

Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплостойких углепластиков

© Зимин^{1,2+} Константин Сергеевич, Амирова^{1*} Лилия Миниахмедовна, Андрианова¹ Кристина Александровна, Амиров^{2*} Рустэм Рафаэльевич

¹ Кафедра производства летательных аппаратов. ИАНТЭ. Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева. ул. К. Маркса, 10. г. Казань, 420111. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 231-03-25. E-mail: kostzim@list.ru

² Кафедра неорганической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 233-73-02. E-mail: ramirov@kpfu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: низковязкое связующее, углеткань, композит, механические свойства, реологические свойства, триглицидилфосфат, эпоксидная смола, фталонитрильный мономер, европий(III).

Аннотация

В рамках данной работы был разработан состав низковязкого связующего для полимерных композитов и методом вакуумной инфузии получен высокопрочный углекомпозит на его основе. Связующее приготовлено на основе многокомпонентной композиции эпоксидной смолы, фталонитрильного высокотемпературного мономера, низковязкого активного разбавителя (триглицидилфосфата) и жидкого ароматического отвердителя (диэтилтолуолдиамин). С помощью ротационного динамического реометра проведены реологические измерения в режиме осцилляции при различных температурно-временных условиях, и графически определены времена гелеобразования связующего при заданных температурах. Оптимальную температуру пропитки углеткани связующим выбирали с учетом полученных данных реологических измерений для обеспечения полной пропитки армирующего наполнителя. Технологический процесс пропитки углеткани связующим моделировали с использованием специализированного программного обеспечения PAM-RTM для прогнозирования заполнения формы. Время пропитки оценивали экспериментально путем непрерывного мониторинга в реальном времени люминесцирующей добавки (нитрата европия) в составе связующего внутри объемной заготовки. На основе разработанного связующего методом вакуумной инфузии получены лабораторные образцы углекомпозита со степенью наполнения 60 % об. Кинетика процесса отверждения связующего изучена и оптимизирована на основании измерений методом ДСК в неизотермическом режиме при трех различных скоростях нагрева. По результатам комплексных физико-механических испытаний показано, что полученные углекомпозиты обладают высокими значениями механической прочности и модуля упругости. Методом динамического механического анализа продемонстрирована высокая теплостойкость полученных композиционных полимерных материалов. Дополнительно была оценена горючесть разработанных материалов, также показана их способность к самозатуханию после удаления источника огня.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Зимин К.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р. Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплостойких углепластиков. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №3. С.75-83. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-3-75

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Зимин К.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р. Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплостойких углепластиков. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.12. №1. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-3-75/ROI-jbc-RB/26-12-1-6

The output for citing the English online version of the article:

Konstantin S. Zimin, Liliya M. Amirova, Kristina A. Andrianova, Rustem R. Amirov. Low-viscosity luminescent binder for producing flame-retardant heat-resistant carbon fiber reinforced plastics. *Butlerov Communications B*. 2026. Vol.12. No.1. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-3-75/ROI-jbc-B/26-12-1-6

Литература

- [1] H. Gu, *et al.* An overview of high-performance phthalonitrile resins: fabrication and electronic applications. *Journal of Materials Chemistry C*. **2022**. Vol.10. No.8. P.2925-2937. DOI: 10.1039/D1TC05715D
- [2] B. Han, *et al.* Progress in high temperature resistant phthalonitrile resins and their composites for aerospace applications. *Reactive and Functional Polymers*. **2025**. P.106293. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106293
- [3] S.B. Sastri, J.P. Armistead, T.M. Keller. Phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polymer Composites*. **1996**. Vol.17. No.6. P.816-822. DOI: 10.1002/pc.10674
- [4] S.B. Sastri, *et al.* Phthalonitrile-glass fabric composites. *Polymer Composites*. **1997**. Vol.18. No.1. P.48-54. DOI: 10.1002/pc.10260
- [5] D.D. Dominguez, T.M. Keller. Low-melting phthalonitrile oligomers: preparation, polymerization and polymer properties. *High Performance Polymers*. **2006**. Vol.18. No.3. P.283-304. DOI: 10.1177/0954008306060143
- [6] C. Liu, *et al.* Low-melting maleimide-containing phthalonitrile resins: Synthesis, curing behavior, and thermal performance. *Polymer*. **2024**. Vol.315. P.127821. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127821
- [7] L. Lian, *et al.* Enhancement of processability, thermal stability, and mechanical properties of phthalonitrile resins via 3-aminophenylacetylene modification. *European Polymer Journal*. **2025**. P.114061. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114061
- [8] X. Xu, *et al.* Modification on phthalonitrile containing benzoxazine with cyaniding diamine-type benzoxazine: curing reaction and properties of their glass fiber-reinforced composites. *Polymer*. **2023**. Vol.267. P.125643. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125643
- [9] E. Zhao, *et al.* Preparation and properties of phthalonitrile resins promoted by melamine. *High Performance Polymers*. **2018**. Vol.30. No.5. P.561-570. DOI: 10.1177/0954008317709892
- [10] M. Laskoski, *et al.* Phthalonitrile blends: simple way to improve physical properties by increasing crosslinking density. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2017**. Vol.218. No.22. P.1700207. DOI: 10.1002/macp.201700207
- [11] D.D. Dominguez, T.M. Keller. Phthalonitrile-epoxy blends: Cure behavior and copolymer properties. *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**. Vol.110. No.4. P.2504-2515. DOI: 10.1002/app.28817
- [12] H. Yan, *et al.* Copolymerization of novel self-promoted curing phthalonitrile with epoxy resin and its thermal property. *High Performance Polymers*. **2024**. Vol.36. No.8. P.419-429. DOI: 10.1177/09540083241259983
- [13] D. Augustine, *et al.* Hydroxyl terminated PEEK-toughened epoxy-amino novolac phthalonitrile blends – Synthesis, cure studies and adhesive properties. *Polymers*. **2014**. Vol.55. No.23. P.6006-6016. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.042
- [14] C. Peng, *et al.* Investigation on the curing and thermal properties of epoxy/amine/phthalonitrile blend. *Materials*. **2024**. Vol.17. No.17. P.4411. DOI: 10.3390/ma17174411
- [15] X. Chen, *et al.* Preparation of a self-catalyzed amino-epoxy phthalonitrile resin with a large processing window. *Journal of Materials Science*. **2022**. Vol.57. No.2. P.1545-1553. DOI: 10.1007/s10853-021-06744-x
- [16] Y. Liu, *et al.* Trifluoromethyl-containing phthalonitrile modified epoxy thermoset with improved flame retardancy and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*. **2025**. P.111591. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111591
- [17] D. Poliakova, *et al.* Fast-processable non-flammable phthalonitrile-modified novolac/carbon and glass fiber composites. *Polymers*. **2022**. Vol.14. No.22. P.4975. DOI: 10.3390/polym14224975
- [18] Huang J., *et al.* Phthalonitrile/epoxy copolymers endowing molding compounds with high T_g, low CTE, and intrinsic flame retardancy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2024**. Vol.63. No.22. P.9701-9714. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00746
- [19] A.M. Gaifutdinov, *et al.* Promising low-viscosity phosphorus-containing epoxy compounds: features of interaction with aromatic amines. *Results in Engineering*. **2022**. Vol.14. P.100421. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100421
- [20] A.M. Gaifutdinov, *et al.* Low-flammability carbon fiber reinforced composites based on low-viscosity phosphorus-containing epoxy binders for transfer molding methods. *Materials Today Communications*. **2024**. Vol.40. P.109340. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.109340
- [21] R.R. Amirov, K.A. Andrianova, L.M. Amirova, *et al.* The interaction of triglycidyl phosphate with europium nitrate and properties of obtained metal-containing polymer. *Materials Today Chemistry*. **2023**. Vol.29. P.101464. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101464
- [22] Kuppasamy, Raghu Raja Pandiyan. Development of liquid composite moulded thermoset composite automotive parts using process simulations: liquid composite moulding process simulations. *Design and optimization of mechanical engineering products*. **2018**. P.24-36. DOI: 10.4018/978-1-5225-3401-3.ch002
- [23] F. LeBel, *et al.* Experimental characterization by fluorescence of capillary flows in dual-scale engineering fabrics. *Textile Research Journal*. **2013**. Vol.83. No.15. P.1634-1659. DOI: 10.1177/0040517512471742
- [24] N. Pavlukovich, *et al.* Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin. E3S Web of Conferences. *EDP Sciences*. **2023**. Vol.376. P.01016. DOI: 10.1051/e3sconf/202337601016
- [25] S. Mortimer, A.J. Ryan, J.L. Stanford. Rheological behavior and gel-point determination for a model Lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. *Macromolecules*. **2001**. Vol.34. No.9. P.2973-2980.

- [26] Патент РФ №2762559 С1, МПК С08L 63/04, С08К 5/1515, С08К 5/315, С08К 5/5373. Теплостойкое низковязкое связующее для изготовления изделий методами вакуумной инфузии и пропитки под давлением и способ его получения. Амиров Р.Р., Зимин К.С., Андрианова К.А., Амирова Л.М. Патентообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ). №2021110966; заявл. 19.04.2021; опублик. 21.12.2021. Бюл. №36. [Patent RU No.2762559 C1, IPC C08L 63/04, C08K 5/1515, C08K 5/315, C08K 5/5373. Heat-resistant low-viscosity binder for manufacturing products by vacuum infusion and pressure impregnation methods, and a method for producing the same. R.R. Amirov, K.S. Zimin, K.A. Andrianova, L.M. Amirova. Patent holder: Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Volga Region) Federal University”). No.2021110966; declared 19.04.2021; published 21.12.2021. Bulletin No.36. (Russian)]
- [27] Konstantin S. Zimin, Liliya M. Amirova, Kristina A. Andrianova, Rustem R. Amirov. Low-viscosity luminescent binder for producing flame-retardant heat-resistant carbon fiber reinforced plastics. *Butlerov Communications B.* 2026. Vol.12. No.1. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-3-75/ROI-jbc-B/26-12-1-6
- [28] Зимин К.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р. Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплоустойчивых углепластиков. *Бутлеровские сообщения В.* 2026. Т.12. №1. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-3-55/ROI-jbc-RB/26-12-1-6

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-B/26-12-1-6

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-3-75/ROI-jbc-B/26-12-1-6

Low-viscosity luminescent binder for producing flame-retardant heat-resistant carbon fiber reinforced plastics

Konstantin S. Zimin,^{1,2+} Liliya M. Amirova,^{1*} Kristina A. Andrianova,¹ Rustem R. Amirov^{2*}

¹ Aircraft Manufacturing Department. Kazan National Research Technical University Named after A.N. Tupolev. Tolstoy St., 15. Kazan, 420015. Tatarstan Republic. Russia.

Phone: +7 (843) 231-03-25. E-mail: kostzim@list.ru

² Inorganic Chemistry Division. A.M. Butlerov Institute of Chemistry. Kazan Federal University. Kremlevskaya, 18. Kazan, 420008. Tatarstan Republic. Russia. Phone: +7 (843) 233-73-02. E-mail: ramirov@kpfu.ru

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: low-viscosity binder, carbon fabric, composite, mechanical properties, rheological properties, triglycidyl phosphate, epoxy resin, phthalonitrile monomer, europium(III).

Abstract

In this study, a low-viscosity binder composition for polymer composites was developed and used to produce a high-strength carbon composite by vacuum infusion. The binder was prepared from a multicomponent mixture consisting of epoxy resin, a high-temperature phthalonitrile monomer, a low-viscosity active diluent (triglycidyl phosphate), and a liquid aromatic hardener (diethyltoluenediamine). Rheological measurements were performed using a rotational dynamic rheometer in oscillation mode under various temperature-time conditions, and the binder gelation times at given temperatures were graphically determined. The optimal impregnation temperature of the carbon fabric with the binder was selected based on the obtained rheological data to ensure complete impregnation of the reinforcing filler. The carbon fabric impregnation process was modeled using specialized PAM-RTM software to predict mold filling. Impregnation time was assessed experimentally by monitoring the luminescent additive (europium nitrate) in the binder in real time within a bulk sample. Laboratory carbon composite samples with a fiber volume fraction of 60% were produced using the developed binder via vacuum infusion. The binder curing kinetics were studied, and the curing regime was optimized using differential scanning calorimetry (DSC) measurements in non-isothermal mode at three different heating rates. Comprehensive physical and mechanical testing demonstrated that the resulting carbon composites possess high mechanical strength and elastic modulus. Dynamic mechanical analysis demonstrated the high heat resistance of the resulting composites. The flammability of the developed materials was also assessed, and their self-extinguishing properties after removal of the fire source were demonstrated.