
Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

М.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, А.И. Сидорина¹, А.В. Славин¹

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

Аннотация. Представлен актуальный обзор научно-технической информации в области разработок и исследований высокотемпературных углепластиков на основе термореактивных полиимидных связующих и технологий их изготовления. Рассмотрен мировой рынок полиимидных связующих и углепластиков на их основе, приведены особенности изготовления углепластиков на основе полиимидных связующих, их свойства и применение, изучены публикационная активность, мировые тенденции развития и основные направления исследований в данной области.

Ключевые слова: высокотемпературные полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, рынок, технологии, тенденции

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Сидорина А.И., Славин А.В. Высокотемпературные углепластики на основе полиимидных связующих // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88.

Scientific article

HIGH-TEMPERATURE CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS BASED ON POLYIMIDE BINDERS

M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, A.I. Sidorina¹, A.V. Slavin¹

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 up-to-date review of scientific and technical information in the field of development and research of high-temperature carbon fiber reinforced plastics based on thermosetting polyimide binders and their manufacturing technology. The article considers the world market of polyimide binders and carbon fiber reinforced plastics based on them, the features of the production of carbon fiber reinforced plastics based on polyimide binders, their properties and application, studies publication activity, global development trends and the main areas of research in this area.

Keywords: high-temperature polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, market, technologies, trends

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Sidorina A.I., Slavin A.V. High-temperature carbon fiber reinforced plastics based on polyimide binders. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88.

Введение

За последнее десятилетие применение армированных волокнами композиционных материалов с использованием полимерных матриц значительно расширилось. В настоящее время они используются, в том числе для несущих конструкций пассажирских и транспортных самолетов, а также спутников и космических аппаратов [1, 2].

Помимо успешно применяемых в составе высоконагруженных деталей летательных аппаратов высокопрочных углепластиков, рассчитанных на рабочую температуру до 150 °С, возникла необходимость в разработке высокотемпературных полимерных композиционных материалов (ВПКМ) для теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники нового поколения. Такие материалы должны обеспечивать высокий уровень сохранения показателей упруго-прочностных свойств при воздействии повышенных температур эксплуатации [3–5].

Мировой рынок высокотемпературных полимерных связующих для ВПКМ динамично развивается. На рис. 1 приведено соотношение областей применения высокотемпературных полимерных связующих на мировом рынке. Если в 2021 г. объем рынка высокотемпературных полимерных связующих оценивался в 0,96 млрд \$ США, то к 2030 г., согласно прогнозам, он достигнет 2,4 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 10,7 % [6].

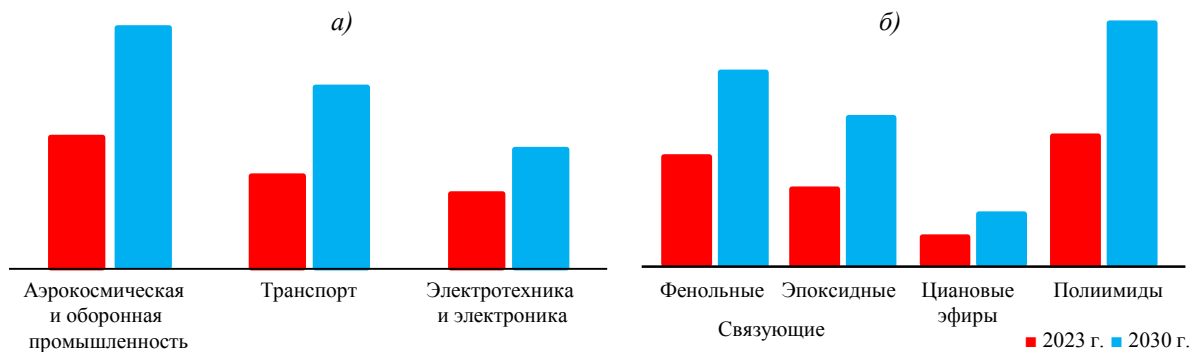


Рис. 1. Соотношение областей применения высокотемпературных полимерных связующих на мировом рынке (а) и мировой рынок высокотемпературных полиимидных связующих в сравнении с традиционными полимерными связующими (б) в 2023 г. и прогноз на 2030 г. [6]

Наибольшую долю рынка (рис. 1, а) в течение прогнозируемого периода занимает сегмент аэрокосмической и оборонной промышленности, что обуславливает растущий спрос на высокотемпературные полимерные связующие и ВПКМ на их основе. Высокотемпературные полимеры обеспечивают термическую стабильность, высокий уровень механических свойств и химическую стойкость, что делает их пригодными для изготовления воздухопроводов, горячих секций двигателей, систем теплозащиты, сопел ракетных двигателей, в том числе для применения взамен титана, в ракетах-носителях и самолетах.

Из данных рис. 1, б видно, что наибольшую долю рынка (по сравнению с распространенными традиционными классами связующих) занимает сегмент полиимидов, широко применяемых за рубежом в элементах конструкций изделий авиационной техники с температурой эксплуатации 280–300 °С и обеспечивающих высокую размеростабильность при повышенных температурах, пожаробезопасность и устойчивость к воздействию ионизирующего излучения [6].

Для иллюстрации возможности применения полиимидных ВПКМ в нагруженных структурах в табл. 1 приведено сравнение с титановыми сплавами марок ТС4 и ТС6.

Таблица 1

Данные по свойствам полиимидных ВПКМ в сравнении с титановыми сплавами [7]

Материал	Плотность, кг/м ³	Модуль $E \cdot 10^{-5}$, (Н·м)/кг		Прочность $\sigma \cdot 10^{-7}$, (Н·м)/кг	
		при температуре, °С			
		20	400	20	400
ТС4	4440	2,18	1,45	2,52	2,07
ТС6	4500	2,18	1,74	2,51	2,18
HT400/CCF800	1500	14,65	13,14	10,00	8,67
P2SI® 900HT/T360	1330	10,08	9,92	–	–

Как видно, при более низкой плотности прочность и жесткость у полиимидных ВПКМ выше, чем у титановых сплавов, что свидетельствует о возможности их использования в качестве конструкционных материалов самолета взамен титановых сплавов.

В данной статье представлен обзор научно-технической информации в области высокотемпературных углепластиков (ВУП) на основе полиимидных связующих, включая мировой рынок полиимидных связующих и ВУП на их основе, особенности изготовления таких углепластиков на основе полиимидных связующих и их свойства.

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»).

Мировой рынок, патентная и публикационная активность в области полиимидов

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 (80 %) и по оценкам будет расти самыми быстрыми темпами среди других регионов в течение прогнозируемого периода до 2028 г. Второй по величине – рынок Северной Америки (17 %), третий – Европы (3 %). В связи с ростом урбанизации отмечается повышение показателей в таких странах, как Индия и Китай [8–10].

В сообщении [9] представлен прогноз о мировом рынке полиимидных пластиков с количественным и качественным анализом. Размер рынка полиимидных пластиков, оценки и прогнозы представлены с точки зрения объема производства/отгрузок (в тысячах тонн) и доходов (в млн \$ США) с учетом 2021 г. в качестве базового года, с историческими и прогнозируемыми данными за период с 2017 по 2028 г. Объем производства полиимидных связующих оценивается в 5,5 млрд \$ США и по прогнозам к 2029 г. достигнет 8,7 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 6,3 % в течение прогнозируемого периода. Объем мирового рынка полиимидных углепластиков оценивается в 9,1 млрд \$ США и по прогнозам к 2028 г. составит 13,9 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 7,4 % в течение прогнозируемого периода. Согласно сайту научно-аналитической информации Science Direct научного издательства Elsevier, за последнее десятилетие количество публикаций на тему полиимидных ВПКМ возросло с 400 до 1860 (рис. 2). С 2013 по 2023 гг. отмечается увеличение количества публикаций, содержащих ключевое слово «полиимидный углепластик», в ~4,5 раза.

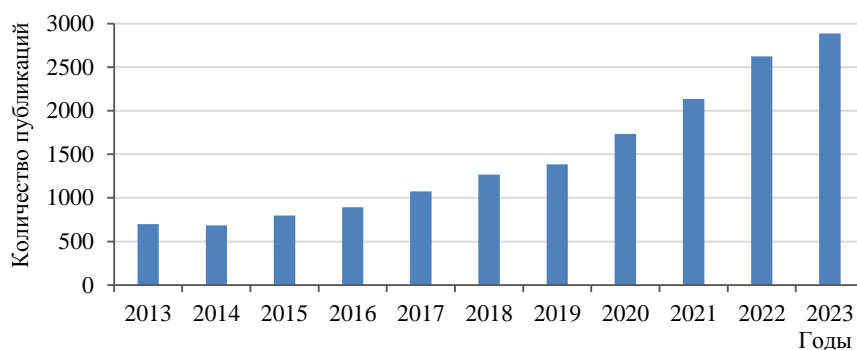


Рис. 2. Публикационная активность за последнее десятилетие на тему «Полиимидный композит», согласно базам данных Science Direct

Проанализированы данные патентной активности (на основе базы Google Patents) по направлению *polyimide carbon fiber*. В табл. 2 приведены данные по количеству патентов, связанных с полиимидными ВУП и технологиями их переработки, – поэтапно за срок с подачи первых патентов по 2023 г., а также ряда стран в общем количестве полученных патентов.

Таблица 2

Патентная активность по направлению *polyimide carbon fiber*

Страна	Количество патентов/доля от общего количества патентов, %, за период		
	1955–2000 гг.	2001–2010 гг.	2011–2023 гг.
США	1466/71	1807/6	5042/33
Япония	171/8	746/19	3778/25
Китай	19/1	433/11	2234/15
Южная Корея	66/3	312/8	1467/10
Европа	248/12	402/10	1324/9
Другие страны	90/4	197/5	1215/8
Итого	2060	3897	15060

Лидером по количеству оформленных патентов в каждом рассматриваемом периоде являются США. За период 1955–2000 гг. вклад США в общее количество патентов составлял 71 %, а за последние 14 лет доля патентов США в общем количестве снизилась до 33 %. В это же время возрастает патентная активность стран Тихоокеанского региона (Китай, Япония, Корея) в области работ, связанных с разработкой как полиимидных композиций, так и ВПКМ на их основе. Например, вклад Китая (включая Тайвань) возрос с 1 (1955–2000 гг.) до 15 % за период 2011–2023 гг. Аналогичная картина наблюдается и в Японии: за период 1955–2000 гг. количество патентов от общего числа составляло 8 %, а за период 2011–2023 гг. – уже 25 %.

Исследования в Китае проводятся в таких государственных организациях, как Институт химии Академии наук (Institute of Chemistry CAS), Пекинский научно-исследовательский институт авиационного машиностроения, Китайская корпорация аэрокосмических наук и технологий (CASC), Аэрокосмический научно-исследовательский институт материалов и технологий обработки и др. В Японии разработки в области полиимидных связующих и способов их переработки принадлежат компаниям Kawasaki Heavy Industries Ltd., Toho Rayon Co Ltd., Ube Industries Ltd., Japan Aerospace Exploration Agency JAXA, Toyo Seikan Group Holdings Ltd., Kaneka Corporation и др. [11].

На рис. 3 приведены данные по количеству патентов, поданных за последнее десятилетие по годам, связанных с полиимидными ВУП, технологией их переработки и способами использования. Видно, что США являются лидером по количеству полученных патентов с максимумом патентной активности, приходящимся на 2017–2020 гг.

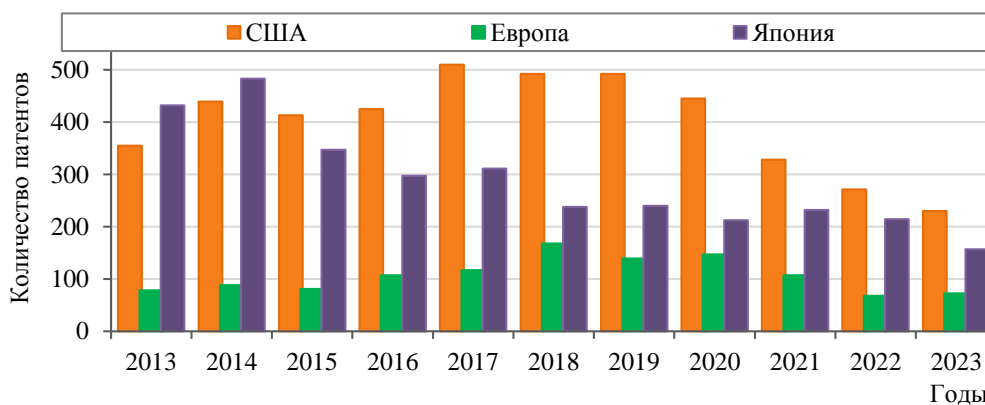


Рис. 3. Патентная публикационная активность по направлению полиимидных углепластиков в США, Европе, Японии (на основе базы данных Google Patents)

Приведенные данные свидетельствуют о том, что активность и исследования в области ВУП на основе полиимидных связующих за рубежом активно возрастают.

В России разработками в области полиимидных материалов активно занимаются с середины 1970-х гг. К их числу относятся полиимидные пресс-материалы марок ПИ-ПР-20 и ПИ-ПР-40, полиимидные связующие марок АПИ-1, 2, 3, серии на основе СП-97 (СП-97С, СП-97К, СП-97ВК), СП-76А, ПРИС, ИДА, выпускаемые в форме растворов или порошков, и ВПКМ на их основе [3, 12], а также связующее расплавного типа марки ВС-51 разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [13, 14], относящееся к термореактивным полиимидным связующим полимеризационного типа (polymerization of monomer reagents – PMR).

Зарубежные термореактивные полиимидные связующие и высокотемпературные углепластики на их основе

Полиимидные связующие PMR-типа (полимеризация мономерных реагентов) представляют собой имидообразующую смесь компонентов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующую полиимиды сетчатого строения [3, 12]. Применение для получения ВПКМ полиимидных связующих PMR-типа (в отличие от используемых ранее связующих поликонденсационного типа) позволило предотвратить образование высокой пористости при отверждении и получить термостойкий материал с высоким уровнем прочностных характеристик. Основная смола типа PMR марки PMR-15 (производитель NASA, США) считается отраслевым стандартом для авиационных двигателей, длительно эксплуатируемых при температурах до 260 °С. В настоящее время можно выделить следующих основных зарубежных производителей полиимидных связующих и ВУП на их основе [12, 15, 16]:

– NASA и Toray Industries Inc. (США–Япония) – связующие марок 900HT, AFR-PE-4, RT370 и препрег TC890;

– Cytec Solvay Group (США) – связующие марок AVIMID[®]R, AVIMID[®]RB и CYCOM[®]2237;

– Renegade Materials Corporation (США) – дочерняя компания Teijin Limited (Япония), которая производит препреги марок RM-1100 и RM-1066;

– Maverick Corporation (США) – дочерняя компания Renegade Materials Corporation, которая производит связующие марок MVK-10, MVK-14, MVK-16, MVK-14 Freeform[®] и J1[®];

– PROOF Research (США) – имеет подразделение Advanced Composite Division, которое производит связующие марок P2SI[®] NRPE и P2SI[®] 700ML, а также препреги марок P2SI[®] 900HT, P2SI[®] 635LM, P2SI[®] AFRPE[®] -4;

- Avic Composite Corporation Ltd. (Китай) – связующее марки HT-350RTM;
- Nexam Chemical AB (Швеция) – связующие марок Neximid[®]MHT-R или Neximid[®]R331;
- UBE Industries Ltd. (Япония) – связующие марок PETI-298, PETI-330, PETI-340M, PETI-365E и PETI-375.

Основное направление развития полиимидных ВПКМ – усовершенствование полиимидных связующих для увеличения рабочей температуры материалов на их основе, а также повышения термоокислительной стойкости и стабильности. Один из способов увеличения термостойкости – разработка композиций, в которых имидный олигомер получают путем закрытия концов полиимидной цепи блокирующим агентом, содержащим функциональную группу, способную к присоединению. Чаще всего в качестве блокирующих агентов используют 2-фенил-4,4'-диаминодифениловый эфир или 4-(2-фенилэтинил)фталевый ангидрид. Циклизованные олигоимиды с реакционноспособными фенилэтинильными концевыми группами (Phenyl Ethynyl Terminated Imide – PETI-полиимиды), образующие при отверждении полиимиды сетчатого строения, представляют собой имидопласт – продукт, прошедший первую стадию отверждения с активным выделением летучих продуктов. Такие имидные олигомеры называют терминально-модифицированными (ТМ). Материалы компаний Nexam Chemical AB и UBE Industries Ltd. относятся к отдельной категории циклизованных олигоимидов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующих полиимиды сетчатого строения [3, 17, 18].

Например, в патенте [19] приводится состав и способ синтеза имидного олигомера, позволяющий получать на его основе ВУП с температурой стеклования 372 °С и потерей массы 0,9–1,5 % после экспозиции в течение 1000 ч при температуре 300 °С в атмосфере с циркуляцией воздуха. В патенте [20] описан состав и способ получения полиимидной смолы, обладающей улучшенной термостойкостью: потеря массы после 25 ч выдержки при температуре 400 °С составляет 1,24–1,82 %. В китайском изобретении (Institute of Chemistry CAS) рассмотрен состав и способ получения полиимидной смолы, позволяющий изготовить ВУП с температурами стеклования 400–450 °С и деструкции 540 °С [21].

Другой задачей можно считать разработку полиимидных связующих различных физических форм – растворы, расплавы, порошки, что позволяет расширить технологические возможности переработки и изготовления ВПКМ на их основе. Благодаря широкому ряду полиимидных композиций различного химического строения и физической формы, полиимидные ВУП можно перерабатывать по различным технологиям – как препреговым (автоклавная, прессовая), так и беспрепеговым (RTM, RI).

С расширением ассортимента компонентов для синтеза полиимидов и улучшением их свойств возрастают прочностные свойства и рабочая температура полиимидных связующих:

Марки полиимидных связующих	Рабочая температура, °С
Первое поколение PMR-15, LP-15, КН304, ВМР-316	~(250–315)
Второе поколение PMR-II-50, AFR-700B, АС721, ВМР350	~(315–370)
Третье поколение AFRPE-4, DMBZ-15, HT400, ВМР420	~(370–426)
Четвертое поколение P2SI [®] 900HT, HT500	~500 (прогноз)

В табл. 3 приведены данные по полиимидным связующим, стойким до 400 °С, преимущественно относящимся к полиимидам третьего и четвертого поколений [7].

Таблица 3

Полиимидные связующие и рекомендуемые температуры эксплуатации ВПКМ на их основе [7, 12, 22–25]

Материал (фирма-производитель)	Температура стеклования отвержденной матрицы, °С		Рекомендованная рабочая температура, °С (dry/wet)
	T_{dry}	T_{wet}	
AVIMID [®] RB (Cytec Solvay)	340	277	316/277
CYCOM [®] 2237 (Cytec Solvay)	338	265	288/260
MVK-10 [®] (Maverick Corporation)	305	250	До 288
MVK-14 [®] (Maverick Corporation)	318	247	288/232
PETI-330 (Ube Industries Ltd.)	330	–	300
PETI-365E (Ube Industries Ltd.)	365	–	316/288
RS-51 (Toray Advanced Composites)	366	–	316
TC890 (Toray Advanced Composites)	454	–	316/288
Neximid MHT-R (Nexam Chemical AB)	400	–	–
RM-1100 (Teijin Ltd.)	385–399	288–299	316/288
AC721 (China Manufacturer)	435	–	350/–
HT400 (AVIC Composite Corporation Ltd.)	455	–	–
BMP420 (BIAM)	466	–	–
P2SI [®] 635LM (Proof Research)	335	–	–
P2SI [®] 900HT (Proof Research)	489	–	–

Видно, что наибольшую температуру стеклования имеет связующее P2SI[®] 900HT, которое является органическо-неорганической гибридной смолой полиимида с температурой стеклования 489 °С и обладает наибольшей термоокислительной устойчивостью среди известных полиимидных смол, что обеспечивает возможность длительной эксплуатации при температуре 400 °С [7, 26].

В процессе эксплуатации материалов в конструкции они подвергаются воздействию различных внешних факторов, поэтому большое количество исследований направлено на оценку влияния данных факторов на свойства материалов. Оценка влияния внешних факторов проводится, как правило, на основании исследований изменений физических и механических характеристик, включая изменение массы, температуры стеклования, уровня упруго-прочностных свойств относительно исходных значений [27–29].

В табл. 4 представлены данные по механическим характеристикам наиболее распространенных полиимидных ВУП зарубежных производителей. В качестве армирующих наполнителей для них используются, как правило, углеродные волокна (УВ) типа Т300-3К и Т650-12К со стандартным модулем упругости 200–230 ГПа. Увеличению жесткости материалов при сохранении достаточно высоких прочностных характеристик может способствовать применение наполнителей на основе среднемодульных УВ с модулем упругости 275–320 ГПа [12].

В табл. 5 представлены данные по прочностным свойствам полиимидных ВУП при комнатной и повышенной (288 °С) температурах испытаний (для корректного сравнения все ВУП выбраны на основе углеродной ткани из волокна Т650-35).

Таблица 4

Механические характеристики (при температуре 20 °С) высокотемпературных углепластиков на основе полиимидных связующих зарубежных производителей [12, 26, 30]

Торговая марка/наполнитель (схема укладки)	Прочность при растяжении [0°], МПа	Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	Прочность при сжатии [0°], МПа	Прочность при межслойном сдвиге, МПа
AVIMID®R/T650-35 (12K), 8HS ([90°/0°] _{4S})	868	60,2	815	–
AVIMID®RB/T650-35, 8HS ([90°/0°] _{4S})	744	71,5	796	–
CYCOM®2237/ T650-35, 8HS	951	71,7	799	–
MVK-10®/T650 ([(-45°/45°)/(90°/0°)] _{2S})	607	44	452	49
MVK-16®/T650-35 (12K), 8HS	876–910	67,6–71,7	621–689	–
MVK-14®/T650-35 (12K), 8HS	827	61,4	–	–
PETI-330/T650-8HS ([90°/0°] _{4S})	834	43,6	–	46
RS-51 (AFRPE-4/T650)	1445	117	865	–
TC-890 (900HT/T650-35, 8HS)	765	70,3	644	–
Neximid MHT-R/T650-35, 8HS ([(-45°/45°)/(90°/0°)] _{2S})	488	45	393	41
P2SI® 635LM/T650-35, 8HS	653	–	488	60
P2SI® 900HT/T650-35, 8HS	820	–	553	48

Таблица 5

Свойства полиимидных ВПКМ на основе углеродной ткани из волокна T650-35 при комнатной и повышенной температурах

Углепластик на связующем	Температура испытания, °С	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при сдвиге, МПа
PMR-15	20	–	758	61
	288	–	489	43
MVK-14	20	827	731	82
	288	841	379	62
CYCOM®2237	20	951	800	58
	288	834	607	48
P2SI® 635LM	20	653	488	60
	288	574	437	33
TC900	20	765	644	72
	288	815	456	78

Согласно приведенным в табл. 5 данным, сохранение механических характеристик ВУП при повышенных температурах испытаний составляет от 52 до 100 % в зависимости от вида испытаний. Наибольший процент сохранения прочности (88–100 %) при повышенной температуре наблюдается при испытании ВУП на растяжение. В гораздо большей степени различие полиимидных связующих разных производителей проявляется при температурных испытаниях на сжатие (сохранение прочности 52–90 %) и сдвиг (сохранение прочности 55–100 %).

В табл. 6 приведены данные термической устойчивости (сохранение прочности) однонаправленных ВУП на основе полиимидных связующих (AC721, HT400, VMP420, KN420) китайского производства, испытанных при более высоких (350–427 °С) температурах.

Видно, что при повышенной температуре испытаний сохранение прочности при растяжении ВУП составляет от 84 до 98 %, что в большей степени обусловлено характеристиками армирующего наполнителя, сохранение прочности при изгибе составляет 64 (AC721/CCF300) и 53 % (HT400/CCF800).

Таблица 6

Свойства полиимидных ВПКМ при температурах 350–427 °С [7]

Углепластик	Повышенная температура испытаний (T_{\max}), °С	Прочность при растяжении, МПа, при температуре, °С		Прочность при изгибе, МПа, при температуре, °С		Прочность при межслойном сдвиге, МПа, при температуре, °С	
		20	T_{\max}	20	T_{\max}	20	T_{\max}
AC721/CCF300	350	1697	1433	1913	1239	72	47
HT400/CCF800	400	2198	1971	2223	1187	116	42,3
BMP420/C	400	–	–	1451	854	–	–
KN420/MT300	420	–	–	1630	1060	–	–
P2SI® 900HT/T360	427	1340	1320	–	–	–	–

Направления исследований в области технологий переработки углепластиков на основе полиимидных связующих и совершенствования их свойств

Несмотря на то что термореактивные полиимиды известны давно и широко используются в качестве связующих для изготовления ВПКМ, проводятся работы по расширению их ассортимента и совершенствованию технологии переработки.

Особое место в обеспечении качества изделий из ВПКМ отводится технологии их изготовления. Для каждой технологии изготовления ВПКМ на основе полиимидных связующих (препреговая, беспрепреговая, прессовая, автоклавная, RTM, VaRTM и др.), выбираемой в зависимости от назначения, предполагаемых нагрузок, габаритных размеров деталей, разрабатываются параметры процесса отверждения, обеспечивающие формирование максимально монолитной, бездефектной и низкопористой структуры. Обеспечение максимального ресурса термореактивных полиимидных ВПКМ при повышенных температурах эксплуатации может быть реализовано только при выполнении заданных условий технологического процесса формообразования ВПКМ (температура, давление), обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирование заданной структуры композита [3, 31]. Именно поэтому вторым направлением по значимости (после разработки новых полиимидных связующих) является исследование и развитие процессов отверждения и технологий изготовления ВПКМ на основе полиимидных композиций.

Наиболее досконально изучены и описаны процессы отверждения ВПКМ на основе полиимидных связующих PMR-типа, известных с конца 1980-х гг. При использовании связующего такого типа препрег изготавливают из полиимидного раствора в низкокипящих спиртах с последующей сушкой при температуре 80–90 °С, формование осуществляется в автоклаве.

По результатам проведенного сравнительного анализа [31] технологических параметров отверждения ВУП на основе термореактивных полиимидных связующих PMR-типа, несмотря на ряд различий, неизменными остаются: необходимость использования вакуума (для автоклавного формования); высокая конечная температура формования – от 310 до 370 °С; высокое давление – от 1 до 10 МПа, поддерживаемое до окончания процесса формования; длительность процесса формования с последующим постотверждением.

Несмотря на изученность процесса и общие принципы формования полиимидных ВУП на основе связующих PMR-типа, активно ведутся работы по оптимизации технологий их изготовления, начиная с улучшения качества препрегов. Наряду с полиимидными связующими типа PMR-15 в настоящее время используются модифицированные полиимидные композиции, которые могут иметь как иную физическую форму связующих, так и другую технологию изготовления препрега и ВУП на его основе.

Один из недостатков полиимидных препрегов – сравнительно небольшие сроки их хранения. Существенно увеличить срок хранения препрега можно либо за счет замены растворителей или их отсутствия (высококонцентрированные растворы или расплавы) [32], либо за счет использования имидных ТМ-олигомеров в порошкообразной форме (напыление с последующим плавлением). Изготовление ВПКМ на основе модифицированных имидных олигомеров может осуществляться как по препреговой технологии, так и по технологиям RTM (пропитка под давлением) или RI (инфузия). Изготовление препрега на основе ТМ-связующих осуществляется из раствора в высококипящих полярных растворителях (N-метил-2-пирролидон, N,N-диметилацетамид, циклогексанон и т. п.) с последующей сушкой при температуре 120–250 °С. В зависимости от температуры и продолжительности сушки можно получать влажный или полусухой имидный препрег, который частично содержит растворитель, а также сухой препрег, из которого растворитель полностью удален [17, 18]. Использование полиимидных препрегов различной степени сушки позволяет варьировать способы изготовления ВПКМ с учетом габаритных размеров изделия и имеющегося оборудования.

Порошкообразная форма имидных ТМ-олигомеров позволяет изготавливать семипрег (полупрег), который представляет собой наполнитель, объем которого пропитан не полностью, а имеет на своей внешней поверхности слой, богатый смолой. Семипрег получают нагреванием и плавлением при повышенной температуре после нанесения порошка (для этого можно использовать обогреваемый ламинатор, инфракрасный нагреватель, газовую или ультразвуковую горелку и т. п.), за счет чего имидный олигомер прикрепляется к армирующим волокнам, не пропитывая их. Это предотвращает потерю драпируемости, что позволяет формовать изделия сложной формы [33, 34].

Несмотря на то что ТМ и циклизованные имидные олигомеры не содержат канцерогенного 4,4'-метилendiанилина, изготовление ВПКМ по препреговой технологии на их основе нельзя назвать экологически безопасным, так как для приготовления растворов связующих используются полярные и высококипящие растворители, которые достаточно сложно удалить из препрегов, а при дальнейшем отверждении (особенно толстостенных изделий) они могут приводить к образованию пористости. Для решения этих проблем предлагаются альтернативные низкотоксичные препреги, которые содержат олигомер амидной кислоты (ААО или полиамидокислоты) и специальные модифицированные спиртовые растворители или смеси растворителей, состоящие из органических растворителей и спиртов с более низкой температурой кипения 65–135 °С (метанол, этанол, 1-пропанол и др.). Для получения препрегов, содержащих ААО, готовят 30–50%-ный раствор или суспензию в низкокипящих растворителях и пропитывают этим раствором наполнитель. Сушку препрега производят при температуре 60–120 °С с последующей имидизацией на препреге. Из имидизированного препрега формируют пластик при высоких давлении и температуре [35], что позволяет использовать доступное оборудование, например пресс.

Улучшить качество препрега (например, снизить количество летучих компонентов) можно благодаря использованию дополнительных технологических приемов при изготовлении препрега и оптимизации параметров пропитки. Например, в работе [36] описано устройство для пропитки слоистых заготовок на основе тканых наполнителей и полимерных связующих. Предлагаемое устройство особо ценно при работе с полиимидными связующими, так как позволяет вести пропитку и высококонцентрированными растворами, и высоковязкими расплавами с последующим вакуумным удалением остатков растворителя при температуре 80–90 °С, а также проводить имидизацию полиимидных связующих (вакуум 0,6–0,8 бар (0,1 МПа) и температура – до 185 °С) с удалением низкомолекулярных продуктов и получением препрега с сохранением его формы.

В работе [37] описано использование методов микроскопии (сканирующей электронной и атомно-силовой электронной) для оценки связи между составом полиимидной матрицы, параметрами пропитки и качеством пропитки УВ с целью улучшения ее качества. Использование препрегов на основе ТМ-олигомеров или олигомеров амидной кислоты, а также проведение имидизации на стадии изготовления препрега позволяет проводить отверждение не только в автоклаве, но и в прессе или ином оборудовании при создании высокого давления (от 1 до 10 МПа и более), температуре отверждения 320 °С, а в некоторых случаях – до 380 °С.

Стандартное автоклавное формование ВУП на полиимидных связующих РМР-типа также совершенствуется. Так, в патенте [38] предлагается улучшение свойств полиимидных ВПКМ за счет разработки цикла автоклавного отверждения, а в патенте [39] для получения низкопористых ВУП предлагаются система и способ удаления летучих компонентов из слоев препрегов при помощи продувки неконденсирующимися газами (азот, неон, аргон, метан, этан, этилен, пропан, водород, гелий).

В работе [40] представлены разработки точных, надежных и практичных методов определения реологических свойств полиимидного препрега, образования летучих компонентов и последующего их удаления из препрега во время изготовления композита. Представлен новый подход для измерения толщины препрега во время формования в вакуумной мешке. Показано, как взаимосвязаны перечисленные характеристики и то, как эту информацию можно использовать для выбора оптимальной температуры приложения давления для минимизации конечного содержания пустот.

Альтернативой препреговой технологии изготовления ВПКМ являются технологии RTM или RI, характеризующиеся повышенными экологической чистотой и производительностью, обеспечивающими выпуск качественной продукции. Эти методы позволяют исключить необходимость изготовления препрегов и их хранения. В том числе методом RTM также рекомендуется перерабатывать ВУП на основе циклизированных ТМ-полиимидов. Термореактивное полиимидное связующее Neximid[®]R331 (Nexam Chemical AB) предназначено для изготовления ВУП методом RTM. Связующее имеет температуру стеклования не менее 400 °С, а ВУП на его основе – не менее 370 °С [41]. Еще одним примером новейших разработок полиимидных связующих для эффективного изготовления ПКМ методом RTM может служить связующее марки P2SI[®] NRPE (PROOF Research), предназначенное для рабочих температур 288–315 °С и имеющее низкие значения вязкости при высоких температурах переработки [15]. Разработка полиимидных композиций для технологий RTM или RI направлена не только на увеличение термостойкости, но и на снижение температуры переработки и вязкости расплава, а также на увеличение времени сохранения минимальной вязкости при температуре расплава [16, 42, 43].

Одним из направлений исследований в области совершенствования ВПКМ на основе полиимидных связующих является модифицирование как полиимидных связующих, так и наполнителей – в частности, наполнителей из УВ. Помимо разработки новых полиимидных композиций, большой интерес представляет модификация серийно выпускаемых полиимидных связующих для их улучшения или придания им новых свойств.

В работах [44, 45] предлагается состав антиоксидантного полиимидного связующего и ВУП на его основе. Антиоксидантное полиимидное связующее содержит: 10–40 частей известной полиимидной смолы (например, имидизованные связующие РМР-15, РМР-1, РЕТ1-5 и LARC-160), 50–100 частей полиимидной олигомерной смолы, 2–10 частей нанокерамического порошка (например, нанокарбиды бора и кремния, наноборид циркония, наноксид циркония с размером частиц 30–100 нм). После отверждения

пористость композиционного материала составила $\leq 0,5$ %, температура стеклования 486 °С, температура начала деструкции 596 °С. В патенте [46] для обеспечения износостойкости и прочности ВУП предлагается в полимерную композицию, например РЕТІ-330 (Ube Industries Ltd.), при пропитке вводить короткие волокна, что обеспечит 100 % заполняемость тканого объема наполнителя. В работе [47] предлагается модифицировать углеродными нанотрубками и УВ полиимидное связующее. Общая прочность композиционного материала повышается за счет прочности УВ и улучшения взаимодействия с полиимидной смолой, а полиимидная смола упрочняется за счет прочности и ударной вязкости углеродных нанотрубок.

Модифицирование поверхности УВ является одним из способов улучшения качества ВУП на основе полиимидных композиций, в частности – увеличение ударной прочности, трещиностойкости, износостойкости. В патенте [48] предлагается обрабатывать УВ полиаминовой кислотой перед пропиткой модифицированной смолой РМR-15 для увеличения ударной вязкости и прочности при изгибе, а также дополнительно подвергают ВУП радиационной сшивке (источник изотопного излучения кобальт-60, доза 8000 Гр). Для улучшения взаимодействия волокна с полиимидной матрицей можно проводить обработку поверхности УВ низкотемпературной плазмой в среде аргона. При этом наблюдается улучшение смачиваемости волокна, когезионной прочности и характеристик сдвига: прочность при сдвиге после плазменной обработки УВ увеличивается с 89,8 до 113,0 МПа (при 20 °С) и с 76,0 до 84,7 МПа (при 300 °С) [49]. Увеличить ударную вязкость полиимидного ВУП более чем в 2 раза позволяет обработка предварительно подготовленного УВ (отмытого от аппрета и окисленного) раствором силанового агента [50].

Обсуждение и заключения

Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что в настоящее время полиимидные ВУП, благодаря высокой удельной прочности и работоспособности при высоких температурах, являются наиболее перспективными материалами для изготовления деталей, конструкций и изделий с температурой эксплуатации до 350 °С.

Можно выделить несколько основных направлений исследований в области ВУП на основе полиимидных связующих:

- расширение температурного диапазона и повышение эксплуатационных характеристик ВУП благодаря разработке новых полиимидных связующих и модифицированию как наполнителей (УВ), так и известных составов связующих;

- улучшение качества полуфабрикатов (препрегов) за счет замены растворителей или их отсутствия (расплавы), использования имидных олигомеров в порошкообразной форме, а также дополнительных технологических приемов при изготовлении препрега и оптимизации параметров пропитки;

- расширение технологических возможностей изготовления изделий из ВПКМ на основе полиимидных связующих за счет разработки композиций, способных перерабатываться по безавтоклавным и беспрепреговым технологиям (RTM, VaRTM и т. п.); проведения имидизации полиимидного связующего на стадии изготовления препрега; использования различных форм препрегов (влажных, сухих, полусухих, семипрегов).

Следует отметить, что внедрение новых полиимидных связующих и усовершенствование технологий их переработки приведут к повышению экологичности производства полиимидных ВУП за счет:

- замены токсичных опасных компонентов и растворителей в составе связующих на менее вредные и агрессивные;

- использования расплавной или порошкообразной формы полиимидных связующих, минимизирующих выброс растворителей в атмосферу при изготовлении препрега;
- разработки полиимидных связующих для изготовления ВПКМ по беспрепреговым технологиям (RTM, VaRTM и др.).

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2023-058 от 31.08.2023).

Список источников

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
2. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
4. Hergenrother P. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview // High Performance Polymers. 2003. Vol. 15. P. 3–45.
5. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications // Defense Science Journal. 2005. Vol. 55. P. 175–193.
6. High Temperature Composite Resin Market Size And Forecast. URL: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/high-temperature-composite-resin-market/#:~:text=High%20Temperature%20Composite%20Resin%20Market,aerospace%2C%20transportation%2C%20and%20defense%20globally> (дата обращения: 09.12.2023).
7. Xinwei F., Jiafu W., Yiru R. Research on high-temperature resistant resin matrix composites of hypersonic aircraft structure // ICMTAE-2021. Journal of Physics: Conference Series. Ser. 2228012014. 2022. P. 1–6.
8. Global Polyimide Resins Market Study 2016–2032. URL: <https://www.marketresearch.com/Prismant-Consulting-Private-Limited-v4215/Global-Polyimide-Resins-Study-32057574/> (дата обращения: 10.12.2023).
9. Global Polyimide Plastic Market Insights, Forecast to 2028. URL: <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-Polyimide-Plastic-Insights-Forecast-32021561/> (дата обращения: 10.12.2023).
10. Global Polyimide Resin Matrix Composite Laminate SuPly, Demand and Key Producers, 2023–2029. URL: <https://www.marketresearch.com/GlobalInfoResearch-v4117/Global-Polyimide-Resin-Matrix-Composite-35273331/> (дата обращения: 10.12.2023).
11. Global polyimides market. URL: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (дата обращения: 17.11.2019).
12. 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: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
13. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
14. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-Temperature Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Thermoreactive Polyimide Binder // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. Vol. 12. No. 6. P. 1581–1589.

15. PROOF Research Advanced composites division. URL: <https://www.proofresearch.com/advanced-composites-division/> (дата обращения: 17.11.2023).
16. AVIC Composit. URL: <https://www.avic.com/en> (дата обращения: 17.11.2023).
17. Hong W., Yuan L., Ma Y. et al. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High Tg: Structure–Melt Stability Relationship // *Polymers*. 2021. Vol. 13. No. 903. P. 1–9.
18. Zhang H.-Y., Yuan L.-L., Hong W.-J., Yang S.-Y. Improved Melt Processabilities of Thermosetting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications // *Polymers*. 2022. Vol. 14. No. 965. P. 1–16.
19. Имидные олигомеры, лаки, отвержденные продукты из них, препреги и волокнистые композиты с их использованием: пат. JP 7418737B2; заявл. 24.12.19; опублик. 22.01.24.
20. Method for manufacturing a wholly aromatic polyimide resin having improved heat resistance and elongation properties in a high temperature range: пат. EP 2520606B1; appl. 30.12.09; publ. 09.09.15.
21. Gao S.Z., Huang Z.Q., Wang X.L. et al. Research on Properties of 450 °C Resistant Polyimide Composites // *Journal of Physics: Conference Series (ISALT 2022)*. 2023. Vol. 2460. No. 012091. P. 1–8.
22. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides. URL: <https://www.iccm-cen-tral.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
23. Fernberg P., Gong G., Mannberg P., Tsampas S. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 2. No. 2. P. 253–260.
24. 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).
25. 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.
26. Proof research ACD. Data sheet product: P2SI® 900HT. URL: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-CD_data_sheet_900HT_update_10-16-15v2-correct.pdf (дата обращения: 31.08.2023).
27. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.viam.ru> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
28. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
29. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
30. Proof research ACD. Data sheet product: P2 SI® 635LM. URL: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-ACD_data_sheet_635LM_RESIN-Correct.pdf (дата обращения: 31.08.2023).
31. 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> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
32. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Бойчук А.С. Определение гарантийного срока хранения препрега высокотемпературного полиимидного углепластика // *Труды ВИАМ*. 2023. № 10 (128). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.

33. Semipreg, prepreg, resin composite material, and production methods thereof: pat. US 11492446B2; No. 16/498,227; appl. 22.03.2018; publ. 08.11.2022.
34. Uncured laminate, reinforcing fiber composite material, method for producing uncured laminate, and method for producing reinforcing fiber composite material: pat. US 2021/0221113A1; appl. 02.04.2021; publ. 22.07.2021.
35. A novel amide acid oligomer process for molding polyimide composites: pat. WO 2020072639A1; appl. 02.10.19; publ. 09.04.20.
36. Способ пропитки слоистых заготовок на основе тканых наполнителей и эпоксидных, кремнийорганических и полиимидных связующих и устройство для осуществления этого способа: пат. 2743422С1 Рос. Федерация заявл. 27.03.2020; опубл. 18.02.2021.
37. Aleksandrova D., Komarova M., Egorov A. Topology and structure analysis of carbon fiber-reinforced polyimide composites // International Scientific and Practical Conference «Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering» (ERSME-2023). 2023. Vol. 376. No. 01023. P. 1–8.
38. Autoclave cure cycle design process and curing method: pat. WO2010087918A1; appl. 21.12.2009; publ. 05.08.2010.
39. Improved processing of polymer matrix composites: pat. EP 2337672B1; appl. 22.10.2008; publ. 28.02.2018.
40. Magato J., Klosterman D. Development of a methodology for characterizing reaction kinetics, rheology, and in situ compaction of polyimide prepregs during cure // Journal of composite materials. 2019. No. 8. P. 1–9.
41. Products Nexam Chemical AB. URL: <http://www.nexamchemical.com/products/> (дата обращения: 17.11.2023).
42. Low-viscosity high-temperature-resistant thermosetting polyimide resin and preparation method and application thereof: pat. CN 112961347B; appl. 20.02.2021; publ. 12.04.2022.
43. Композиция полиимидной смолы и способ ее изготовления: пат. JP2016216720A; заявл. 22.12.16; опубл. 18.11.20.
44. Antioxidant polyimide prepreg and preparation method thereof: pat. CN 111154260B; appl. 19.01.20; publ. 23.09.22.
45. Yang S.Y. Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. Elsevier, 2018. 498 p.
46. Fiber-reinforced laminated body and method for manufacturing same: pat. EP 3718765A1; appl. 28.11.17; publ. 06.06.19.
47. Liu Y., Li J., Chen X. Interlaminar properties of carbon nanotubes modified carbon fiber fabric reinforced polyimide composites // Journal of Composite Materials. 2023. Vol. 57. No. 7. P. 1277–1288.
48. Method for preparing carbon fiber-polyimide composite material: pat. CN 104629365A; appl. 17.02.15; publ. 01.02.17.
49. Композиционный материал с матрицей полиимидной смолы, армированный углеродным волокном, со сверхпрочными характеристиками межфазного взаимодействия при высокой температуре 300 °С и метод его изготовления: пат. CN 116694075A; заявл. 29.06.23; опубл. 05.09.23.
50. Способ получения полиимидного композиционного материала, армированного модифицированным углеродным волокном: пат. CN 116278224A; заявл. 24.03.23; опубл. 23.06.23.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V. The Role of New Generation Materials in Ensuring the Technological Sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
2. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.

3. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Profession, 2006, 624 p.
4. Hergenrother P. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. *High Performance Polymers*, 2003, vol. 15, pp. 3–45.
5. Mangalgi P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications. *Defense Science Journal*, 2005, vol. 55, pp. 175–193.
6. *High Temperature Composite Resin Market Size and Forecast*. Available at: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/high-temperature-composite-resin-market/#:~:text=High%20Temperature%20Composite%20Resin%20Market,aerospace%2C%20transportation%2C%20and%20defense%20globally> (accessed: December 09, 2023).
7. Xinwei F., Jiafu W., Yiru R. Research on high-temperature resistant resin matrix composites of hypersonic aircraft structure. *ICMTAE-2021. Journal of Physics: Conference Series. Ser.* 2228012014, 2022, pp. 1–6.
8. *Global Polyimide Resins Market Study 2016–2032*. Available at: <https://www.marketresearch.com/Prismant-Consulting-Private-Limited-v4215/Global-Polyimide-Resins-Study-32057574/> (accessed: December 10, 2023).
9. *Global Polyimide Plastic Market Insights, Forecast to 2028*. Available at: <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-Polyimide-Plastic-Insights-Forecast-32021561/> (accessed: December 10, 2023).
10. *Global Polyimide Resin Matrix Composite Laminate SuPly, Demand and Key Producers, 2023–2029*. Available at: <https://www.marketresearch.com/GlobalInfoResearch-v4117/Global-Polyimide-Resin-Matrix-Composite-35273331/> (accessed: December 10, 2023).
11. *Global polyimides market*. Available at: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (accessed: November 17, 2019).
12. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmediyeva 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: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
13. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmediyeva 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: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
14. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-Temperature Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Thermoreactive Polyimide Binder. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, vol. 12, no. 6, pp. 1581–1589.
15. *PROOF Research Advanced composites division*. Available at: <https://www.proofresearch.com/advanced-composites-division/> (accessed: November 17, 2023).
16. *AVIC Composit*. Available at: <https://www.avic.com/en> (accessed: November 17, 2023).
17. Hong W., Yuan L., Ma Y. et al. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High Tg: Structure–Melt Stability Relationship. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 903, pp. 1–9.
18. Zhang H.-Y., Yuan L.-L., Hong W.-J., Yang S.-Y. Improved Melt Processabilities of Thermosetting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 965, pp. 1–16.
19. *Imide oligomers, varnishes, otverzhdenny products from them, prepregs and fibrous composites with their use*: pat. JP 7418737B2; appl. 24.12.19; publ. 22.01.24.
20. *Method for manufacturing a wholly aromatic polyimide resin having improved heat resistance and elongation properties in a high temperature range*: pat. EP 2520606B1; appl. 30.12.09; publ. 09.09.15.
21. Gao S.Z., Huang Z.Q., Wang X.L. et al. Research on Properties of 450 °C Resistant Polyimide Composites. *Journal of Physics: Conference Series (ISALT 2022)*, 2023, vol. 2460, no. 012091, pp. 1–8.

22. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. *High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides*. Available at: <https://www.iccm-cen-tral.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (accessed: December 04, 2023).
23. Fernberg P., Gong G., Mannberg P., Tsampas S. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 2, no. 2, pp. 253–260.
24. 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. Available at: https://www.academia.edu/5559484/Development_of_a_Cure_Postcure_Cycle_for_PETI-330_Laminates_Fabricated_by_Resin_Transfer_Molding (accessed: December 04, 2021).
25. 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.
26. Proof research ACD. Data sheet product: P2SI® 900HT. Available at: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-CD_data_sheet_900HT_update_10-16-15v2-correct.pdf (accessed: August 31, 2023).
27. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
28. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
29. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
30. Proof research ACD. Data sheet product: P2 SI® 635LM. Available at: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-ACD_data_sheet_635LM_RESIN-Correct.pdf (accessed: August 31, 2023).
31. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva 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> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
32. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Boychuk A.S. Determination of the guaranteed shelf life of high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic prepreg. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.
33. *Semipreg, prepreg, resine composite material, and production methods thereof*: pat. US 11492446B2; appl. 22.03.2018; publ. 08.11.2022.
34. *Uncured laminate, reinforcing fiber composite material, method for producing uncured laminate, and method for producing reinforcing fiber composite material*: pat. US 2021/0221113A1; appl. 02.04.2021; publ. 22.07.2021.
35. *A novel amide acid oligomer process for molding polyimide composites*: pat. WO 2020072639A1; appl. 02.10.19; publ. 09.04.20.
36. *Method for impregnating layered blanks based on woven fillers and epoxy, organosilicon and polyimide binders and a device for implementing this method*: pat. 2743422C1 Rus. Federation; appl. 27.03.20; publ. 18.02.21.
37. Aleksandrova D., Komarova M., Egorov A. Topology and structure analysis of carbon fiber-reinforced polyimide composites. *International Scientific and Practical Conference «Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering» (ERSME-2023)*, 2023, vol. 376, no. 01023, pp. 1–8.

38. *Autoclave cure cycle design process and curing method*: pat. WO2010087918A1; appl. 21.12.09; publ. 05.08.10.
39. *Improved processing of polymer matrix composites*: pat. EP 2337672B1; appl. 22.10.08; publ. 28.02.18.
40. Magato J., Klosterman D. Development of a methodology for characterizing reaction kinetics, rheology, and in situ compaction of polyimide prepregs during cure. *Journal of composite materials*, 2019, no. 8, pp. 1–9.
41. *Products Nexam Chemical AB*. Available at: <http://www.nexamchemical.com/products/> (accessed: November 17, 2023).
42. *Low-viscosity high-temperature-resistant thermosetting polyimide resin and preparation method and application thereof*: pat. CN 112961347B; appl. 20.02.21; publ. 12.04.22.
43. *Polyimide resin composition and method for producing the same*: pat. JP2016216720A; appl. 22.12.16; publ. 18.11.20.
44. *Antioxidant polyimide prepreg and preparation method thereof*: pat. CN 111154260B; appl. 19.01.20; publ. 23.09.22.
45. Yang S.Y. *Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications*. Elsevier, 2018, 498 p.
46. *Fiber-reinforced laminated body and method for manufacturing same*: pat. EP 3718765A1; appl. 28.11.17; publ. 06.06.19.
47. Liu Y., Li J., Chen X. Interlaminar properties of carbon nanotubes modified carbon fiber fabric reinforced polyimide composites. *Journal of Composite Materials*, 2023, vol. 57, no. 7, pp. 1277–1288.
48. *Method for preparing carbon fiber-polyimide composite material*: pat. CN 104629365A; appl. 17.02.15; publ. 01.02.17.
49. *Composite material with a polyimide resin matrix, reinforced with carbon fiber, with super-strong characteristics of interfacial interaction at a high temperature of 300 °C and a method for producing it*: pat. CN 116694075A; appl. 29.06.23; publ. 05.09.23.
50. *Method for producing a polyimide composite material reinforced with modified carbon fiber*: pat. CN 116278224A; appl. 24.03.23; publ. 23.06.23.

Информация об авторах

Валуева Мария Игоревна, старший научный сотрудник, 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

Сидорина Александра Игоревна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Славин Андрей Вячеславович, начальник научно-исследовательского отделения, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Mariya I. Valueva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Alexandra I. Sidorina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey V. Slavin, Head of Scientific-Research Bureau, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.09.2024.
The article was submitted 28.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 02.09.2024.