

**Аннотация проекта, выполняемого
в рамках ФЦП**

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: № 14.607.21.0204 от 29 ноября 2018 г.

Номер соглашения электронного бюджета: №075-02-2019-258

Уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60718X0204

Тема: Разработка опытно-промышленной технологии производства полимерных связующих с повышенной термоокислительной стабильностью для полимерных и углерод-углеродных композиционных материалов, эксплуатируемых при температурах выше 350°C.

Руководитель проекта: старший научный сотрудник, к.х.н. Булгаков Борис Анатольевич

Проект направлен на разработку опытно-промышленной технологии и создание пилотного производства новых конкурентоспособных на мировом уровне полимерных связующих с повышенной термоокислительной стабильностью и технологичностью для полимерных и углерод-углеродных композиционных материалов, позволяющих эксплуатировать композитные изделия продолжительное время при температурах выше 350°C. Выполнение проекта будет способствовать созданию научного и технологического задела для перехода предприятий авиакосмической и двигателестроительной отраслей на новые полимерные композиционные материалы с экстремально высокими температурами эксплуатации.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на сегодняшний день вытесняют традиционные металлы и сплавы из различных отраслей промышленности, а аэрокосмическая отрасль является своеобразным плацдармом для демонстрации возможностей и разработки новых технологий конструкционных ПКМ. Современный широкофюзеляжный лайнер Boeing 787 Dreamliner более чем на 50% по массе создан из ПКМ, а в случае военных самолетов их доля в конструкции планера может превышать 80% (Eurofighter Typhoon). Успех полимерных композитов кроется в низкой плотности этих материалов, высокой удельной прочности, возможности формовать крупногабаритные изделия сложной формы, снижая число деталей при сборке в 10-20 раз. Кроме того, ПКМ, в отличие от металлов, не подвержены усталости и коррозии, за счет чего надежнее в эксплуатации. Тем не менее, современные конструкционные ПКМ применяются при температурах не выше 250 °С, тогда как существует запрос на внедрение композитов в элементах двигателей, обшивки сверхзвуковых самолётов, тепловых щитов космических аппаратов и других изделиях.

В качестве полимерных матриц для длительного использования при 280°C в большинстве случаев применяются полиимиды с температурой стеклования выше 300°C, которые, однако, характеризуются рядом технологических проблем при переработке, в частности, выделением летучих веществ при отверждении. Для обеспечения температуры эксплуатации до 375°C, которые могут достигаться в камерах компрессора реактивных двигателей и в сверхзвуковых летательных аппаратах, актуально создание полимерных материалов способных выдерживать указанные условия и при этом обладающих хорошей технологичностью. Таким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе соединений из класса фталонитрилов. Полимеры, полученные из бис-фталонитрилов являются наиболее термостойкими среди всех известных полимеров и имеют температуры

стеклования выше 400 °С. Долгое время внедрению бис-фталонитрилов мешал узкий технологический интервал, обусловленный близостью температур плавления мономеров (> 170 °С) к температуре начала быстрой полимеризации (~220 °С). Такие свойства связующих существенно ограничивают размеры и способы получения изделий из них. По результатам ранее проведенных исследований были найдены решения по модификации структуры мономеров из класса фталонитрилов с целью решения проблемы их высокой температуры стеклования и низкой технологичности при переработке. Проведенные работы позволили получить мономеры с температурой стеклования до -1 °С, что более чем на 170° ниже температуры плавления классических фталонитрилов (170-185 °С) и является наиболее низким значением для фталонитрилов, описанных в литературе. Был отработан лабораторный способ получения связующих и получены опытные образцы ПКМ на их основе. ПКМ сохраняли не менее 80% механических свойств при 300°С при различных нагрузках: межслоевой сдвиг, сдвиг в плоскости, растяжение, сжатие. Кроме того, в ходе предварительных исследований были выявлены перспективы применения связующих в качестве коксующейся матрицы для получения УКМ как альтернатива керамике для высокотемпературных электроизоляционных материалов, а также в качестве основы для термостойких мастер-модельных плит и конструкционных пен.

Наряду с разработками в области высокотемпературных ПКМ на основе теплостойких полимерных матриц, перспективным является направление создания углерод-углеродных композиционных материалов (УКМ), где матрица представляет собой графитоподобный материал. УКМ способны выдерживать экстремально высокие температуры до 1600°С (кратковременно до 2700°С), благодаря чему находят применение в качестве деталей скоростных самолетов, подвергающихся максимальным аэродинамическим нагрузкам, теплонагруженных деталей планера воздушно-космических и гиперзвуковых самолетов, газотурбинных двигатели, тормозов самолетов, носовых обтекателей ракет, деталей сопловых блоков ракетных двигателей и др. Уникальные свойства УКМ - высокая температуростойкость в сочетании с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, низким коэффициентом температурного расширения, стойкостью к тепловому удару в сочетании с практически неограниченной вариативностью свойств за счет применения различных наполнителей обуславливает перспективность и широчайшее применение этих материалов в самых различных сферах. При этом сдерживающим фактором в распространении и применении УКМ является высокая стоимость их производства. Одним из способов изготовления УКМ является карбонизация предварительно изготовленного ПКМ при температурах выше 1000°С. Применяемые в качестве исходных матриц термореактопласты (фенольные, имидные смолы и т.д.) при карбонизации дают углеродный остаток не более 60%, что требует для достижения высокой плотности проведения карбонизации в несколько циклов, каждый из которых сопровождается дополнительной пропиткой. Необходимость проведения многократной карбонизации значительно увеличивает сроки и трудоемкость изготовления УКМ. Применение инфузионных фталонитрильных связующих в качестве исходных матриц для получения УКМ может существенно сократить сроки их изготовления (в некоторых случаях более чем в 10 раз) благодаря высокому углеродному остатку до 75-80%, возможности проведения пропитки при невысокой температуре благодаря низкой вязкости и исключению стадии изготовления препрегов для формования ПКМ.

В ходе выполнения проекта осуществлено постепенное масштабирование процесса получения фталонитрильных связующих от лабораторной методики к опытно-

промышленной технологии. Постепенное масштабирование процесса необходимо для оценки возможности масштабирования и получения продукта требуемого качества, проверки сырья и определения основных типов оборудования, и позволяет моделировать промышленные условия в минимальных масштабах и корректировать технологию при значительной экономии материальных ресурсов.

В результате выполнения проекта разработана опытно-промышленная технология получения высокотемпературных фталонитрильных связующих и подготовлены исходные данные для проектирования промышленного производства. Отработана технология получения препрегов на основе фталонитрильных связующих и изготовления из них ПКМ автоклавным и безавтоклавными методами, а также отработано новое направление использования фталонитрильных связующих в качестве матрицы для углерод-углеродных материалов (УКМ) с разработкой эффективной технологии их получения по усовершенствованной менее энерго- и трудоемкой схеме. Разработаны высокотермостойкие защитные покрытия, обеспечивающие эффективную защиту изделий и конструкций из ПКМ в условиях эксплуатации при температурах выше 300°C, и отработаны способы и условия их нанесения.

Масштабирование лабораторных методик и разработка укрупненной технологии получения связующих потребовало применения принципиально других подходов и новых технических приемов для получения продуктов требуемого качества, в том числе к процессам выделения и очистки веществ, рекуперации растворителей. В результате проведенных работ впервые была создана технология получения фталонитрильных связующих, включая синтез исходных мономеров, подтверждающая возможность масштабирования процесса и их промышленного получения. Уникальные свойства получаемых по разработанной технологии фталонитрильных связующих обеспечили возможность получения комплекса высокотемпературных материалов по более эффективным технологиям: изготовление препрегов по расплавной технологии взамен традиционной растворной технологии с низкой технологичностью и экологичностью, изготовление ПКМ по инфузионной безавтоклавной технологии и изготовление УКМ по технологии с сокращением производственных циклов карбонизации с существенно улучшенными технико-экономическими показателями.

Результаты работ характеризуются высокой научной и технической новизной, вследствие отсутствия на данном момент в мире промышленного производства фталонитрильных связующих. Создание технологии синтеза фталонитрильных смол и получения связующих на их основе полностью отвечает стратегии перехода к несырьевой экономике и созданию передовых материалов с высоким экспортным потенциалом.