем удалению, что негативно сказывается на экологии и увеличивает пористость изделий при неполном удалении растворителей. Дальнейшие разработки направлены на переход к расплавной технологии изготовления препрегов на полиимидных связующих либо на замену токсичных растворителей в составе связующего менее агрессивными – например, этиловым спиртом [13, 16].

Следует отметить, что препреги на основе расплавных полиимидных связующих имеют недостаточную липкость, это затрудняет процесс выкладки крупногабаритных и сложных деталей. Для повышения липкости и эластичности препрегов на основе PMR-связующих в их состав вводят активные разбавители, такие как стирол, 1-винил-2-пирролидон и т. д. [11, 12]. Однако современные производители препрегов [24] для повышения липкости и улучшения адгезии при выкладке полиимидного препрега рекомендуют применять нагревание (обогреваемая оснастка) или небольшое увлажнение путем распыления этанола из аэрозольного баллончика.

На рис. 3 графически представлены температурно-временные параметры автоклавного формования некоторых полиимидных углепластиков. На рис. 3, а приведен график формования углепластика на основе стандартного варианта связующего PMR-15, а на рис. 3, б и в – графики формования углепластиков по режимам, рекомендуемым основным производителем полиимидных препрегов – фирмой Cytac Solvay Group, а также углепластика PETI-365E/T800-12K производства фирмы UBE Industries Ltd. Для удобства сравнения температурно-временные графики формования углепластиков на основе полиимидных связующих различных марок приведены к единому виду.

На графиках, иллюстрирующих температурно-временной режим формования (рис. 3), видно, что используется вакуум двух уровней: на начальном этапе минимальный (6–13 кПа), а при температуре >200 °С максимально глубокий (95–100 кПа). Минимальный вакуум прикладывается, чтобы избежать потерь связующего в самом начале формования при активном выделении летучих продуктов в процессе имидизации.

Для реализации таких режимов формования требуются специальные высокотемпературные автоклавы (как правило, снабженные азотной станцией), обеспечивающие как вакуум, так и высокое давление формования (1,0–3,0 МПа) и температуру формования не менее 360–370 °С.

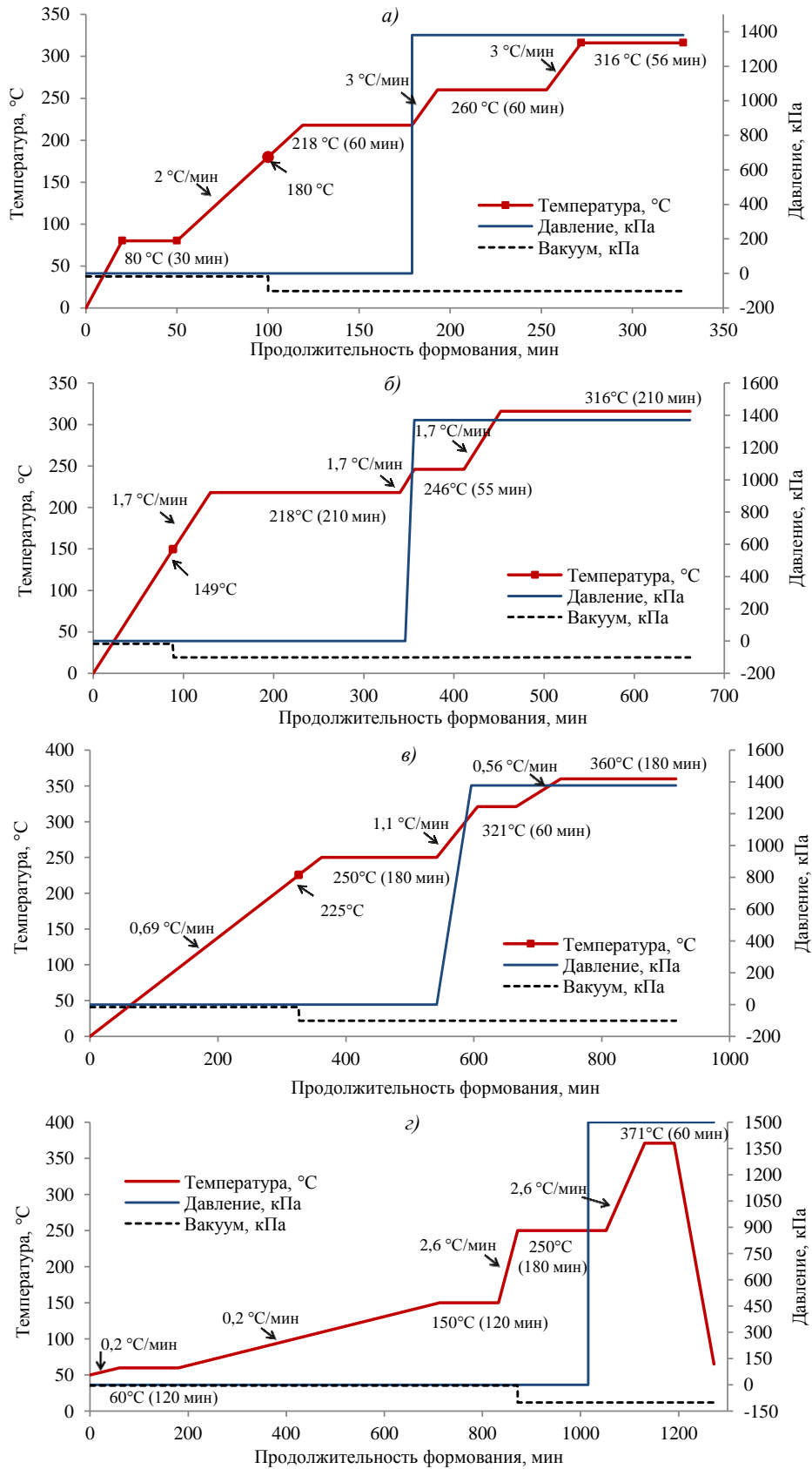


Рис. 3. Графики формования углепластиков на основе связующих PMR-15 [35] (а), CYCOM® 2237 [24] (б), AVIMID® R [22] (в) и углепластика РЕТІ-365Е/Т800-12К [28] (г)

На рис. 4 приведена условная схема сборки пакета для автоклавного формования углепластика на основе полиимидного связующего СУСОМ[®]2237. Видно, что при сборке пакета используется много вспомогательных материалов (вакуумные и разделительные пленки – гладкие и перфорированные, дренажные материалы, герметизирующие жгуты, материалы для оснастки и т. д.), а с учетом параметров формования вспомогательные материалы должны быть высокотемпературными – с рабочей температурой до 320–400 °С.

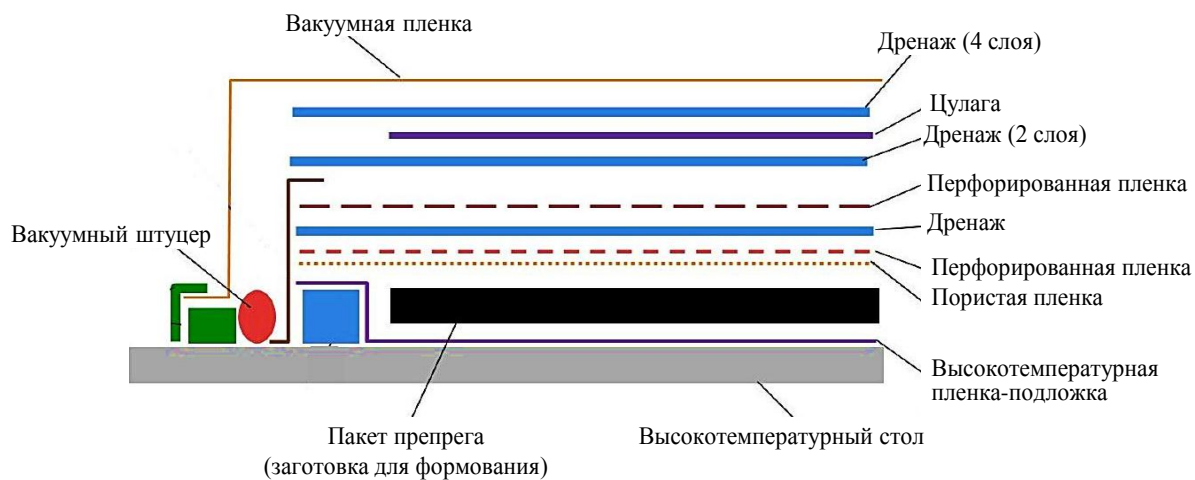


Рис. 4. Схема сборки пакета для автоклавного формования углепластика [24]

Альтернативой препреговой технологии изготовления ПКМ является метод RTM (Resin Transfer Molding), характеризующийся экологической чистотой, повышенной производительностью и выпуском высококачественной продукции. Этот метод позволяет исключить необходимость изготовления препрегов и их хранения, при этом уменьшаются капитальные затраты. Так, фирма Maverick Corporation разработала (коммерциализировала разработанную NASA) серию полиимидных связующих, являющихся оригинальной репликой связующего PMR-15 (марки J1, MVK-10, MVK-16), не содержащих 4,4'-метилendiанилина и предназначенных для изготовления изделий методом RTM. Методом RTM также рекомендуется перерабатывать углепластики на основе циклизированных полиимидов (марки PETI-330, NEXIMID_MHT-R) [25–34, 38]. Рассмотрим процесс изготовления углепластика методом RTM на примере полиимидного связующего PETI-330.

Полиимидные связующие, используемые для изготовления материалов методом RTM, поставляются в виде порошков (рис. 5), так как представляют собой уже готовый имидопласт – продукт, прошедший первую стадию отверждения с активным выделением летучих продуктов. Благодаря отсутствию выделения летучих продуктов в процессе дальнейшего отверждения вакуум не требуется, что позволяет использовать не только автоклав, но и пресс, а полимерная матрица получается беспористой.

На рис. 5 представлен внешний вид связующего PETI-330, а также динамическая вязкость его расплава. Минимальная вязкость расплава связующего PETI-330 при температуре 280 °С составляет 1,8–3,0 Па·с и сохраняется при этой температуре до 200 мин. Этого времени, как правило, достаточно, чтобы провести разогрев связующего до заданной температуры и обеспечить пропитку. Для других полиимидных связующих температура пропитки может быть как значительно меньше (от 200 до 250 °С), так и больше.

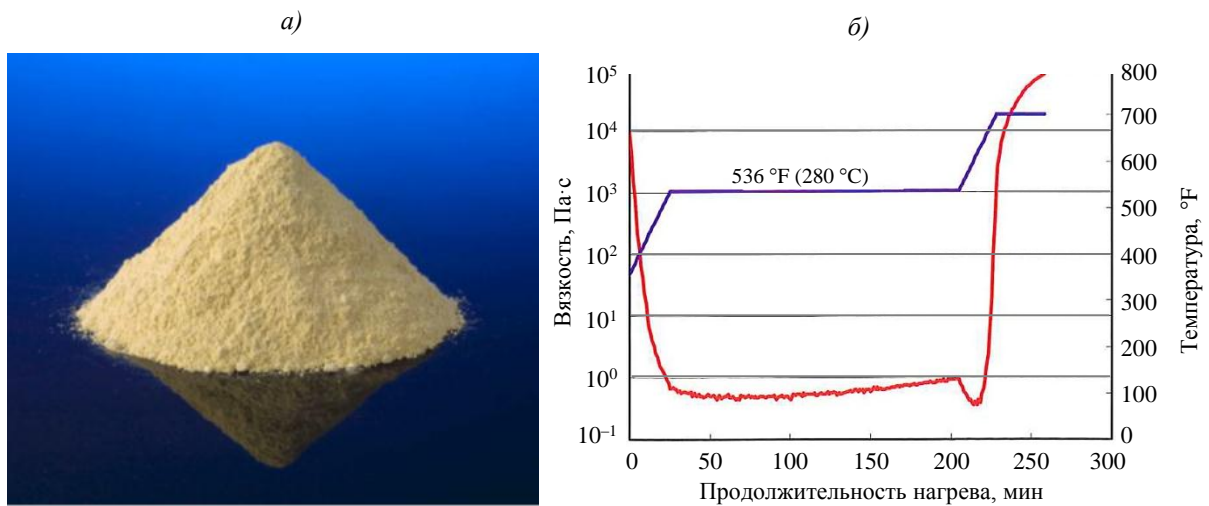


Рис. 5. Внешний вид связующего РЕТІ-330 (а) и динамическая вязкость его расплава (б) [27, 28]

На рис. 6 приведен график формирования углепластика РЕТІ-330/Т650, на котором видно, что заключительную стадию отверждения (как и для углепластиков на основе РМР-препрегов) следует проводить под большим давлением. Для обеспечения технологического процесса изготовления полиимидных углепластиков методом RTM необходимо оснащение предприятий соответствующим высокотехнологичным оборудованием, позволяющим реализовать процесс пропитки расплавом связующего под давлением с последующим отверждением по заданному режиму.

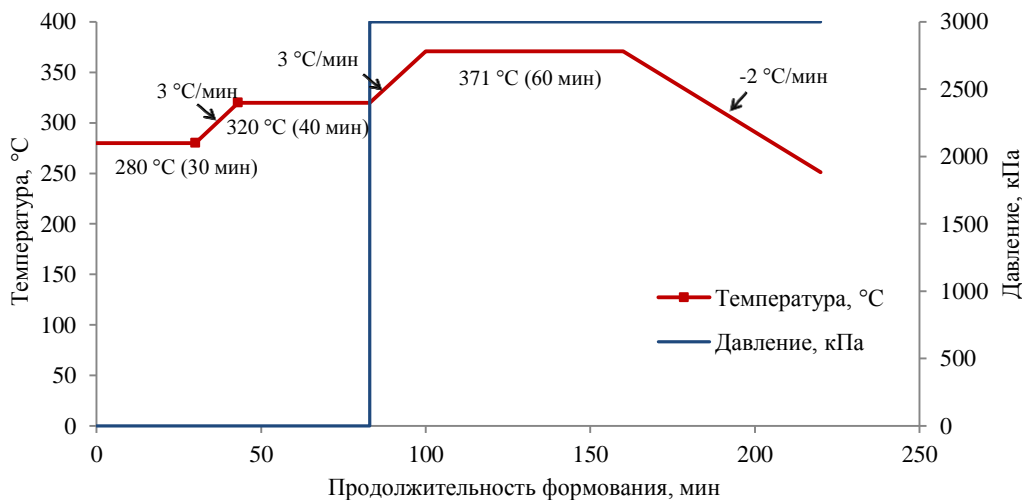


Рис. 6. График формирования углепластика на основе связующего РЕТІ-330 [27, 28]

В табл. 3 приведены основные параметры формирования высокотемпературных углепластиков на основе терморезистивных полиимидных связующих.

Проведен сравнительный анализ технологических параметров отверждения углепластиков на основе полиимидных связующих. Несмотря на ряд различий – например, температура подачи давления колеблется от 218 до 310 °С или скорости нагрева и время выдержки отдельных стадий отверждения – можно отметить, что неизменным остается:

- необходимость использования вакуума (для автоклавного формирования);

- высокая конечная температура формования – от 310 до 370 °С;
- высокое давление (от 1,0 до 3,0 МПа), поддерживаемое до окончания процесса формования;
- длительность процесса формования с последующим постотверждением.

Таблица 3

Параметры формования углепластиков на основе полиимидных связующих [20–34, 39]

Способ переработки	Углепластик	Технологические параметры				
		Давление формования, МПа	Температура подачи давления, °С	Конечная температура (°С) и время формования	Суммарное время формования, ч	Температура (°С) и время постотверждения
Автоклавное формование препрега	PMR-15	1,4	218	316, 56 мин	5,5	316, 4 ч
	RS-51 (AFRPE-4/AS4 или IM7)	1,379	280	371, 2 ч	10	400, 4 ч
	TC890 (900HT/T650-35 8HS)	1,40	300	371, 3 ч	15	Отсутствует
	AVIMID®R/T650-35 8HS	1,378	310	360, 3 ч	18,2	– «–
	AVIMID®RB/T650-35 8HS	1,378	300	360, 3 ч	19,6	– «–
	CYCOM®2237/T650-35 8HS	1,0–1,4	246	316, 3,5 ч	12	288±6, 5 ч; 316±6, 10 ч
	RP-46/IM7	1,38	246	316, 2 ч	8	350, 4 ч (вакуум)
	PETI-365E/T800-12K	1,5	250	371, 1 ч	20	Отсутствует
RTM-пропитка при температуре, °С:						
	240	NEXIMID_MHT-R/T650	1,2	320	370, 2 ч	От 6 до 8
280	PETI-330/T650	3	320	371, 1 ч	4	Отсутствует

Следует отметить, что НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ располагает высокотемпературным оборудованием, необходимым для реализации полного цикла формования (отверждения) и термообработки (постотверждения), включая автоклав с азотной станцией для формования под давлением при температурах до 400 °С; гидравлические прессы с температурой эксплуатации от 300 °С; высокотемпературные шкафы с температурой эксплуатации до 650 °С для термообработки, в том числе в контролируемой атмосфере; муфельные печи.

С применением перечисленного оборудования выполнена новая разработка НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – высокотемпературный углепластик марки ВКУ-61 на основе расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа марки ВС-51. Данные об основных механических свойствах углепластика приведены в источниках [5, 10], результаты исследований их сохранения под влиянием лабораторно имитируемого воздействия эксплуатационных факторов будут рассмотрены в последующих работах. В числе новых высокотемпературных разработок также стеклопластик марки ВПС-72, клей марки ВК-103 и полимерный наполнитель-сферопластик марки ВПЗ-24 [40–42].

Обсуждение и заключения

Мировые производители авиационно-космической и другой техники, элементы конструкций которой подвергаются воздействию повышенных температур при эксплуатации или к которым предъявляются высокие требования по пожаробезопасности, применяют для решения поставленных задач высокотемпературные ПКМ – в частности, углепластики на основе термореактивных полиимидных связующих типа PMR.

Обеспечение низкой пористости, термоокислительной стабильности и максимального сохранения показателей прочности в процессе высокотемпературной эксплуатации при повышенных температурах может быть реализовано только при выполнении заданных условий технологического процесса формообразования ПКМ (температура, давление), обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирования заданной структуры композита.

В соответствии с опытом зарубежных компаний (Cytac Solvay Group, Toray Advanced Composites и др.) для обеспечения реализации максимального уровня свойств и ресурса высокотемпературной эксплуатации ПКМ на основе наиболее широко применяемых при создании ПКМ конструкционного назначения полиимидных связующих полимеризационного типа, успешно внедряются полиимидные ПКМ в теплонагруженные конструкции самолетов (двигатели), спутников (антенны и отражатели), ракетносителей (сборки опор, распорки и трубопроводы) и др. Процесс получения ПКМ характеризуется следующими технологическими особенностями: необходимость использования вакуума (для автоклавного формования); высокое давление формования ($\geq(1,0-1,4)$ МПа); конечная температура отверждения полиимидных ПКМ под давлением должна составлять не менее 300 °С, температура постотверждения ~315 °С. Приближение параметров переработки полиимидов к традиционным связующим приводит к снижению температуры стеклования ПКМ и их устойчивости к высокотемпературной эксплуатации. Для реализации необходимых условий получения полиимидных ПКМ требуются соответствующие высокотемпературное оборудование и вспомогательные материалы на рабочую температуру до 320–400 °С.

Список источников

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
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. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. 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).
6. Гуляева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
7. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

8. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: пат. РФ 2666734. № 2017135540; заявл. 05.10.17; опубл. 12.09.18.
9. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
10. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе термореактивного полиимидного связующего // Вопросы материаловедения. 2020. № 3 (103). С. 89–102.
11. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
12. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
13. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
14. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
15. Yang S.-Y., Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. 1st ed. Elsevier, 2018. 498 p.
16. Médard Abadie M.J. High Performance Polymers – Polyimides Based – From Chemistry to Applications. Croatia: INTECH, 2012. 244 p.
17. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. 2010. Т. 53. № 4. С. 86–96.
18. Курносков 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.
19. Cho D., Drzal L.T. Phenylethynyl-terminated polyimide, exfoliated graphite nanoplatelets, and the composites: an overview // Carbon letters. 2016. Vol. 19. P. 1–11.
20. Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide // Toray Advanced Composites. URL: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (дата обращения: 04.12.2021).
21. 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. URL: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20060013437> 2018-02-25T20:16:46+00:00Z (дата обращения: 04.12.2021).
22. Solvay Avimid[®]R Polyimide Composite. URL <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (дата обращения: 04.12.2021).
23. Solvay Avimid[®]RB Polyimide Composite. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. АЕСМ-00052. URL: <https://www.solvay.com/en/brands/avimid> (дата обращения: 04.12.2021).
24. CYCOM[®]2237 Polyimide Resin System. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. АЕСМ-00034. URL: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (дата обращения: 04.12.2021).
25. MVK-10. RTM Polyimide. Product description // Maverick Corp. URL: http://www.maverickcorp.com/_CE/pagecontent/Documents/MVK-10.pdf (дата обращения: 04.12.2021).

26. MVK-14 FREEFORM[®]. High temperature polyimide // Maverick Corp. URL: <http://www.maverickcorp.com/high-temperature-resins/material-options-high/mvk-14-freeform/> (дата обращения: 04.12.2021).
27. Bain S., Ozawa S., Jim M. Criss Jr. Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by Resin Transfer Molding // High Performance Polymers. 2006. URL: https://www.academia.edu/5559484/Development_of_a_Cure_Postcure_Cycle_for_PETI-330_Laminates_Fabricated_by_Resin_Transfer_Molding (дата обращения: 04.12.2021).
28. High temperature composite materials // UBE Industries Ltd. 2007. URL: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (дата обращения: 04.12.2021).
29. Connell J.W., Smith J.G., Jr., Hergenrother P.M., Criss J.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330 // NASA. URL: <https://www.cs.odu.edu/~mln/ltrs-pdfs/NASA-2003-35sampe-jwc.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
30. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides // NASA. URL: <https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
31. Fernberg P., Gong G., Mannberg P. Processing and properties of new polyimide composites with high temperature ability // ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials (Seville, 22–26 June 2014). URL: <http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/0600.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
32. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization // Journal of Composite Materials. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
33. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Mechanical performance on novel high Tg polyimide matrix carbon fibre-reinforced laminates // 20th International Conference on Composite Materials (Copenhagen, 19–24 July 2015). URL: <https://iccm-central.org/Proceedings/ICCM20proceedings/papers/paper-3213-1.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
34. Varna J., Zrida H. Analysis of Microdamage in Thermally Aged CF/Polyimide Laminates // Mechanics of Composite Materials. 2017. Vol. 53. No. 1. P. 45–58.
35. Lee C.-S. A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials: a dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993. 205 p.
36. Wilson D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review // British Polymer Journal. 1988. No. 20. P. 405–416.
37. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Quality control developments for graphite/PMR-15 polyimide composites materials. NASA, 1979. 181 p.
38. RTM and RI processable polyimide resins: pat. US 7129318 B2; filed 30.08.04; publ. 31.10.06.
39. Thamilselvan G. Methodology for fabricating high temperature composite panel and evaluation. Toronto, 2011. 98 p.
40. Колпачков Е.Д., Вавилова М.И., Курносов А.О., Гуняева А.Г. Стеклопластики на основе термореактивных полиимидных связующих // Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности»: материалы конф. (Москва, 23 окт. 2020 г.). URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1294.pdf> (дата обращения: 04.12.2021).
41. Жаринов М.А., Петрова А.П., Бабчук И.В., Ахмадиева К.Р. Теплостойкие полиимидные конструкционные клеи (обзор) // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 4. С. 2–8.
42. Долматовский М.Г., Соколов И.И., Степанов А.В. Разрушение и контроль сотовых конструкций со сферопластиками // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 2. С. 97–103.

References

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N. Materials of a new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally of Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Akhmadieva K.R., Zharinov M.A., Khaskov M.A. Developments of FSUE "VIAM" in the field of high-temperature carbon plastics: directions and prospects. *Materials of IV All-Rus. conf. "The role of fundamental research in the implementation of the "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030"*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 71–76.
6. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aero-space engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
7. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
8. Way of receiving rasplavny poliimidny binding polimerizatsionny type: pat. 2666734 Rus. Federation, no. 2017135540; filed 05.10.17; publ. 12.09.18.
9. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmadieva K.R., Zelenina I.V. Features and properties of solvent-free PMR-type polyimide resin. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
10. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-temperature carbon plastics based on thermosetting polyimide binder. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 3 (103), pp. 89–102.
11. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
12. Mikhailin Yu.A. *Heat, thermal and fire resistance of polymeric materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 416 p.
13. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. *Polymer composite materials: structure, properties, technology*: textbook. St. Petersburg: Profession, 2008, 560 p.
14. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
15. Yang S.-Y., *Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications*. 1st ed. Elsevier, 2018, 498 p.
16. Médard Abadie M.J. *High Performance Polymers – Polyimides Based – From Chemistry to Applications*. Croatia: INTECH, 2012, 244 p.
17. Kuznetsov A.A., Semenova G.K. Promising high-temperature thermosetting binders for polymer composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. 53, no. 4, pp. 86–96.
18. Kurnosov A.O., Raskutin A.E., Mukhametov R.R., Melnikov D.A. Polymer composite materials based on thermosetting polyimide binders. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 4, pp. 50–62.
19. Cho D., Drzal L.T. Phenylethynyl-terminated polyimide, exfoliated graphite nanoplatelets, and the composites: an overview. *Carbon letters*, 2016, vol. 19, pp. 1–11.

20. *Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide*. Available at: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (accessed: December 4, 2021).
21. Whitley K.S., Collins T.J. *Mechanical Properties of T650-35/AFR-PE-4 at Elevated Temperatures for Lightweight Aeroshell Designs*. Available at: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=200600134372018-02-25T20:16:46+00:00Z> (accessed: December 4, 2021).
22. *Solvay Avimid® R Polyimide Composite*. Available at: <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (accessed: December 4, 2021).
23. *Solvay Avimid® RB Polyimide Composite*. Available at: <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d3d9f6997a2145d087bfc9342a8ee61b> (accessed: December 4, 2021).
24. CYCOM® 2237. *Solvay*. 2012. Available at: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (December 4, 2021).
25. *MVK-10. RTM Polyimide. Product description*. Available at: http://www.maverickcorp.com/_CE/pagecontent/Documents/MVK-10.pdf (December 4, 2021).
26. *MVK-14 FREEFORM®. High temperature polyimide*. Available at: <http://www.maverickcorp.com/high-temperature-resins/material-options-high/mvk-14-freeform/> (accessed: December 4, 2021).
27. Bain S., Ozawa S., Jim M. Criss Jr. *Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by Resin Transfer Molding*. Available at: https://www.academia.edu/5559484/Development_of_a_Cure_Postcure_Cycle_for_PETI-330_Laminates_Fabricated_by_Resin_Transfer_Molding (accessed: December 4, 2021).
28. *High temperature composite materials*. Available at: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (accessed: December 4, 2021).
29. Connell J.W., Smith J.G., Jr., Hergenrother P.M., Criss J.M. *High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330*. Available at: <https://www.cs.odu.edu/~mln/ltrs-pdfs/NASA-2003-35sampe-jwc.pdf> (accessed: December 4, 2021).
30. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. *High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides*. Available at: <https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (accessed: December 4, 2021).
31. Fernberg P., Gong G., Mannberg P. Processing and properties of new polyimide composites with high temperature ability. *ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials*. Available at: <http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/0600.pdf> (accessed: December 4, 2021).
32. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 261–274.
33. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Mechanical performance on novel high Tg polyimide matrix carbon fibre-reinforced laminates. *20th International Conference on Composite Materials*. Available at: <https://iccm-central.org/Proceedings/ICCM20proceedings/papers/paper-3213-1.pdf> (accessed: December 4, 2021).
34. Varna J., Zrida H. Analysis of Microdamage in Thermally Aged CF/Polyimide Laminates. *Mechanics of Composite Materials*, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 45–58.
35. Lee C.-S. *A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials*: a dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993, 205 p.
36. Wilson D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review. *British Polymer Journal*, 1988, no. 20, pp. 405–416.
37. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Quality control developments for graphite/PMR-15 polyimide composites materials*. NASA, 1979, 181 p.
38. *RTM and RI processable polyimide resins*: pat. US 7129318 B2; filed 30.08.04; publ. 31.10.06.
39. Thamilselvan G. *Methodology for fabricating high temperature composite panel and evaluation*. Toronto, 2021, 98 p.

40. Kolpachkov E.D., Vavilova M.I., Kurnosov A.O., Gunyaeva A.G. Glass-reinforced plastics based on thermosetting polyimide binders. *All-Rus. Sci.-Tech. Conf. "Polymer composite materials of a new generation for civil industries"*: proceedings of conf. Available at: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1294.pdf> (accessed: December 4, 2021).
41. Zharinov M.A., Petrova A.P., Babchuk I.V., Akhmadieva K.R. Heat-resistant polyimide structural adhesives (review). *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 4, pp. 2–8.
42. Dolmatovsky M.G., Sokolov I.I., Stepanov A.V. Destruction and control of honeycomb structures with spheroplasts. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2009, no. 2, pp. 97–103.

Информация об авторах

Валуева Мария Игоревна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Зеленина Ирина Викторовна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Начаркина Анастасия Витальевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ахмадиева Ксения Расимовна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Maria I. Valueva, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Irina V. Zelenina, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastacia V. Nacharkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ksenia R. Ahmadiyeva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.12.2021.

The article was submitted 24.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 28.12.2021.