

УДК 547.874+62-03+62-1/-9

Е.В. Долгова¹, К.С. Лаврова¹

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ (обзор)

Часть 1. Авиационная и космическая техника

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60

Рассмотрены основные направления применения материалов на основе смол циановых эфиров в различных отраслях техники с указанием примеров внедрения в современные приборы и конструкции. Данная статья является первой частью работы и освещает использование циановых эфиров при разработке материалов для авиационной и космической техники. Представлены наиболее значимые свойства полициануратов касательно направлений их применения, приведена информация о разработке новых полимерных композиционных материалов на основе циановых эфиров для узлов и агрегатов летательных аппаратов.

Ключевые слова: циановые эфиры, политриазины, полицианураты, термостойкие полимеры, полимерные композиционные материалы, радиопрозрачность, радиационная устойчивость, размеростабильность, космическая техника, авиация.

E.V. Dolgova¹, K.S. Lavrova¹

APPLICATION OF CYANATE ESTER MATERIALS (review)

Part 1. Aviation and space structures

The review concerns the major application of materials based on cyanate ester resins in various branches of technology, indicating examples of implementation in modern devices. This article being the first part of the review highlights the cyanate esters implementation in the development of materials for aviation and space technology. The paper presents the most significant properties of polycyanurates in relation to their application. Information about the development of new cyanate ester resin-based composite materials for aircrafts and space shuttles is provided.

Keywords: cyanate ester, polytriazine, polycyanurates, thermosets, polymer matrix composite, radiotransparency, radiation resistance, dimensional stability, space technology, aviation.

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

Введение

Смолы на основе циановых эфиров (ЦЭ) являются важным классом термореактивных композиций, интерес к которым объясняется широкими возможностями создания на их основе полимерных матриц для современных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Последние, в свою очередь, особенно актуальны в конструкциях и изделиях для аэрокосмической техники и микроэлектроники [1–4].

Мономерные ЦЭ представляют собой низкомолекулярные соединения, содержащие в своей структуре функциональные группы $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, которые в процессе тримеризации образуют сильно разветвленную гетероциклическую полимерную сеть

(политриазин, полицианурат), основой которой являются ароматические гетероциклические триазиновые кольца (рис. 1). Причем данная реакция может протекать как в присутствии катализатора, так и в его отсутствие под действием температуры [5]. Основные аспекты химии и технологии ЦЭ, безусловно, изучены и систематизированы ранее в ряде публикаций [4–7]. В современных изданиях по обзору термореактивных смол и материалов на их основе ЦЭ обязательно посвящается один из разделов [1, 8–10].

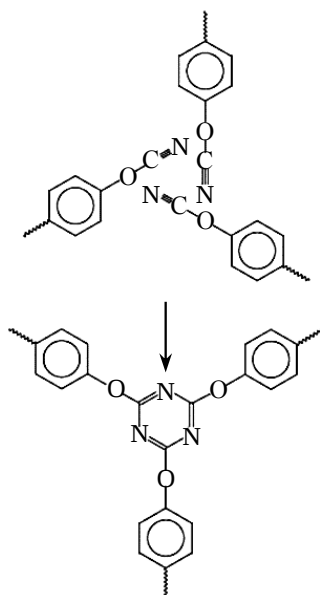


Рис. 1. Циклотримеризация циановых эфиров [9]

Материалы на основе смол ЦЭ обладают уникальным комплексом свойств [5], к которым можно отнести высокую теплостойкость (температура стеклования – от 200 до 400 °С), низкие диэлектрические потери и коэффициент рассеяния, радиопрозрачность, размеростабильность, низкие влагопоглощение и газовыделение, стойкость к ионизирующему излучению, хорошую адгезию к металлам и другим поверхностям, а также относительно высокие прочность и вязкость разрушения. Из-за высокого содержания ароматических колец в полимерной структуре политриазины обладают хорошей огнестойкостью и довольно незначительным дымовыделением при горении. В табл. 1 представлены свойства политриазиновых полимерных матриц в сравнении с некоторыми другими термореактивными полимерами [4, 6, 11, 12].

Помимо прочего, ЦЭ отличаются низкой токсичностью и технологичностью переработки. Последнее обусловлено невысокими температурами плавления мономеров, возможностью получать на их основе форполимеры (олигоцианураты) с различной степенью олигомеризации и, как следствие, различной вязкостью, хорошей адгезией к наполнителям, а также отсутствием выделения летучих веществ при отверждении. Они хорошо совместимы с рядом термореактивных смол, в частности с фенольными и эпоксидными смолами, бисмалеинимидами (БМИ) и бензоксазинами, поэтому могут использоваться для их модификации [1, 9]. При этом в качестве матриц композиционных материалов политриазины по многим характеристикам более предпочтительны, чем эпоксидные и фенольные полимеры, а относительно технологичности смол, термостойкости и диэлектрических характеристик полимеры на основе ЦЭ превосходят бисмалеинимиды и бензоксазины.

Таблица 1

Свойства полимерных матриц [4, 6, 11, 12]

Свойства	Значения свойств для полимеров					
	эпоксидных смол	фенольных смол	эластифицированных БМИ	циановых эфиров	фенол-триазиновых смол	полибенз-оксазинов
Плотность, г/см ³	1,2–1,25	1,24–1,32	1,2–1,3	1,1–1,35	1,25	1,19
Максимальная рабочая температура, °С	180	200	~200	150–200	300	130–280
Предел прочности при растяжении, МПа	90–120	24–45	50–90	70–130	42	100–125
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,1–3,8	3–5	3,5–4,5	3,1–3,4	4,1	3,8–4,5
Относительное удлинение, %	3–4,3	0,3	3	2–4	2	2,3–2,9
Диэлектрическая постоянная (при частоте $f = 1$ МГц)	3,8–4,5	4–1	3,4–3,7	2,7–3,0	3,1	3–3,5
Температура отверждения, °С	(20±3)–180	150–190	220–300	180–250	177–316	160–220
Усадка при отверждении, %	>3	0,002	0,007	~3	~3	~0
Температура начала деструкции, °С (ТГА)	260–340	300–360	360–400	400–420	410–450	380–400
Температура стеклования, °С	150–220	170	230–380	250–290	300–400	170–340
$G_{1с}$, Дж/м ²	54–230	760	160–250	До 786*	120	70–300
$K_{1с}$, МПа√м	0,6	1,01	0,85	0,3–1,45	0,2–0,3	0,6–1,1

*Для полимерных матриц, модифицированных термопластами.

С учетом перечисленных преимуществ разработка материалов на основе ЦЭ является актуальным и перспективным направлением. Особенно интенсивно исследования ведутся для аэрокосмической отрасли и электроники. Полимерные композиционные материалы на основе смол ЦЭ широко применяются в качестве конструкционных композитов в самолетах, спутниках и космических кораблях – в узлах и агрегатах, работающих при низких (менее –100 °С) и высоких (более 170 °С) температурах, в условиях термоциклирования, механического износа и при воздействии ионизирующего излучения. Благодаря высокому уровню термомеханических и диэлектрических свойств политриазины являются перспективными для применения в электронике при изготовлении высокоскоростных печатных плат – в качестве альтернативы используемым в настоящее время эпоксидным смолам и керамике.

Исследования в области синтеза и реакций взаимодействия ЦЭ в СССР проводились с конца 1960-х гг. [13, 14] и выполняются по настоящее время. В научно-технической литературе присутствуют как обзорные публикации [15–17], так и сообщения о создании новых материалов [18–24], что свидетельствует об актуальности выполняемых исследований. В настоящее время в РФ наблюдается тенденция увеличения применения ПКМ в различных изделиях техники [25–30], в связи с этим следует ожидать увеличения потребления смол ЦЭ и ПКМ на их основе. Однако по сравнению с зарубежными рынками сбыта потребление ЦЭ в России носит ограниченный характер. Данная статья является первой частью обзора, посвященного описанию основных направлений применения материалов на основе смол ЦЭ с целью расширения перспектив их внедрения в изделия российской техники. В статье собрана информация о материалах на основе ЦЭ, применяемых в современных конструкциях авиационной и космической техники.

Основные области применения циановых эфиров и материалов на их основе

Согласно обзорам мирового рынка производства и потребления смол ЦЭ [31, 32], прогнозируется рост потребления ЦЭ высокими темпами – до 6,3 % к 2023 г. Это

объясняется активным развитием прежде всего аэрокосмической и оборонных отраслей [31], а также совершенствованием материалов для электроники и автомобилестроения [32], т. е. областей техники, в которых применение ЦЭ актуально благодаря их известным преимуществам.

В результате стремления к снижению весовых характеристик изделий, приводящему к увеличению применения ПКМ в конструкциях, а также благодаря высокой теплостойкости ЦЭ, они получают все более широкое распространение в производстве композитных деталей для самолетов и космических кораблей. Развитие авиационных программ COMAC C919 (Китай) и Mitsubishi Space Jet (Япония), разработки новых материалов для основных фирм-производителей самолетов, таких как Boeing и Airbus, и растущий спрос на военные самолеты – вот некоторые факторы, определяющие мировой спрос на композиты и, в частности, на ЦЭ. Ожидается, что в течение прогнозируемого периода основными потребителями смол на основе ЦЭ останутся аэрокосмическая и оборонная отрасли [31, 32].

Крупнейшим рынком смол ЦЭ в настоящее время считается Северная Америка [31]. Этот регион является мировым лидером в аэрокосмической и оборонной промышленности, что обусловлено присутствием многочисленных крупных и мелких производителей оригинального оборудования, поставщиков ЦЭ, дистрибьюторов и поставщиков сырья для их изготовления. Так, США являются лидерами на рынке смол ЦЭ не только в Северной Америке, но и во всем мире. Следует также упомянуть Азиатско-Тихоокеанский регион с относительно небольшим рынком, но, по оценкам специалистов, самым быстрорастущим в течение указанного периода времени, в основном благодаря развитию промышленности Китая и Японии, где сосредоточен большой объем производства ПКМ [31, 32].

Основными производителями смол и других продуктов на основе ЦЭ являются компании Lonza Group, Huntsman Corporation, Henkel AG & Company, Cytec Solvay Group, Hexcel Corporation и TenCate Advanced Composites [31, 32]. Еще в 2007 г., презентуя ЦЭ под торговой маркой Primaset® на International AC Fire & Cabin Safety Conference, компания Lonza сообщала об их внедрении при изготовлении высокопроизводительных печатных плат, высокотемпературных компонентов электроники для самолетов Boeing 737/777, воздуховодов самолетов Airbus 340/380, носовых обтекателей военных истребителей F-35, F-18 и F-22, спутников, материалов для гоночных автомобилей Формулы-1, глушителей для мотоциклов, материалов для ракетной аппаратуры с лазерным наведением [33]. При этом в качестве новых направлений применения предполагалось использование ЦЭ в качестве материалов интерьера самолетов благодаря их высокой огнестойкости и незначительному дымовыделению.

В настоящее время основными областями потребления материалов на основе ЦЭ являются аэрокосмическая отрасль, электроника и транспорт, где они находят применение в качестве матриц для ПКМ, покрытий, клеев и инкапсулирующих смол [1]. При этом, несмотря на благоприятное сочетание свойств материалов на основе ЦЭ, их применение ограничивается относительно высокой стоимостью. Целевыми секторами потребления ЦЭ остаются изделия техники, к которым предъявляются высокие требования по сохранению заданного уровня уникальных свойств и характеристик, где стоимость имеет второстепенное значение.

В табл. 2 представлены основные области применения ЦЭ с учетом предъявляемых требований к материалам и изделиям [4].

Таблица 2

Основные области применения материалов на основе циановых эфиров

Изделия	Требования к материалу	Основные свойства материалов на основе циановых эфиров
Высокоскоростные многослойные печатные платы	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,6	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,1
	Коэффициент рассеяния 10^{-4} – 10^{-3}	Коэффициент рассеяния 10^{-4} – 10^{-3}
	Постоянный импеданс	$\Delta \leq 5\%$
	Температура стеклования 180–260 °С	Температура стеклования 180–290 °С
Гибкие печатные платы	Адгезия к арамидным пленкам	Высокие значения прочности при отслаивании
	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,6	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,1
	Коэффициент рассеяния 10^{-4} – 10^{-3}	Коэффициент рассеяния 10^{-4} – 10^{-3}
	Температура стеклования 180–260 °С	Температура стеклования 180–290 °С
Многокристаллические модули	Толщина слоя ≤ 100 нм	Толщина слоя 25–75 нм
	Длина соединительной линии ≤ 100 нм	Длина соединительной линии 50–70 нм
	Фотоопределяемый	Адаптируемый
	Пригодный к наполнению металлами	Аддитивный или субтрактивный процессы
	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,6	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,1
	Коэффициент рассеяния 10^{-3} – 10^{-2}	Коэффициент рассеяния 10^{-4} – 10^{-2}
	Постоянный импеданс	$\Delta \leq 5\%$
	Температура стеклования 180–260 °С	Температура стеклования 180–290 °С
Клеи для монтажа кристаллов	Содержание наполнителя 60–80 % (по массе)	Низкая вязкость, удобная для введения наполнителя
	Хорошая адгезия	Хорошая адгезия к Ag, Si, Al, Cu
Композиты для самолетов	Устойчивость к разрушению	Прочность при сжатии после удара 240–320 МПа
	Стабильные термовлажностные характеристики	Стабильность термовлажностных характеристик до 177 °С
	Способы переработки в ПКМ, аналогичные способу переработки эпоксидных смол	Широкий перечень способов переработки в ПКМ
Обтекатели	Коэффициент рассеяния $<10^{-2}$	Коэффициент рассеяния $(1-8) \cdot 10^{-3}$
	Диэлектрическая постоянная $<3,5$	Диэлектрическая постоянная 2,5–3,0
	Устойчивость к разрушению	Прочность при сжатии после удара 240–320 МПа
	Температура стеклования 120–250 °С	Температура стеклования 120–290 °С
Спутники связи	Низкая газопроницаемость	Газопроницаемость меньше, чем у эпоксидных и бисмалеинимидных связующих
	Низкая усадка	Низкая усадка при отверждении при температурах 120–177 °С
	Радиационная устойчивость	Устойчивость к дозе облучения 10^9 рад
	Стойкость к микротрещинам	Стойкость к термоциклированию
Фотоника	Оптическая проводимость	Низкие потери проводимости
	Высокое значение коэффициента распределения Пирсона χ^2	Стабильное χ^2 при 85 °С
Биомедицина	Биологическая совместимость	Хорошая совместимость
	Износостойкость	Износостойкость больше, чем у металлов

Авиация

Типичной областью применения ЦЭ за рубежом является изготовление материалов для элементов конструкций гражданской и военной авиации [1, 4, 6]. Благодаря высокой тепло- и термостойкости, а также высоким значениям предела прочности при сжатии после удара, политриазиновые ПКМ востребованы в конструкциях воздуховодов [33, 34] и систем охлаждения [35] самолетов, а RTM-связующие – для элементов крыла [4, 36] и т. д. Благодаря высокой термической стабильности, огнестойкости и низкому дымовыделению ЦЭ предлагаются в качестве материалов интерьера летательных аппаратов [33, 34]. Низкие значения диэлектрической проницаемости, коэффициента рассеяния, влагопоглощения и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) определили применение политриазиновых ПКМ при изготовлении

головных обтекателей и антенн [33, 34, 36–39]. Помимо этого, хорошие диэлектрические свойства политриaziнов обуславливают их применение при изготовлении гибких печатных плат и прочих компонентов электроники для летательных аппаратов, в том числе эксплуатируемых вблизи двигателей самолетов, где они могут подвергаться воздействию температур до 235 °C [1, 37]. Циановые эфиры используются в составе конструкционных клеев благодаря хорошей адгезии к стеклянным и углеродным наполнителям, металлам и различным поверхностям [1, 22, 23, 37]. Обладая радиопрозрачностью, низким влагопоглощением и высокой термостойкостью, материалы, содержащие ЦЭ, находят широкое применение в качестве заполнителей в многослойных конструкциях аэрокосмической техники. На основе ЦЭ изготавливают синтактики, наполненные полимерными или полыми стеклянными микросферами [21, 24], а также синтактные пены [40, 41].

Известно [34, 42, 43], что политриaziновые ПКМ обладают высокой огнестойкостью, низким дымовыделением, при этом благодаря их высокой тепло- и термостойкости они могут использоваться в конструкциях, подвергающихся воздействию высоких температур. Слоистые материалы, изготовленные из олигоциануратных препрегов, демонстрируют очень низкую газопроницаемость и не содержат летучих веществ, что способствует малой пористости ПКМ. Это, с учетом их пожаробезопасности и термостойкости, делает их подходящими для использования в конструкциях воздухопроводов в аэрокосмической отрасли. Компания Lonza, разработавшая линейку мономерных ЦЭ и продуктов на их основе под торговой маркой Primaset[®], сообщала о применении данных смол при изготовлении конструкций воздухопроводов гражданских самолетов. В частности, заявлено, что более 60 % воздухопроводов для самолетов Airbus 340/380 изготавливается из политриaziновых материалов [33]. Технология получения связующих и препрегов для воздухопроводов из продуктов Primaset[®] успешно реализована фирмой Gurit [33, 34].

Информационная служба общественных исследований и разработок CORDIS, публикующая результаты проектов, финансируемых рамочными программами Европейского Союза по исследованиям и инновациям, на своем сайте разместила информацию о проекте HITEMCOMFIL «Производство высокотемпературных композитных деталей для системы охлаждения методом намотки нитей», который был завершен в 2015 г. [35]. В рамках проекта разработана технология создания методом намотки элементов конструкции ротора системы охлаждения самолета с целью замены металлических сплавов в конструкции втулки (части узла ротора) на политриaziновый углекомпозит. Втулка является частью конструкции, состоящей из нескольких деталей, изготовленных из различных материалов, включая стальной сердечник и магниты. Низкие значения ТКЛР политриaziнов ограничивают расширение втулки и таким образом помогают фиксировать магниты в определенном положении, обеспечивая постоянный зазор между ними и, как следствие, более высокую эффективность работы узла ротора. Полученные изделия выдерживают перепады температур от 0 до 240 °C и механическую нагрузку, вызванную высокоскоростным вращением вала ротора. Замена существующих металлических конструкций деталями из армированного непрерывным волокном полимера позволила снизить массу и повысить скорость вращения при повышенных температурах. В ходе выполнения проекта также отмечена перспектива получения из политриaziновых ПКМ методом намотки сосудов, работающих под давлением, напорных трубопроводов, маховиков и кожухов двигателей, что позволит расширять ассортимент продуктов на основе ЦЭ, внедряя композитные детали в другие отрасли, помимо аэрокосмической.

Радиолокационное оборудование самолетов размещается в головных обтекателях, которые изготавливаются из радиопрозрачных материалов, т. е. диэлектриков, существенно не изменяющих амплитуду и фазу проходящих сквозь них электромагнитных волн радиочастотного диапазона. При этом данные материалы должны обеспечивать заданную прочность и устойчивость конструкций в условиях воздействия аэродинамических нагрузок при полете и импульсных перегрузок при взлете и посадке самолета, эрозионную стойкость под воздействием ударов капель дождя, града или снега при полетах через полосу осадков, стойкость к тепловой эрозии, обеспечение заданных радиотехнических характеристик в рабочих секторах углов падения и диапазонов длин волн. Полимерные композиционные материалы, применяемые в прозрачных для микроволн конструкциях, таких как обтекатели, характеризуются низкими значениями диэлектрической проницаемости и коэффициента рассеяния для повышения скорости распространения и уменьшения потерь мощности сигнала. Кроме того, сорбция влаги такими материалами также должна быть минимальной, поскольку наличие влаги в ПКМ увеличивает значения диэлектрической постоянной и коэффициента рассеяния [6]. Стабильность размеров ПКМ в данном случае также оказывает существенное влияние, поэтому к материалам предъявляются требования по низким значениям ТКЛР и ПКМ на основе ЦЭ соответствуют указанным требованиям. Обычно в качестве наполнителя для препрегов используются кварцевые волокна. Фирма Toray Advanced Composites – ведущий мировой поставщик конструкционных материалов для обтекателей, предлагает препреги на основе ЦЭ, эпоксидной смолы и кварцевого волокна [37]. Причем для достижения наилучших радиотехнических характеристик обтекателей рекомендуется использование олигоциануратного препрега, а при не столь высоких требованиях к характеристикам предлагаются препреги на основе смеси эпоксидных смол и ЦЭ, либо эпоксидные препреги. Примером создания радиопрозрачных материалов на основе ЦЭ также может служить применение связующих марок CYCOM 5245C и CYCOM 5575-2 (Cytac) при изготовлении обтекателя и материалов крыла истребителя фирмы Dassault Rafale [36].

Клеи, содержащие в составе ЦЭ, обладают хорошей адгезией к широкому ряду авиационных сплавов, проводящих металлов и поверхности армирующих наполнителей [4, 6] и, соответственно, высокой прочностью при сдвиге и отрыве [44–46]. Клеи на основе ЦЭ применяются в качестве конструкционных при изготовлении сотовых трехслойных панелей и для совмещения металлических и композитных деталей летательных аппаратов в аэрокосмической отрасли. Например, в работе [46] описывается пленочный эпоксидный клей, модифицированный ЦЭ. Данный клей, обладающий высокой теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, предлагается для склеивания трехслойной сотовой структуры и металла – материалов для головных обтекателей самолетов. Однако наибольшее распространение клеи на основе ЦЭ получили в электронике в качестве клеев для монтажа кристаллов [1, 4, 6].

Трехслойные композиты широко используются в судостроении, аэрокосмической и других отраслях благодаря сочетанию высокой прочности и низкой плотности. Трехслойные панели состоят из стекло- или углепластиков на основе смол ЦЭ и слоя сот с полициануратным сотовым наполнителем между ними. В качестве наполнителя могут применяться как смола, наполненная стеклянными [21, 24, 38, 47] или полимерными микросферами, так и вспененный ЦЭ [40, 41]. В работе [47] описывается изготовление прессовым методом трехслойной панели на основе полициануратного композита и наполнителя из ЦЭ, наполненного стеклянными микросферами. Преимуществом использования смол ЦЭ в качестве матрицы является их хорошая адгезия, в результате чего для совмещения препрегов и наполнителя не требовалось применение клея.

Отмечены также высокие прочностные свойства полученного трехслойного композита и его огнестойкость.

Космическая техника

В космической технике материалы на основе ЦЭ применяются для создания конструкционных деталей спутников, антенн, отражателей, оптических элементов, прецизионных детекторов, подложки солнечных батарей и др. [1]. Это приводит к снижению затрат при запуске техники в космос (из-за меньшей массы) и улучшает стабильность размеров по сравнению с металлическими конструкциями. По сравнению с эпоксидными полимерами политриазины менее склонны к образованию микротрещин, особенно в случае добавления в состав связующего незначительных количеств упрочняющих агентов. Кроме того, политриазины обладают высокой устойчивостью к ионизирующему излучению – могут выдерживать дозы облучения до 10^9 рад [48].

Каждый раз, когда астронавты модернизируют космический телескоп Хаббл, новое оборудование отправляется на орбиту на специальных паллетах, называемых носителями. Носители перевозят груз в отсеке для полезной нагрузки космического корабля, защищая от нагрузок при запуске и выходе на орбиту. Носители также служат местом хранения оборудования во время выхода в открытый космос. Современный композитный сверхлегкий сменный носитель (super lightweight interchangeable carrier – SLIC) – это новое поколение носителей оборудования NASA, изготовленный из ПКМ на основе смолы ЦЭ и углеродного тканевого наполнителя с металлической матрицей [49]. Композитная конструкция SLIC делает его (носитель) намного легче и прочнее, чем традиционные алюминиевые держатели. Носитель SLIC, который весит приблизительно вдвое меньше, чем его предшественники, демонстрирует резкое увеличение производительности по сравнению с другими носителями оборудования телескопа Хаббл, обеспечивая превышение грузоподъемности в ~2 раза.

В целях модернизации и повышения качества материалов, применяемых в конструкциях многоцелевого пилотируемого корабля «Орион», космическое агентство NASA инициировало выполнение проекта по разработке трехмерной многофункциональной системы абляционной теплозащиты (технология 3D-MAT) для повышения механических и теплозащитных свойств конструкционных элементов корабля. Данный проект реализован при разработке нового трехмерного композиционного материала на основе кварцевого волокна и олигоциануратного связующего [50], на основе которого выполнены конструкционные элементы («компрессионные подушки» – *compression pads*) корабля «Орион», являющиеся частью механизма, удерживающего совместно модуль экипажа и сервисный модуль (рис. 2) на этапах запуска и полета до отделения и возвращения модуля на Землю, а также частью теплозащитного экрана и передающего нагрузку на конструкцию между двумя модулями. Данные элементы должны выдерживать конструкционные и аэротермические нагрузки, а также защищать прилегающие материалы конструкции теплозащитного экрана от перегрева.

Конструкция итогового изделия создавалась в три этапа. Из кварцевого волокна на автоматизированном ткацком станке путем непрерывного трехмерного плетения получали 3D-преформу, далее методом RTM преформу пропитывали связующим и отверждали, затем выполняли машинную обработку готового ПКМ для получения изделия заданной формы.

В качестве связующих для пропитки опробованы три класса смол – традиционно используемый для таких задач фенольный состав, высокотемпературное полиимидное связующее марки РЕТІ-330 и низковязкое связующее на основе ЦЭ марки ЕХ-1510 (Tencate). Из-за химических особенностей фенольного связующего преформа, полученная за один

цикл пропитки, имела пористость 13 % и, как следствие, относительно низкую прочность при сжатии по оси Z: 62 МПа. Испытания преформы на основе полиимида в итоге показали наилучшие характеристики при высоких температурах и самое высокое значение прочности при сжатии по оси Z: 390 МПа, что, однако, не является обязательным и необходимым для штатной эксплуатации изделия. По причине более высокой стоимости связующего РЕТІ-330, а также необходимости его высокотемпературного отверждения предпочтение при выборе связующего для ПКМ было отдано EX-1510. Применение низковязкого олигоцианурата, пригодного для пропитки методом RTM при комнатной температуре, упростило процесс изготовления преформ в сравнении с пропиткой другими двумя составами, при этом полученный материал обладал высокой прочностью при сжатии (340 МПа) и хорошей термостойкостью. Таким образом, после оптимизации процесса RTM-пропитки были созданы заготовки по технологии 3D-MAT на основе олигоциануратного связующего с плотностью 1,79 г/см³ и пористостью <0,5 %. Успешные испытания полученных ПКМ обусловили передачу технологии 3D-MAT фирме Orion Lockheed Martin для изготовления деталей усовершенствованного космического корабля «Орион», полет которого запланирован в конце 2021 г.



Рис. 2. Компоненты многоцелевого пилотируемого корабля «Орион» (NASA): модуль экипажа, сервисный модуль (а) и модуль экипажа космического корабля «Орион» (конструкция 2014 г.) с конструкционными элементами («компрессионными подушками»), подготовленный для присоединению к сервисному модулю (б) [50]

Высокотемпературные композитные панели солнечных батарей для космических аппаратов NASA, находящихся на орбите планеты Меркурий, изготавливают из ПКМ, содержащих связующее на основе ЦЭ [51]. Требования к температуре эксплуатации, массе и жесткости конструкций предполагают, что ПКМ, используемые в конструкциях панелей, должны характеризоваться высокой проводимостью и жесткостью, а также выдерживать кратковременный нагрев до температуры 270 °С.

В 2019 г. АО «Информационные спутниковые системы» им. академика М.Ф. Решетнева» сообщило о разработке прецизионного размеростабильного рефлектора бортовой антенны телекоммуникационного космического аппарата из ПКМ российского производства – в конструкцию отражателя вошли материалы на основе

ЦЭ [52]. Отражатель с контурным профилем представляет собой трехслойную сотовую конструкцию из фронтальной и тыльной обшивок и сотового заполнителя. Фронтальная и тыльная обшивки рефлектора выполнены из однонаправленного препрега на основе высокомодульного углеродного жгута и олигоциануратного связующего методом послойной укладки четырех слоев материала по определенной схеме армирования и приклеены к алюминиевому сотовому заполнителю с шестигранной ячейкой при помощи клеевой пленки.

Еще одно представляющее интерес применение ЦЭ в космической технике – материалы с памятью формы [53–55]. Полимерные материалы, обладающие памятью формы, перспективны для создания конструкций, способных самостоятельно разворачиваться из компактной транспортабельной формы, – например, конструкций самораскрывающихся петель с интегрированными пленочными нагревателями, которые могут служить для разворачивания панелей солнечных фотоэлектрических преобразователей [55].

Заключения

Актуальность использования ЦЭ при создании полимерных материалов объясняется сочетанием технологичности переработки олигоциануратов и уникального комплекса свойств получаемых из них полимеров. Следует особо отметить термостойкость политриазиновых полимерных матриц, их отличные диэлектрические свойства и радиопрозрачность, низкое влагопоглощение, размеростабильность и стойкость к ионизирующему излучению, а также низкие дымовыделение и газопроницаемость. В качестве матриц композиционных материалов полицианураты по многим характеристикам более предпочтительны, чем эпоксидные и фенольные полимеры, а по технологичности, термостойкости и диэлектрическим характеристикам полицианураты превосходят полимеры на основе бисмалеинимидов и бензоксазинов. Перспективное сочетание характеристик ЦЭ определяет области их применения – основными являются аэрокосмическая отрасль и микроэлектроника, где для обеспечения заданного уровня свойств материалов преимущества политриазинов являются очевидными.

В аэрокосмической отрасли ЦЭ используются преимущественно при разработке композиционных материалов. Благодаря высокой тепло- и термостойкости, а также прочности при сжатии после нанесения удара политриазиновые композиты востребованы в конструкциях воздухопроводов, систем охлаждения самолетов, элементах крыла и двигателя и т. д. Благодаря высокой термической стабильности, огнестойкости и низкому дымовыделению ЦЭ подходят для разработки интерьеров летательных аппаратов. Обладая хорошей адгезией к различным видам наполнителей и металлов, ЦЭ входят в состав конструкционных клеев. Радиопрозрачность, низкие значения влагопоглощения и ТКЛР определили применение данных материалов при изготовлении головных обтекателей и антенн. Помимо этого, ЦЭ используют в гибких печатных платах и прочих компонентах электроники летательных аппаратов, в том числе эксплуатирующихся вблизи двигателей самолетов. В космической технике ЦЭ применяются для создания легких и термостойких композитных конструкций, размеростабильных рефлекторов спутниковых антенн, материалов с памятью формы и т. д.

Большая часть представленной в открытых источниках информации о внедрении материалов на основе ЦЭ в конструкции летательных аппаратов относится к зарубежным разработкам. Однако по приведенным в обзорной статье примерам использования данных композитов можно судить о большой перспективе их внедрения в изделия российской авиационной и космической техники.

Библиографический список

1. Kandelbauer A. Cyanate esters // Handbook of Thermoset Plastics. William Andrew Publishing, 2014. P. 425–457. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
2. Licari J.J., Swanson D.W. Applications // Adhesives Technology for Electronic Applications: Materials, Processing, Reliability. Elsevier, 2011. P. 217–288. DOI: 10.1016/b978-1-4377-7889-2.10005-1.
3. Mouritz A. Polymers for aerospace structures // Introduction to Aerospace Materials. Woodhead Publishing, 2012. P. 262–302. DOI: 10.1533/9780857095152.268.
4. Fang T., Shimp D.A. Polycyanate Esters: Science and Applications // Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20. P. 61–118.
5. Snow A.W., Hamerton E. Chemistry and technology of cyanate ester resins. Springer, 1994. P. 357.
6. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // Advances in Polymer Science. 2001. Vol. 155. P. 1–99.
7. Hamerton I., Hay J.N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters // Polymer International. 1998. Vol. 47 (4). P. 465–473.
8. Kessler M.R. Cyanate ester resins // Wiley Encyclopedia of Composites. John Wiley & Sons, 2011. P. 1–15.
9. Fink J.K. Cyanate Ester Resins // Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. William Andrew, 2018. P. 345–366. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00010-5.
10. Debdtata R. Handbook of Thermoset Resins. Smithers Rapra Technology, 2009. P. 410.
11. Hamerton I., Mooring L. The use of thermosets in aerospace applications // Thermosets. Woodhead Publishing, 2012. P. 189–227.
12. Kumar K.S.S., Nair C.P.R. Polybenzoxazine – new generation phenolics // Handbook of Thermoset Plastics. William Andrew Publishing, 2014. P. 45–73.
13. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров // Успехи химии. 1977. Т. XLVI. Вып. 3. С. 530–566.
14. Панкратов В.А., Виноградова С.В. Политриазины // Успехи химии. 1972. Т. XLI. Вып. 1. С. 117–149.
15. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. № 4. С. 86–96.
16. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. Модификация триазиновых композиций // Труды ВИАМ. 2013. № 9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2020).
17. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
18. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р. Полициануратное связующее для получения композитов методом пропитки под давлением // Труды ВИАМ. 2016. № 11 (47). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2020) DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-5-5.
19. Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р., Боков В.В., Лаврова К.С., Мухаметов Р.Р. Цианэфирные связующие. Получение, свойства, применение // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли: материалы Всерос. науч.-техн. конф. М., 2019. С. 42–52.
20. Соколов И.И., Вавилова М.И. Конструкционные стеклопластики на основе расплавных связующих и тканей PORCHER // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 5. Ст. 02. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 24.11.2020).
21. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н. и др. Многослойные конструкции со сферопластиками для изделий авиационной техники // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 1. С. 37–42.
22. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И. Цианэфирный клей // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 4. С. 2–7.

23. Аристов В.Ф., Вихров И.А., Миронович В.В. Разработки цианатэфирных конструкционных клеев с пониженной температурой отверждения // Решетневские чтения: сб. конф. Красноярск: Сибирск. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2017. С. 63–65.
24. Аристов В.Ф., Вихров И.А. Радиопрозрачные цианатэфирные синтактики (сферопластики) на основе полых стеклянных или полимерных микросфер для приемопередающих устройств космических аппаратов // Решетневские чтения: сб. конф. Красноярск: Сибирск. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2017. С. 66–67.
25. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158–167. DOI: 10.1134/S1019331612030069.
26. 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.
27. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
28. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
29. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
30. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
31. Cyanate Ester Resins Market Size, Share, Trend, Forecast, & Competitive Analysis: 2018–2023 // Stratview Research. URL: <https://www.stratviewresearch.com/351/Cyanate-Ester-Resins-Market.html> (дата обращения: 24.11.2020).
32. Cyanate Ester Resins Market Size, Share, Trend, Forecast // Stratview Research. URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/cyanate-ester-resins-market.html> (дата обращения: 24.11.2020).
33. Novel Use of Cyanate Esters in Aerospace Applications. URL: https://www.fire.tc.faa.gov/2007conference/files/Fire_Resistant_Materials/ThursPM/DasCyanate/DasCyanatePres.pdf (дата обращения: 10.12.2020).
34. Aerospace Qualified Prepreg Materials // Gurit. URL: <https://www.gurit.com/Our-Business/Composite-Materials/Prepregs/Aerospace> (дата обращения: 10.12.2020).
35. High-quality aircraft composites thanks to cyanate esters // Cordis. URL: <https://cordis.europa.eu/article/id/159887-highquality-aircraft-composites-thanks-to-cyanate-esters> (дата обращения: 24.11.2020).
36. Are high-temp thermosets ready to go commercial? // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/are-high-temp-thermosets-ready-to-go-commercial> (дата обращения: 22.12.2020).
37. High-Performance Materials for Radomes and Antennas // Toray. URL: <https://www.toraytac.com/markets/aerospace/radome-antenna-systems> (дата обращения: 16.12.2020).
38. Multilayer radome structure and its fabrication: pat. US 5849234A; filed 15.07.97; publ. 15.12.98.
39. Antenna radome: pat. EP 1852938; filed 05.05.06; publ. 07.11.07.
40. Fan Ch., Tian Ch., Chen K. et al. Preparation and characterization of cyanate/epoxy foam // High Performance Polymers. 2015. Vol. 28 (1). P. 96–109. DOI: 10.1177/0954008315573337.
41. Bibin J., Reghunadhan Nair C.P., Ninan K.N. On the Processing and Compressive Properties of Cellular Foams of Cyanate Ester // Cellular Polymers. 2009. Vol. 28. No. 3. P. 193–205.
42. La Delfa G., Voig W., Abgottsporn M. High Temperature And Flame Retardant Cyanate Ester Resins For Aerospace Applications // Conference Paper. 2010. URL: <https://www.researchgate.net/publication/283322027> (дата обращения: 22.12.2020).
43. Fire, Smoke, and Toxicity Retardant (FST) Composite Resin Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016–2024. URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/fire-smoke-toxicity-retardant-composite-resin-market.html> (дата обращения: 06.10.2020).

44. Armistead J.P., Snow A.W. Fiber/matrix adhesion in cyanate resin systems // *Polymer Preprints*. 1990. Vol. 31 (2). P. 537.
45. Rapid-curing adhesive formulation for semiconductor devices: pat. US 5150195A; filed 24.10.90; publ. 22.09.92.
46. Wang G., Fu G., Gao T. et al. Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radome // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Vol. 68. P. 80–86. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.02.004.
47. John B., Reghunadhan Nair C.P., Mathew D. et al. Foam sandwich composites with cyanate ester based syntactic foam as core and carbon-cyanate ester as skin: Processing and properties // *Journal of applied polymer science*. 2008. Vol. 110. No. 3. P. 1366–1374. DOI: 10.1002/app.28658.
48. Sommer M. Tailor-made composite performance properties for high temperature applications. 2010. URL: <http://www.nasa.gov/hubble> (дата обращения: 21.12.2020).
49. Hubble Space Telescope Servicing Mission 4 // Nasa. URL: https://www.nasa.gov/mission_pages/hubble/servicing/SM4/main/SLIC_FS_HTML.html (дата обращения: 22.12.2020).
50. Feldman J., Venkatapathy E., Wilkinson C., Mercer K. Development of an Ablative 3D Quartz/Cyanate Ester Composite for the Orion Spacecraft Compression Pad // *Composites and Advanced Materials Expo (CAMX)*. (Dallas, TX, October 26–29, 2015). URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20190002016> (дата обращения: 24.11.2020).
51. Wienhold P.D., Persons D.F. The development of high-temperature composite solar array substrate panels for the MESSENGER spacecraft // *SAMPE journal*. 2003. Vol. 39. No. 6. P. 6–17.
52. Иванов А.В., Белов О.А., Гулиев Р.И. Разработка прецизионного размеростабильного рефлектора бортовой антенны телекоммуникационного космического аппарата из полимерных композиционных материалов российского производства // *Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли: материалы Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 6 дек. 2019 г.)*. М.: ВИАМ, 2019. С. 121–136.
53. Shape memory cyanate ester copolymers: pat. WO 2005/108448; filed 05.05.05; publ. 17.11.05.
54. Biju R., Gouri C., Nair C.P.R. Shape memory polymers based on cyanate ester-epoxy-poly (tetramethyleneoxide) co-reacted system // *European polymer journal*. 2012. Vol. 48. No. 3. P. 499–511.
55. Аристов В.Ф., Чернышенко А.О. Композиты с эффектом памяти формы для создания саморазворачивающихся конструкций космического назначения // *Решетневские чтения: сб. конф.* Красноярск: Сибирск. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2015. С. 67–68.