Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ»

На правах рукописи



Гайфутдинов Амир Марсович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ С ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОФОСФАТОВ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент
Андрианова Кристина
Александровна

Казань – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12

1.1. Подходы к снижению горючести полимерных композиционных материалов 12

1.2. Неорганические связующие 14

1.2.1. Алюмофосфатные связующие 14

1.2.2. Щёлочеактивированные алюмосиликатные связующие 17

1.3. Фосфорсодержащие эпоксидные связующие 18

1.3.1. Механизмы огнезащитного действия фосфора 18

1.3.2. Фосфорсодержащие антипирены 19

1.3.3. Глицидиловые эфиры кислот фосфора 21

1.3.4. Реокинетические особенности фосфорсодержащих эпоксидных систем 22

1.4. Органо-неорганические матрицы 23

1.4.1. Межфазная зона в органо-неорганических матрицах 25

1.4.2. Анализ межфазных взаимодействий 26

1.5. Технологические особенности переработки методами пропитки 27

1.5.1. Требования к связующим 27

1.5.2. Получение ПКМ с фосфатной и органо-неорганической матрицами 29

1.6. Заключение к литературному обзору 31

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 33

2.1. Характеристики исходных компонентов 33

2.2. Подготовка образцов 38

2.3. Методы исследования 41

ГЛАВА 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ: РЕОЛОГИЯ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ 50

3.1. Особенности реологического поведения алюмофосфатных растворов 50

3.2. Поверхностные свойства алюмофосфатных растворов 56

3.3. Технологические режимы получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих 58

3.4. Свойства углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих..... 62

3.5. Альтернативное направление: щёлочеактивированные алюмосиликатные матрицы для углекомпозитов 64

Выводы по главе 3 68

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ 71

4.1. Особенности взаимодействия ГЭФ с ароматическими аминами 71

4.2. Кинетика отверждения и реокинетика фосфорсодержащих эпоксидных композиций 78

4.3. Стеклование, реология и липкость эпоксидных олигомеров 81

4.4. Технологические свойства фосфорсодержащих эпоксидных связующих 83

4.5. Огнестойкость и термомеханические свойства отверждённых фосфорсодержащих полимеров 88

Выводы по главе 4 90

ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ И МЕЖФАЗНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ 93

5.1. Смачивание углеродного волокна растворами алюмофосфатов и формирование алюмофосфатного покрытия 93

5.2. Селективная сорбция триглицидилфосфата и межфазная реорганизация состава связующего на границе «алюмофосфатное покрытие — эпоксидная композиция» 96

5.3. Поверхностная энергия алюмофосфатных покрытий. Работа адгезии по Фоуксу и Юнгу–Дюпре как диагностический критерий межфазной реорганизации 99

5.4. Механизм формирования градиентного переходного органо-неорганического слоя 102

Выводы по главе 5..... 105

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВ С ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ 107

6.1. Технологические режимы изготовления углепластиков с органо-неорганической матрицей 107

6.2. Контрольные углепластики на органическом фосфорсодержащем эпоксидном связующем..... 111

6.3. Механические свойства углепластиков с органо-неорганической матрицей..... 112

6.4. Теплофизические свойства углепластиков с органо-неорганической матрицей..... 113

6.5. Горючесть углепластиков с органо-неорганической матрицей..... 115

6.6. Водопоглощение углепластиков с органо-неорганической матрицей 116

6.7. Преимущества органо-неорганической матрицы и перспективные области применения..... 118

Выводы по главе 6..... 120

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 122

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... 125

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 127

ПРИЛОЖЕНИЕ А 156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы обусловлена всё более широким применением полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной технике, машиностроении, энергетике и строительстве. Вместе с этим растут и требования к их пожарной безопасности. При этом снижение горючести не должно сопровождаться потерей прочности, стабильности размеров и технологичности переработки. Поэтому разработка составов и технологии получения армированных композитов, сочетающих пониженную горючесть с этими свойствами, является важной задачей технологии полимеров и композитов.

Неорганические связующие на основе алюмофосфатов образуют негорючую термостойкую матрицу и обеспечивают низкое термическое расширение армированных композитов. Применение таких связующих в конструкционных материалах ограничивается повышенной пористостью, хрупкостью и высоким водопоглощением матрицы. **Степень разработанности** этого направления невелика. Реологическое поведение алюмофосфатов изучено преимущественно в дисперсных системах — цементных пастах и водно-фосфатных суспензиях. Для водных растворов алюмофосфатов остаются малоизученными зависимости вязкости, поверхностного натяжения и смачивающей способности от температуры и концентрации. Эти зависимости определяют режимы пропитки армирующего наполнителя и формирования покрытий на волокне. Кроме того, технология изготовления конструкционных композитов на алюмофосфатных связующих отработана недостаточно.

Наиболее распространёнными связующими для конструкционных ПКМ являются эпоксидные композиции. Они технологичны в переработке и имеют низкую усадку при отверждении. Отверждённые эпоксидные полимеры обладают высокой адгезией и стабильными механическими свойствами. Существенным ограничением их применения служит высокая

горючесть. При горении эпоксидные полимеры разлагаются с выделением токсичных продуктов. Интерес представляют гибридные органо-неорганические матрицы, сочетающие достоинства органических и неорганических материалов. Важную роль при их формировании играет межфазное взаимодействие органического и неорганического компонентов. Для алюмофосфатов и эпоксидных связующих это взаимодействие изучено мало. Систематических данных о технологии получения композитов на их основе в литературе также нет.

Целью работы является разработка состава и технологии получения армированных композитов пониженной горючести с органо-неорганической матрицей на основе алюмофосфатов и фосфорсодержащих эпоксидных связующих методами вакуумного и трансферного формования.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Исследовать реологические и поверхностные свойства алюмофосфатных (АФС), алюмоборофосфатных (АБФС) и алюмохромофосфатных (АХФС) связующих и разработать температурно-временные режимы получения углекомпозитов на их основе с учётом данных вязкости, плотности, поверхностного натяжения и смачивающей способности неорганических связующих.

2. Изучить механические и теплофизические свойства углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих и установить основные закономерности влияния состава связующего на свойства армированных композитов.

3. Исследовать процесс смачивания углеродного волокна растворами алюмофосфатов и закономерности формирования алюмофосфатных покрытий на волокне в зависимости от концентрации растворов и температуры.

4. Исследовать процесс пропитки алюмофосфатных покрытий низковязкими эпоксидными связующими пониженной горючести,

содержащими глицидиловые эфиры кислот фосфора (ГЭФ), для получения органо-неорганических композитов.

5. Установить закономерности межфазного взаимодействия алюмофосфатов с фосфорсодержащим эпоксидным связующим. Разработать технологические режимы получения армированных композиционных материалов с органо-неорганической матрицей.

6. Оценить влияние состава органо-неорганической матрицы и межфазных взаимодействий на границе «волокно — матрица» на механические, теплофизические и огнезащитные свойства армированных композитов.

Научная новизна.

1. Установлен термообратимый рост вязкости водных растворов АФС, АБФС и АХФС при нагревании, обусловленный структурированием растворов за счёт межионных ассоциатов, у АБФС и АХФС — вплоть до образования термообратимого неорганического геля.

2. Установлены закономерности смачивания углеродного волокна водными растворами алюмофосфатов в зависимости от температуры и содержания воды в растворе, на основе которых определены условия формирования равномерных алюмофосфатных покрытий на волокнах углеродных тканей.

3. Показано, что при пропитке углеродной ткани с алюмофосфатным покрытием эпоксидным связующим низковязкий фосфорсодержащий мономер селективно сорбируется алюмофосфатным слоем, формируя градиентный переход от углеродного волокна к эпоксидной матрице, что обеспечивает повышение межслоевой прочности при сдвиге и модуля упругости при изгибе углепластика.

Теоретическая значимость.

1) Определены температурно-временные зависимости реологического поведения водных растворов алюмофосфатов. Расширены представления о структурообразовании в водных растворах алюмофосфатов: показано, что их

вязкость при нагревании возрастает вследствие обратимого образования межионных ассоциатов. Показано, что режим осцилляции более чувствителен к структурообразованию в таких системах, чем режим вращения, и позволяет определять время гелеобразования и его температурную зависимость.

2) Предложен методологический подход к оценке межфазной реорганизации и селективной сорбции компонентов эпоксидного связующего на основе сопоставления компонент работы адгезии, рассчитанных по уравнениям Фоукса и Юнга–Дюпре.

3) Показано, что формирование органо-неорганической матрицы на основе алюмофосфатов и фосфорсодержащего эпоксидного связующего позволяет повысить межслоевую прочность при сдвиге и модуль упругости при изгибе углепластиков и снизить их термическое расширение при сохранении температуры стеклования.

Практическая значимость.

1) Разработаны температурно-временные режимы получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих, учитывающие особенности реологического поведения растворов, удаление воды при выдержке препрега в печи и условия уплотнения пакета препрегов. Достигнуты объёмное содержание наполнителя 55–58 % и пористость не более 3,5 %. Материал и способ его получения защищены патентом РФ № 2808804.

2) Разработан режим получения углепластиков с органо-неорганической матрицей на основе алюмофосфатов и фосфорсодержащих эпоксидных связующих методом RTM. Полученные углепластики относятся к классу V-0 по UL-94, имеют кислородный индекс 39 %, более высокие модуль упругости при изгибе и межслоевую прочность при сдвиге и примерно вдвое меньший КЛТР, чем углепластик на основе эпоксидного связующего. Технология и изготовленные по ней опытные образцы

использованы ООО «СК „Континент“», что подтверждено актом внедрения (приложение А).

Методология и методы исследования. Экспериментальная часть работы базировалась на комплексном подходе, сочетающем современные физико-химические, механические и расчётно-моделирующие методы. Термические и термомеханические свойства изучались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещённого термогравиметрического и дифференциального термического анализа с квадрупольной масс-спектрометрией (ТГА/ДСК/МС), термомеханического (ТМА) и динамического механического анализа (ДМА). Реологические свойства связующих исследовались на ротационном реометре в режимах вращения и осцилляции. Поверхностные и адгезионные характеристики связующих определялись методом сидячей капли. Компоненты поверхностной энергии рассчитывались по модели Фоукса с сопоставлением с уравнением Юнга–Дюпре. Структурно-морфологические особенности анализировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рефрактометрии. Моделирование кинетики отверждения проводилось в программном комплексе Thermokinetics 3.0, процессов пропитки — в пакете PAM-RTM. Физико-механические испытания проводились на универсальной испытательной машине Instron 5882. Для контроля вязкости и степени отверждения связующего предложен метод диэлектрического анализа (ДЭА).

Положения, выносимые на защиту:

1) Закономерности реологического поведения и поверхностные свойства водных растворов алюмофосфатов в интервале температур и разработанные на их основе температурно-временные режимы получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих.

2) Закономерности смачивания углеродного волокна водными растворами алюмофосфатов и условия формирования равномерного

алюмофосфатного покрытия, определяющего адгезионное взаимодействие на межфазной границе.

3) Составы и технология формирования органо-неорганической матрицы, основанная на направленной диффузии и селективной сорбции фосфорсодержащего мономера в алюмофосфатное покрытие на углеволокне.

4) Комплекс эксплуатационных свойств армированных композитов с органо-неорганической матрицей: механические свойства, теплофизические свойства, горючесть.

Достоверность результатов обеспечена использованием современного поверенного и калиброванного измерительного оборудования с соответствующим уровнем точности, применением сертифицированных программных комплексов, а также воспроизводимостью данных, полученных независимыми методами анализа.

Работа **соответствует паспорту специальности** 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»: п.2, 3.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на 14 международных и всероссийских научных конференциях: Международ. молодёж. научн. конф. «Гагаринские чтения» (Москва, 2019 и 2020); Междисциплинарный научный форум с международ. участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2019); Всерос. с международ. участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021, 2022 и 2024); Всерос. научно-практическая конф. «Авиация будущего: тренды, вызовы и возможности» (Казань, 2019 и 2023); Международ. молодёж. научн. конф. «Туполевские чтения (школа молодых учёных)» (Казань, 2019 и 2023); IX Всерос. научно-техническая конф. «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики (АНТЭ-2024)» (Казань, 2024); X Международ. научно-практическая конф., посвящённая 100-летию академика М. Ф. Решетнёва и Дню космонавтики (Красноярск, 2024); II Международ. научно-студенческая конф., посвящённая 220-летию КФУ «Актуальные

вопросы химии XXI века» (Казань, 2024); Всерос. конф. «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Казань, 2025).

Работа выполнена на кафедре производства летательных аппаратов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ».

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям — доктору химических наук, профессору Амировой Лилии Миниахмедовне и кандидату технических наук, доценту Андриановой Кристине Александровне — за научное руководство, ценные советы и постоянную поддержку на всех этапах исследования.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 научные работы, включая 9 статей и 14 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Три статьи опубликованы в журналах из перечня ВАК РФ. Остальные шесть вышли в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Получено 2 патента на изобретение.

Личный вклад заключается в проведении экспериментальных исследований, обработке и визуализации полученных данных. Автор участвовал в подготовке, публикации статей и представлял результаты на научных конференциях.

Структура и объём диссертации. Работа включает введение, шесть глав, заключение, список сокращений, список использованных источников и приложение. В списке источников 230 наименований. Диссертация изложена на 156 страницах и содержит 21 таблицу и 51 рисунок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Подходы к снижению горючести полимерных композиционных материалов

Полимерные композиционные материалы широко применяются в авиастроении, машиностроении и строительстве. Большинство из них получают на основе эпоксидных связующих. Это обусловлено высокими удельными прочностными и жёсткостными характеристиками, химической стойкостью и технологичностью переработки [1]. Углепластики на основе эпоксидных связующих составляют важнейший класс конструкционных материалов авиационной промышленности. Их горючесть, однако, остаётся существенным ограничением: применение ПКМ вместо алюминиевых сплавов меняет поведение авиационных конструкций при пожаре, поэтому пожарная безопасность входит в число основных нормативных требований к таким материалам [1-5]. Задача повышения огнестойкости эпоксидных матриц для ПКМ остаётся предметом активных исследований [6-9].

Существующие подходы к снижению горючести ПКМ могут быть разделены на три направления: 1) введение аддитивных антипиренов в форме дисперсных, в том числе наноразмерных, наполнителей; 2) применение реакционноспособных антипиренов, ковалентно встраивающихся в структуру полимерной сетки; 3) использование негорючих неорганических или гибридных органо-неорганических матриц. Каждое направление обладает специфическими преимуществами и ограничениями, проявляющимися наиболее остро при переработке методами жидкостного формования.

Аддитивные и наноразмерные антипирены. Наиболее распространённой группой аддитивных антипиренов для эпоксидных полимеров являются неорганические дисперсные соединения — прежде всего полифосфат аммония и полифосфаты меламина [10-17]. При нагревании они образуют на поверхности полимера защитный коксовый слой. Этот слой затрудняет доступ кислорода и выход горючих продуктов

разложения [18]. Для снижения горючести эпоксидных полимеров используют также бор-, азот- и кремнийсодержащие соединения и металл-органические каркасы [19-23]. Привлекательны и наноразмерные антипирены. Углеродные нанотрубки, слоистые силикаты и оксид графена при малом содержании могут одновременно снижать горючесть полимера и улучшать его механические свойства [24-27].

Применение аддитивных антипиренов в технологиях трансферного формования затруднено. Твёрдые частицы фильтруются волокнистым наполнителем и распределяются в изделии неравномерно. Из-за этого огнезащитные и механические характеристики композита нестабильны [28-32]. С наночастицами возникают и другие трудности. Слоистые наночастицы, такие как оксид графена и наноглины, уже при содержании 1–2 масс.% резко повышают вязкость эпоксидной смолы [33, 34]. Для RTM это критично, поскольку связующее должно иметь низкую вязкость. Кроме того, наночастицы агрегируют на поверхности волокон и снижают проницаемость преформы [35].

Реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены. Часть проблем аддитивных систем снимают реакционноспособные антипирены, которые при отверждении ковалентно встраиваются в полимерную сетку. Такие соединения не мигрируют к поверхности изделия, не фильтруются волокнистым наполнителем и обеспечивают стабильный огнезащитный эффект. Наиболее изучены производные 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO), фосфазены и фосфорсодержащие отвердители.

Неорганические и гибридные матрицы. Альтернативным направлением является замена органической матрицы неорганической. Для этого используют алюмофосфатные, алюмоборофосфатные, алюмохромофосфатные и щёлочеактивированные алюмосиликатные связующие. Получаемые матрицы не горят, не выделяют токсичных продуктов и термостойки до 1000–1200 °C [36-38]. Их применение в

конструкционных ПКМ ограничено повышенной пористостью, хрупкостью и высоким водопоглощением [39]. Одним из способов устранения этих недостатков является создание гибридных органо-неорганических матриц.

Для всех трёх направлений важны требования технологий жидкостного формования. Эпоксидные углепластики авиационного назначения получают в основном методами RTM и вакуумной инфузии [40, 41]. Широко применяемое в этих технологиях связующее RTM6 отличается высокой горючестью [42, 43]. Для RTM связующее должно иметь низкую вязкость и не содержать твёрдых частиц.

Основная сложность при разработке связующих пониженной горючести для RTM связана с тем, что большинство эффективных аддитивных и наноразмерных антипиренов твёрдые. Они повышают вязкость связующего или фильтруются армирующей преформой. Это ограничение снимают жидкие реакционноспособные фосфорсодержащие мономеры, которые сочетают низкую вязкость с ковалентным встраиванием в полимерную сетку [44, 45]. Другим перспективным решением являются гибридные органо-неорганические матрицы. Они объединяют негорючесть неорганического компонента с технологичностью органического. Эти два направления рассмотрены в последующих разделах.

1.2. Неорганические связующие

1.2.1. Алюмофосфатные связующие

Геополимерные связующие делят на два основных класса. Это щёлочеактивированные алюмосиликатные системы и фосфатные геополимеры [38, 46]. Материалы на их основе обладают высокой прочностью при сжатии, термостабильностью, низкой усадкой, негорючестью и устойчивостью к кислотам [39, 47]. Сырьевая база таких связующих основана на доступных природных источниках и экологически благоприятна. Основные ограничения связаны с фазовой природой этих систем — высокой пористостью получаемых матриц и гигроскопичностью,

что снижает прочность и долговечность изделий [39]. Эти ограничения определяют направления развития: оптимизацию технологии получения, целенаправленное снижение пористости, повышение однородности структуры и формирование гибридных систем с органическими компонентами.

Состав, методы получения и структура водных растворов. Среди фосфатных геополимеров наиболее широко применяются АФС, АБФС и АХФС [48, 49]. Они представляют собой концентрированные кислые водные дисперсии, в которых в качестве основного связующего компонента выступают полимерные комплексы фосфор-кислородных структур, координированные катионами Al^{3+}. Для АБФС и АХФС в систему дополнительно входят борные или хромовые центры. Эти соединения характеризуются хорошей стабильностью при хранении, повышенной термостойкостью и совместимостью с разнообразными порошкообразными и волокнистыми наполнителями [48, 49]. АФС получают взаимодействием фосфорной кислоты с гидроксидом алюминия, метакаолином, оксидом алюминия, а также с использованием отходов и природных сырьевых источников — золы и вулканического пепла [50-56]. Введение борной кислоты [57] или хромсодержащих компонентов модифицирует стабильность при хранении, вязкость и кинетику отверждения. Применяемое соотношение P/Al и условия синтеза существенно влияют на структуру конечного полимера, его вязкость и прочностные характеристики формируемых покрытий [58].

Водные растворы алюмофосфатов имеют сложную микроструктуру. Они представляют собой микрогетерогенные дисперсии, в которых одновременно присутствуют различные молекулярные и ионные комплексы фосфор-кислородных групп с катионами металлов [59, 60]. По данным ^{31}P и ^{27}Al ядерно-магнитной резонансной (ЯМР) спектроскопии в подобных растворах фиксируется присутствие как минимум семи различных алюмофосфатных комплексов [61]. Применение методов ЯМР-

спектроскопии и релаксационных измерений эффективно для лабораторных образцов высокой чистоты [62]. Для промышленных композиций, содержащих парамагнитные примеси (Fe^{3+} и др.), эти методы существенно ограничены. Это определяет особое значение реологических методов как альтернативного и более доступного инструмента анализа структуры подобных растворов.

Реологические особенности водных растворов фосфатных связующих. Изучение реологических свойств неорганических связующих традиционно занимает важное место при характеризации цементных, бетонных и геополимерных композиций [63]. Стандартные подходы основаны на ротационной реометрии и ориентированы на оценку предела текучести и пластической вязкости [64-69]. Реологические исследования собственно АФС-, АБФС- и АХФС-связующих в литературе представлены ограниченно. Большинство имеющихся работ касаются связанных систем — щёлочеактивированных геополимеров при 40 °C [70], шлаковых цементов при 20 °C [71], полифосфатов при комнатной температуре [72]. Применение расширенного температурного диапазона и осцилляционного режима реометрии к фосфатным связующим в литературе отражено фрагментарно. При этом известно, что в подобных системах могут формироваться различные микроструктурные ассоциаты, существенно зависящие от температурно-временной предыстории [73-75]. Систематические исследования вязкости АФС-, АБФС- и АХФС-растворов в широком температурном диапазоне с применением осцилляционного режима реометрии остаются недостаточно представленными в литературе. Между тем понимание реологического поведения этих связующих критически важно для обоснованного выбора температурных режимов пропитки, формования и сушки композиционных материалов на их основе.

Сорбционные и поверхностные особенности алюмофосфатных систем. Алюмофосфатные материалы традиционно применяются в качестве молекулярных сит и адсорбентов. Сорбционные свойства таких материалов

зависят от их пористой структуры. Важны также природа и распределение адсорбционных центров на поверхности [76-78]. Поверхность алюмофосфатных материалов неоднородна. На ней есть относительно неполярные участки, которые взаимодействуют в основном за счёт дисперсионных сил, и дефектные центры, связанные с гидроксильными группами. Такие центры способны к более сильным адсорбционным взаимодействиям [76]. При модификации алюмооксидных систем фосфатными группами образуются аморфные алюмофосфатные фазы с увеличенной удельной поверхностью и изменёнными кислотно-основными свойствами [79]. Эти свойства важны для гибридных матриц с алюмофосфатным покрытием на углеродном волокне. Такое покрытие служит межфазным слоем между волокном и органическим связующим.

1.2.2. Щёлочеактивированные алюмосиликатные связующие

Алюмосиликатные геополимеры представляют собой второй основной класс неорганических связующих, рассматриваемых в настоящей работе как альтернативное направление для негорючих неорганических матриц. Они синтезируются химической реакцией между алюмосиликатами (преимущественно метакаолином) и щелочными растворами силикатов натрия или калия с образованием связей Al–O–Si [80, 81] и обладают высокой термостабильностью, негорючестью и устойчивостью к агрессивным средам. Главный недостаток этого класса связующих — высокая хрупкость; он преодолевается модификацией органическими компонентами и армированием волокнами [82, 83]. Углеродные волокна признаны наиболее перспективным армирующим наполнителем для геополимерных композитов; алюмосиликаты обладают улучшенной адгезией к углеродному волокну [84]. Наибольшей эффективностью по механическим характеристикам отличается армирование тканевыми материалами [85-89].

Систематические данные о технологических процессах получения геополимерных композитов с высоким объёмным содержанием тканевых

наполнителей в литературе ограничены. Это обусловливает интерес к разработке соответствующих технологических подходов. Щёлочеактивированные алюмосиликатные связующие рассматриваются в настоящей работе как альтернативное направление, демонстрирующая универсальность предложенных подходов к пропитке и вакуумному формованию высоконаполненных тканых композитов. Основное внимание в работе уделено алюмофосфатным связующим и гибридным матрицам на их основе.

1.3. Фосфорсодержащие эпоксидные связующие

1.3.1. Механизмы огнезащитного действия фосфора

Фосфорсодержащие антипирены действуют в конденсированной и в газовой фазе. В конденсированной фазе при нагревании образуются фосфорные и полифосфорные кислоты. Они способствуют дегидратации и карбонизации полимера, и на его поверхности возникает коксовый слой. Этот слой защищает полимер от нагрева и задерживает выход горючих продуктов разложения [9, 18]. В газовой фазе выделяются радикалы PO•, HPO• и HPO_2•. Они связывают активные радикалы H• и OH• и обрывают цепные реакции горения. Преобладающий механизм зависит от степени окисления фосфора. Соединения с высокой степенью окисления, например фосфаты, действуют в основном в конденсированной фазе. Соединения с низкой степенью окисления, например фосфиноксиды и фосфинаты, действуют преимущественно в газовой фазе. Во многих системах оба механизма работают одновременно [9].

Эффективность фосфорсодержащих антипиренов повышается в присутствии азота. Азотсодержащие группы вместе с фосфорсодержащими способствуют образованию вспученного плотного кокса. При их разложении выделяются негорючие газы NH_3 и N_2, которые разбавляют кислород и горючие продукты в газовой фазе [90-94]. В эпоксидных системах категория

UL-94 V-0 достигается уже при 1-3 масс.% фосфора. Требуемое содержание зависит от строения антипирена и отвердителя [18].

Более интересны реакционноспособные фосфорорганические антипирены, которые могут встраиваться в полимерную сетку. Они существуют в различных формах в зависимости от строения и степени окисления фосфора. Горючесть эпоксидных полимеров снижают двумя путями. Фосфорсодержащие группы вводят либо в эпоксидную смолу, либо в отвердитель.

1.3.2. Фосфорсодержащие антипирены

Среди реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов больше всего работ посвящено производным DOPO. Для них разработано много методов синтеза [95, 96]. Производные DOPO вводят в эпоксидную смолу или используют как отвердители, в том числе на биологической основе [95]. Активно развивается направление DOPO-производных на биологической основе [97, 98]. Многие работы показали их высокую термостабильность и огнезащитную эффективность [99-109]. Главное технологическое ограничение производных DOPO при создании RTM-связующих состоит в том, что они твёрдые или высоковязкие.

Фосфазены — циклические и линейные соединения с чередующимися звеньями P=N сочетают высокую огнезащитную активность с термостабилизирующим эффектом за счёт синергии атомов P и N [110-112]. Синтез фосфазен-силазанов с фрагментами P–N–Si позволяет объединить в одной молекуле три антипиреновых элемента [19]. Многостадийность и высокая стоимость синтеза существенно ограничивают практическое применение фосфазенов в коммерческих связующих. К числу первых реактивных фосфорсодержащих эпоксидных систем относятся также имидоэпоксидные смолы с атомами фосфора в основной цепи [113] и арилфосфинатные эпоксидные эфиры [114], сохраняющие интерес преимущественно как исторические прототипы.

Введение фосфорсодержащих отвердителей позволяет вводить атомы фосфора непосредственно в сшивающие узлы полимерной сетки без изменения структуры исходной смолы. К данной группе относятся фосфорсодержащие ароматические амины [115], гидроксифенилфосфаты [116], фосфорсодержащие бисмалеимиды [96], имидазольные производные с атомами фосфора [117-119], полифункциональный полимерный отвердитель DPPEI, синтезированный реакцией дифенилфосфинилхлорида с полиэтиленимином [120], полифосфорамидные [121] и биологически основанные системы [122]. Общая закономерность такова: пространственное расположение атомов фосфора вблизи сшивающих узлов определяет плотность и термостойкость формируемого коксового слоя. Однако высокое содержание фосфора в непосредственной близости от сшивок нередко сопровождается снижением температуры стеклования (T_c) и ухудшением механических характеристик матрицы. Оптимизация структуры отвердителя для достижения баланса «огнестойкость — механические свойства — Tg» остаётся актуальной задачей [123].

Общий итог по рассмотренным классам реактивных фосфорсодержащих антипиренов состоит в следующем. DOPO-производные и фосфазены обеспечивают высокую огнезащитную эффективность, однако их твёрдое или высоковязкое агрегатное состояние и сложность синтеза не позволяют рассматривать их как основу низковязких RTM-связующих. Фосфорсодержащие отвердители удобны технологически, но накладывают ограничения на структуру эпоксидной смолы. Качественно иной потенциал имеет класс реакционноспособных фосфорсодержащих эпоксидных мономеров — ГЭФ. Они существуют в жидком агрегатном состоянии и сочетают низкую вязкость с ковалентным встраиванием в сетку. ГЭФ рассматриваются в следующем подразделе как центральный объект диссертационной работы.

1.3.3. Глицидиловые эфиры кислот фосфора

Среди органофосфорных соединений, одновременно являющихся эпоксидным мономером и реактивным антипиреном, особое место занимают ГЭФ. Синтез и свойства соединений этого класса описаны в классических работах [124] и более поздних исследованиях [125]. Основные представители — триглицидилфосфат (ТГФТ, три эпоксидные группы), диглицидилметилфосфат (ДГМФТ) и диглицидилметилфосфонат (ДГМФН). Важной особенностью ГЭФ по сравнению с большинством реактивных антипиренов служит жидкое агрегатное состояние и низкая вязкость. Эти характеристики обеспечивают совместимость с RTM-составами без необходимости введения дополнительных растворителей или разбавителей.

Отверждение ГЭФ ароматическими аминами протекает в две стадии [126]. На первой стадии эпоксидные группы взаимодействуют с аминогруппами отвердителя с раскрытием оксиранового цикла. На второй стадии гидроксильные группы реагируют с фосфорильной связью с выделением воды. Это показано для отверждения 4,4′-диаминодифенилметаном методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии и подтверждено полуэмпирическими расчётами. Однако эта схема проверена только для одного ароматического амина. Вторая стадия наблюдалась лишь при выдержке отверждённого полимера при 170 °C, а на кривых ДТА не проявлялась. Результаты расчётов не сопоставлялись с калориметрическими данными.

ТГФТ вводили в сетку жёсткого пенополиуретана. Это повышало термическую стабильность и коксовый остаток и снижало тепловыделение при горении [125]. В водной полиуретановой дисперсии ТГФТ был отвердителем и одновременно антипиреном [127]. На основе ТГФТ синтезирован гиперразветвлённый фосфорсодержащий полимер. Его применяли как реакционноспособный антипирен для эпоксидной смолы ДГЭБА, отверждённой м-фенилендиамином [128]. Кроме того, из

эпоксидных олигомеров и ТГФТ получены материалы с градиентом состава и свойств [129].

1.3.4. Реокинетические особенности фосфорсодержащих эпоксидных систем

При отверждении эпоксидно-аминного связующего растут вязкость и динамические модули, затем наступает гелеобразование. Эти изменения определяют технологическое окно пропитки и свойства отверждённой матрицы. Отверждение идёт двумя путями. Первичные и вторичные аминогруппы реагируют с эпоксидными группами без катализатора. Образующиеся при этом гидроксильные группы ускоряют реакцию, поэтому она идёт и автокаталитически. Кинетику отверждения обычно изучают методом ДСК. Энергию активации рассчитывают изоконверсионными методами, например методом Фридмана. Они дают энергию активации для каждой степени конверсии, и кинетическую модель не нужно выбирать заранее.

До гелеобразования связующее ведёт себя как ньютоновская жидкость. В точке гелеобразования образуется пространственная сетка. Связующее теряет текучесть, а модуль накопления G′ быстро растёт. Вязкоупругое поведение вблизи гелеобразования и витрификации и его связь с кинетикой реакции рассмотрены в работах [130-134].

Вблизи температуры стеклования вязкость стеклующихся жидкостей сильно зависит от температуры. У одних жидкостей эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса. У других она заметно отклоняется от него и описывается уравнением Фогеля–Фульхера–Таммана [135, 136]. Энджелл предложил называть первые «прочными», а вторые «хрупкими» [137]. Степень отклонения характеризует индекс фрагильности m. Для эпоксидных олигомеров индекс фрагильности изучен мало.

Для RTM важно, при какой температуре и как долго связующее сохраняет минимальную вязкость. Этот интервал называют окном пропитки.

Важно также, как быстро после него растёт вязкость и когда наступает гелеобразование. Все эти параметры зависят от состава связующего. Режимы пропитки и отверждения подбирают по реологическим и кинетическим данным [131].

При введении фосфорсодержащих компонентов реокинетика эпоксидной системы существенно меняется. Характер изменений критически зависит от агрегатного состояния и реакционной способности модификатора. Большинство DOPO-производных, фосфазенов и полифосфорамидных отвердителей, рассмотренных в подразделе 1.3.2, представляют собой твёрдые или высоковязкие соединения. Их введение, как правило, повышает вязкость связующего и сужает температурное окно пропитки за счёт стерических ограничений подвижности реагирующих групп и более высокой энергии активации сшивания. Это делает подобные системы малосовместимыми с требованиями RTM-технологий [131].

Качественно иное реокинетическое поведение могут демонстрировать низковязкие жидкие реакционноспособные модификаторы, в частности ГЭФ. Благодаря низкой собственной вязкости и наличию нескольких реакционноспособных эпоксидных групп при атоме фосфора такие соединения способны снижать вязкость исходной эпоксидной композиции при сохранении или ускорении кинетики отверждения. Однако систематических исследований реокинетики ГЭФ-содержащих эпоксидных связующих в контексте RTM-технологий в литературе представлено ограниченно.

1.4. Органо-неорганические матрицы

Анализ разделов 1.2.1 и 1.3 показывает, что эпоксидные и неорганические связующие обладают взаимодополняющими, но не пересекающимися наборами свойств. Первые сочетают высокие механические и адгезионные характеристики с технологичностью переработки, но горючи; вторые негорючи и термостойки, но хрупки и сложны в формовании. Концептуальное решение, объединяющее

преимущества обоих классов, — создание гибридных органо-неорганических матриц, в которых структурная организация на уровне межфазной зоны обеспечивает синергию свойств.

Концепция гибридных органо-неорганических матриц основана на сочетании в единой структуре двух химически и функционально различных компонентов — органического полимерного и неорганического — с целью получения материала, превосходящего по комплексу свойств любой из исходных компонентов. На уровне ПКМ возможны два уровня гибридизации: 1) объёмная (формирование комбинированной матрицы по всему объёму композита) и 2) межфазная (создание неорганического промежуточного слоя на поверхности армирующего волокна с последующей пропиткой органическим связующим). Второй подход технологически более гибок, поскольку позволяет независимо оптимизировать химическое строение и реологические свойства каждого компонента. Для алюмофосфатов описаны гибридные сетчатые структуры с метилтриэтоксисиланом [138] и композиты с бисмалеимидной матрицей[139]. Алюмофосфатный каркас может служить в таких материалах и армирующей фазой [140]. Гибридные матрицы создают, чтобы снизить хрупкость и водопоглощение неорганических матриц и сохранить их негорючесть и термостойкость [39].

Межфазная зона между волокном и матрицей определяет передачу напряжений, ударопрочность и долговечность композита. Существенным недостатком углепластиков является склонность к расслоению по границе раздела фаз вследствие низкой адгезии, обусловленной химической инертностью углеродного волокна [1, 141, 142]. Для повышения адгезии поверхность волокна окисляют, обрабатывают плазмой или травят кислотами [143]. При этом на поверхности образуются карбоксильные, гидроксильные и карбонильные группы. Другой подход состоит в создании на поверхности волокна промежуточного слоя, который улучшает смачивание, адгезию и передачу напряжений [143, 144]. В такой слой вводят оксид кремния [145],

углеродные нанотрубки [146-148], оксид графена [149] и двумерные карбиды и нитриды переходных металлов MXene [150-155]. Металл-органические каркасы выращивают прямо на поверхности волокна [156]. Применяют также модификаторы биологического происхождения, например лигнин [157], полидопамин и гидроксиапатит [158-161].

Алюмофосфаты химически стабильны и термостойки. Они образуют пористую структуру с развитой поверхностью. Поэтому алюмофосфатное покрытие на углеродном волокне может сорбировать низкомолекулярные компоненты эпоксидного связующего и улучшать адгезию волокна к матрице. Сочетание фосфатов с углеродным волокном рассмотрено в работе [149]. В ней оксид графена прививали на поверхность углеродного волокна, а затем такое волокно использовали как армирующий материал для фосфатного покрытия. Обратное сочетание, когда фосфатное покрытие на волокне пропитывают эпоксидным связующим, в литературе систематически не изучено.

1.4.1. Межфазная зона в органо-неорганических матрицах

В последние годы от однородных промежуточных слоёв переходят к слоям с градиентом свойств. Такой слой создаёт плавный переход от жёсткого волокна к более податливой матрице. Это снижает концентрацию напряжений на границе раздела, улучшает передачу напряжений и уменьшает склонность к расслоению [162, 163]. Получены промежуточные слои с градиентом модуля упругости [164], а также «мягко-жёстко-мягкие» структуры, которые дополнительно рассеивают энергию при ударных нагрузках [165]. Например, углеродные нанотрубки в сочетании с танином и аминосодержащим силсесквиоксаном повысили межфазную прочность при сдвиге до 111,94 МПа. Это на 84 % больше, чем у композита на необработанном волокне [165]. Такой эффект связывают с совместным действием нескольких механизмов адгезии и механическим сцеплением на границе раздела [148, 166].

Концепция функционально-градиентных материалов была развита для металлокерамических систем [167], затем распространена на полимерные материалы [168]. Градиент свойств можно создать не только в промежуточном слое на волокне, но и в самой полимерной матрице. В эпоксидных матрицах для этого используют ограниченную совместимость эпоксидных олигомеров с фосфорсодержащими компонентами. Ранее показано, что эпоксидиановая смола и ТГФТ при определённых составах и температурах совместимы ограниченно. Компоненты такой смеси расслаиваются, и при отверждении возникший градиент состава закрепляется. В результате получают материал с регулируемым распределением компонентов и физико-механических свойств по сечению [129, 169].

Сходный подход применим и к гибридным системам, в которых неорганическое покрытие на углеродном волокне контактирует с органическим связующим, содержащим фосфорсодержащий компонент. Пористая алюмофосфатная фаза способна выступать селективным сорбентом для одного из компонентов органического связующего. Это обеспечивает локальное обогащение межфазной зоны фосфорсодержащим мономером и формирование градиентного перехода. Возможности формирования такого градиентного органо-неорганического перехода и механизмы перераспределения компонентов в литературе систематически не изучены и составляют предмет экспериментальной части работы.

1.4.2. Анализ межфазных взаимодействий

Количественная оценка межфазных взаимодействий в гибридных системах базируется на анализе поверхностно-энергетических характеристик контактирующих фаз. Уравнение Юнга связывает краевой угол смачивания с поверхностными натяжениями твёрдого тела, жидкости и межфазной границы. На его основе уравнение Юнга–Дюпре позволяет рассчитать работу адгезии. Однако по краевому углу и поверхностному натяжению нельзя

судить о природе взаимодействий. Поверхностная энергия твёрдого тела складывается из дисперсионной и полярной составляющих [170-172]. Поэтому для описания межфазных взаимодействий поверхностную энергию разделяют на составляющие с помощью моделей Фоукса, Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каэлбле и ван Осса–Чодхари–Гуда. В настоящей работе использовали метод Фоукса.

Алюмофосфатные покрытия пористы, а на пористых материалах применение метода сидячей капли затруднено. Мешают капиллярные эффекты, шероховатость поверхности и пропитка [173-175]. Если не учитывать составляющие поверхностной энергии, краевые углы можно истолковать неоднозначно, особенно на химически активных или неоднородных поверхностях [171, 176]. Дополнительную сложность создаёт возможное изменение состава жидкости на границе раздела. При контакте с полярной поверхностью молекулы могут избирательно ориентироваться, и структура межфазного слоя меняется. Такие эффекты особенно выражены в бинарных жидких системах, компоненты которых различаются по полярности и склонности к специфическим взаимодействиям [177-180].

Дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии алюмофосфатных покрытий разного состава изучены мало. Систематических данных о том, как они влияют на смачивание и сорбцию при контакте с эпоксидными связующими, содержащими фосфорсодержащие компоненты, в литературе нет.

1.5. Технологические особенности переработки методами пропитки

1.5.1. Требования к связующим

Технологию RTM широко применяют при производстве эпоксидных ПКМ авиационного назначения [40, 41, 181, 182]. Сухую армирующую преформу укладывают в закрытую форму, под давлением подают в неё связующее и затем отверждают. Разновидности метода различаются перепадом давления и требованиями к вязкости связующего. Так, для

высокоскоростного RTM под высоким давлением (HP-RTM) нужны специальные низковязкие составы [45]. Наиболее распространённым эпоксидным связующим для RTM в авиации является RTM6. Оно технологично и обеспечивает высокие механические свойства. Однако высокая горючесть матрицы на основе RTM6 ограничивает её применение в авиационных конструкциях [19, 42, 43, 183]. Поэтому актуальна разработка низковязких связующих пониженной горючести для RTM.

Критической проблемой для RTM-технологий является фильтрационное разделение компонентов связующего при прохождении через волокнистую преформу. Дисперсные наполнители, в том числе твёрдые антипирены, задерживаются слоями ткани. Это приводит к их неравномерному распределению в готовом изделии и к нестабильности огнезащитных и механических характеристик [28-30]. Аналогичная фильтрация зафиксирована и для наночастиц при размере, сопоставимом с характерным размером пор преформы [31, 32]. Для преодоления фильтрационной проблемы предложены альтернативные подходы. В работе [184] красный фосфор вводился не в смолу, а в замасливатель армирующего волокна. Нанесение фосфорсодержащих покрытий на углеродное волокно методом послойного осаждения позволяет достичь равномерного распределения фосфора в преформе до стадии пропитки, однако трудоёмкость процесса ограничивает его практическое применение [185]. Фильтрации можно избежать, если применять жидкие антипирены. Они смешиваются со связующим и не задерживаются преформой. Жидкие фосфорсодержащие добавки предлагают вместо порошкообразных, поскольку порошки сильно повышают вязкость связующего [44]. Для HP-RTM предложен низковязкий бифункциональный силоксан на основе фосфафенантрена [45]. Другой путь состоит в том, чтобы до пропитки сформировать на поверхности волокна неорганическое покрытие. Такой подход на основе алюмофосфатных покрытий рассмотрен в разделе 1.4.

Фосфор при этом попадает в преформу до RTM-пропитки и не подвержен фильтрационному разделению.

Численное моделирование процесса пропитки в программных комплексах типа PAM-RTM позволяет прогнозировать фронт течения связующего, выявлять потенциальные зоны сухих пятен и оптимизировать расположение ворот впрыска и вентиляционных отверстий ещё на стадии проектирования технологии. Входными данными служат проницаемость преформы, вязкость связующего как функция температуры и времени и геометрические параметры оснастки. Моделирование пропитки в PAM-RTM было проведено, в частности, для композитов на основе алюмоборофосфатного связующего и базальтовой ткани [186]. Применение численного моделирования существенно сокращает число экспериментальных итераций при освоении новых типов связующих и изделий.

1.5.2. Получение ПКМ с фосфатной и органо-неорганической матрицами

В отличие от эпоксидных связующих, которые обычно не содержат растворителей, АФС, АБФС, АХФС и алюмосиликатные связующие содержат много воды. Вода обеспечивает низкую вязкость связующего при пропитке, но при нагреве выделяется в виде пара. Если режим отверждения не учитывает этого, материал получается пористым, а его механические характеристики снижаются

Получить композиты с высокой степенью наполнения тканью на основе фосфатных связующих значительно сложнее, чем материалы с короткими волокнами. Работ в этом направлении очень мало. Для пропитки ткани применяли вакуумную инфузию [186]. Стеклопластик на алюмофосфатном связующем получали формованием под давлением из высушенных препрегов, в которых связующее содержало порошковый наполнитель [187]. Препреги из однонаправленного стекловолокна и раствора алюмофосфата формовали горячим прессованием [188]. Для

улучшения пропитки углеродных волокон геополимером на основе метакаолина применяли ультразвук [189]. Максимальное содержание ткани в композитах на гетерогенном связующем составило около 25 масс.%, а на гомогенном 56 масс.% [190]. Поэтому связующие без дисперсных частиц технологически предпочтительнее.

Получение композитов на неорганических связующих включает несколько стадий. Сначала ткань пропитывают водным раствором связующего. Вязкость раствора и смачивание волокна зависят от температуры, поэтому температуру пропитки нужно правильно выбрать. Затем препрег сушат при умеренной температуре. Избыток воды удаляется, и поверхность препрега становится липкой, что необходимо для выкладки слоёв. Пакет препрегов формуют в вакуумном мешке, постепенно поднимая температуру до температуры отверждения. Мешок уплотняет слои и отводит пары воды и газы. От режима нагрева зависят степень наполнения и пористость изделия. Некоторые изделия затем дополнительно термообрабатывают при высокой температуре, чтобы завершить поликонденсацию и улучшить механические свойства [189].

Прочность композитов на основе фосфатных связующих и тканей всё ещё заметно ниже, чем у эпоксидных композитов. Отчасти это связано с пористостью и хрупкостью неорганической матрицы, отчасти с недостаточной отработкой технологии. Режимы пропитки, сушки и формования обычно подбирают эмпирически. Их связь с реологическими и поверхностными характеристиками связующих систематически не изучена. Для алюмофосфатных растворов мало и самих реологических данных в широком интервале температур. Поэтому для оптимизации технологии необходимо подробное изучение свойств неорганических связующих и препрегов на их основе.

Для гибридных органо-неорганических матриц задача сложнее. Режимы нанесения алюмофосфатного покрытия, пропитки эпоксидным связующим, гелеобразования и отверждения необходимо согласовать между

собой. Технология получения ПКМ, в которых алюмофосфатный слой на волокне сочетается с фосфорсодержащим эпоксидным связующим, в литературе систематически не описана.

1.6. Заключение к литературному обзору

Проведённый анализ литературы позволяет охарактеризовать современное состояние исследований в области ПКМ пониженной горючести на основе органических, неорганических связующих и гибридных органо-неорганических матриц и выделить два вопроса, на разрешение которых направлена настоящая работа.

Перспективным направлением является получение композитов на основе неорганических связующих. Для этого необходимо систематическое исследование реологического поведения водных растворов АФС, АБФС и АХФС в широком диапазоне температур с применением осцилляционной реометрии. В литературе таких данных не обнаружено. Для разработки технологического процесса получения углекомпозитов на основе неорганических связующих и выбора технологических режимов пропитки и формования необходимо подробное изучение смачивающей способности, поверхностного натяжения алюмофосфатных растворов при изменении температуры.

Вторым компонентом органо-неорганической матрицы является фосфорсодержащее эпоксидное связующее. Среди реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов ГЭФ выделяются жидким агрегатным состоянием, низкой собственной вязкостью и наличием нескольких реакционноспособных эпоксидных групп при атоме фосфора. Это качественно отличает их от твёрдых и высоковязких DOPO-производных, фосфазенов и большинства фосфорсодержащих отвердителей. Вместе с тем детальное сравнительное изучение кинетики отверждения ГЭФ высокотемпературными ароматическими аминными отвердителями в литературе не проводилось. Для разработки состава фосфорсодержащего

эпоксидного связующего представляло интерес подробно исследовать процесс отверждения глицидиловых эфиров кислот фосфора с привлечением методов реологии, ДСК, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов.

Изложенные пробелы определяют содержание экспериментальных глав диссертации. Глава 3 посвящена реологическим и поверхностным характеристикам АФС-, АБФС- и АХФС-связующих, технологическим режимам получения и свойствам углекомпозитов на их основе. В главе 4 исследован процесс отверждения ГЭФ и их применение в фосфорсодержащих эпоксидных связующих. В главе 5 рассматриваются формирование алюмофосфатных покрытий на углеродном волокне и закономерности межфазного взаимодействия с фосфорсодержащими эпоксидными связующими. Глава 6 посвящена технологии получения и комплексу эксплуатационных свойств углепластиков с разработанной органо-неорганической матрицей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристики исходных компонентов

Алюмофосфатные связующие и компоненты щёлочеактивированных алюмосиликатных систем

В качестве неорганических связующих были использованы три коммерческие алюмофосфатные композиции производства ООО «Бинхен Баумастер» (Россия): алюмофосфатная (АФС) Binterm® AP, алюмоборофосфатная (АБФС) Binterm® ABP и алюмохромофосфатная (АХФС) Binterm® ACP. Все три состава — вязкие прозрачные жидкости. Прочность на сжатие алюмофосфатных покрытий, отверждённых при комнатной температуре, составляет 29 ± 3 МПа в зависимости от типа состава. Состав связующих по данным производителя приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Состав алюмофосфатных связующих, масс.%

Компонент	АФС	АБФС	АХФС
P_2O_5	40,0	39,0	37,5
Al_2O_3	8,1	9,0	8,5
B_2O_3	—	2,0	—
Cr_2O_3	—	—	4,0
H_2O	51,9	50,0	50,0

Для регулирования вязкости и смачивающей способности алюмофосфатные связующие разбавляли дистиллированной водой. Готовили серии составов № 1–5 с возрастающим содержанием воды. Содержание воды в составах приведено в таблице 2.2. Состав № 1 соответствует исходной композиции по таблице 2.1.

Таблица 2.2 — Массовая доля воды в разбавленных растворах АФС, АБФС и АХФС, %

№	АФС	АБФС	АХФС
1	51,9	50,0	50,0
2	75,95	75,0	75,0
3	87,98	87,5	87,5
4	93,99	93,75	93,8
5	97,0	96,87	96,95

Для щёлочеактивированного алюмосиликатного связующего использовали метакаолин марки ВМК-45 (ООО «Синерго», Россия), содержащий 52 % SiO_2 и более 42 % Al_2O_3. Активатором служил раствор силиката натрия с содержанием силиката натрия 30–31 % и гидроксида натрия 9 %. Для модификации геополимерной матрицы применяли акриламидный полимер Flopaam™ FP 5115 (SNF Floerger, Бразилия) со средней молярной массой (12–15) $\cdot 10^6$ г/моль.

Эпоксидные смолы, фосфорсодержащие эпоксидные мономеры и ароматические аминные отвердители

Основным компонентом эпоксидного связующего служила низковязкая эпоксидная смола DER-354 (Olin Corporation, США) на основе диглицидилового эфира бисфенола F (ДГЭБФ). Благодаря низкой вязкости она подходит для пропитки преформ методом RTM. Структурная формула DER-354 приведена на рисунке 2.1.

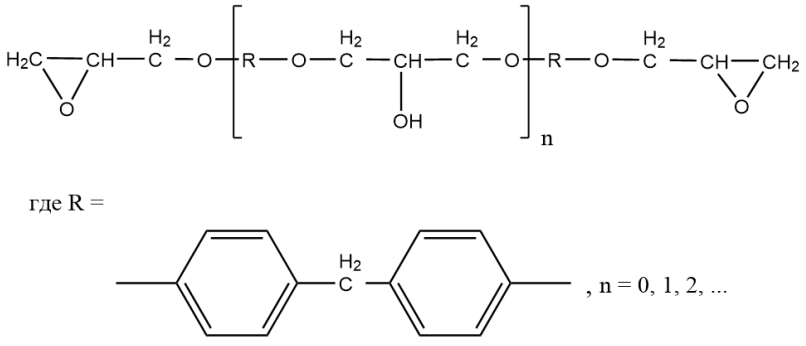


Рисунок 2.1 — Структурная формула эпоксидной смолы DER-354

В модельных экспериментах по расчёту работы адгезии (раздел 5.3) применяли эпоксидиановую смолу ЭД-20 — отечественный ДГЭБА-олигомер с эпоксидным числом 22,0 ± 0,4 %. ЭД-20 выбран как модельный ДГЭБА: его химическая структура однозначна, олигомер широко представлен в исследованиях эпоксидных связующих.

Для методической отработки совместного определения температуры стеклования, фрагильности и липкости (раздел 4.3) использовали серию эпоксидиановых олигомеров ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-10 и ЭД-8 (ООО «ХИМЭКС Лимитед», Россия). Олигомеры различаются молекулярно-массовыми характеристиками. В исследованных интервалах температур и времени выдержки их состав и структура стабильны. Молекулярные характеристики серии приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 — Молекулярные характеристики эпоксидиановых олигомеров

Олигомер	ЭЭМ, г/экв	Mn, г/моль	Mw, г/моль	MMP
ЭД-8	430	880	1214	1,38
ЭД-10	330,8	801	1153	1,44
ЭД-16	238,9	521	608	1,16
ЭД-20	195,5	400	420	1,05
ЭД-22	183,0	390	398	1,02

Примечание. ЭЭМ — эпоксидная эквивалентная масса; Mn — среднечисловая, Mw — среднемассовая молекулярная масса; MMP — молекулярно-массовое распределение.

Фосфорсодержащими эпоксидными олигомерами служили глицидиловые эфиры кислот фосфора (ГЭФ): триглицидилфосфат (ТГФТ), диглицидилметилфосфат (ДГМФТ) и диглицидилметилфосфонат (ДГМФН). Олигомеры синтезированы в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН по методике [124]. ТГФТ получен по методике [127], модифицированной в том же институте [191]. Промышленно ГЭФ не выпускаются. Их применение в качестве реакционноспособных антипиренов обусловлено наличием в молекуле глицидильных групп и атома

фосфора. Атом фосфора обеспечивает огнезащитный эффект в отверждённом полимере. Структурные формулы ГЭФ приведены на рисунке 2.2.

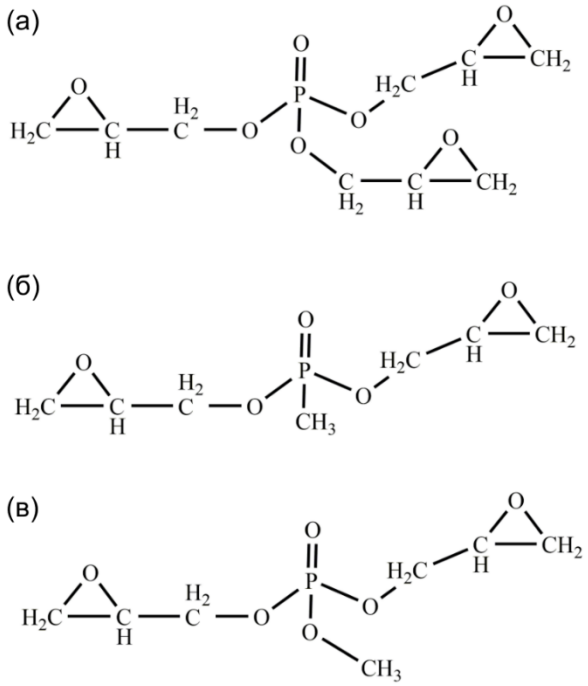


Рисунок 2.2 — Структурные формулы глицидиловых эфиров кислот фосфора: (а) триглицидилфосфат ТГФТ, (б) диглицидилметилфосфат ДГМФТ, (в) диглицидилметилфосфонат ДГМФН

Отвердителями служили два ароматических амина. Высокотемпературный отвердитель DEH-650 (Olin Corporation, США), основной компонент которого — 3,5-диэтилтолуолдиамин (ДЭТДА), имеет эквивалентную массу амина 46 г/экв. Жидкий ДЭТДА (марка НТ-187, ООО «ХИМЭКС Лимитед», Санкт-Петербург) применяли при исследовании взаимодействия ГЭФ с аминами (раздел 4.1). Порошкообразный 4,4′-диаминодифенилсульфон (ДАДФС, ООО «Элортек», Москва) использовали как второй ароматический отвердитель в той же серии. Структурные формулы отвердителей приведены на рисунке 2.3.

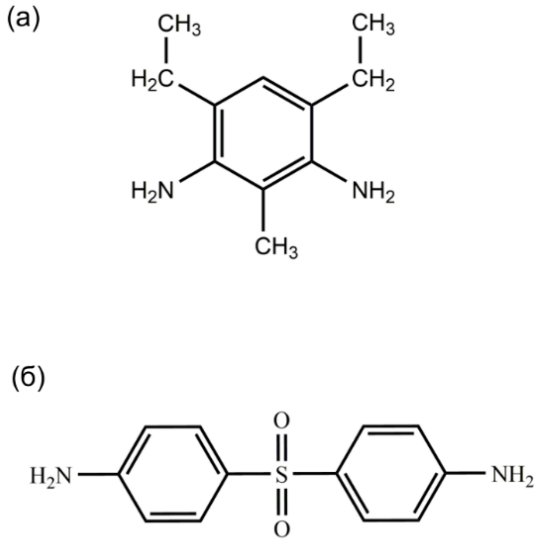


Рисунок 2.3 — Структурные формулы аминных отвердителей: (а) 3,5-диэтилтолуолдиамин ДЭТДА, (б) 4,4′-диаминодифенилсульфон ДАДФС

Физические характеристики основных компонентов эпоксидного связующего для углепластиков приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 — Физические свойства основных компонентов эпоксидного связующего

Компонент	Плотность, г/см³	Вязкость при 25 °C, мПа·с	Эквивалентная масса, г/экв	Показатель преломления
DER-354	1,19	3400–4200	170	1,576
ТГФТ	1,37	35	90	1,4602
DEH-650	1,04	365	46	—

Армирующие углеродные ткани

Основным армирующим материалом служила углеродная ткань УТР1000-3-200П полотняного переплетения (ООО «Ниагара», Россия). Толщина ткани 0,2 мм, поверхностная плотность 200 г/м², нити — из углеродного волокна 3К. Прочность волокна при растяжении 4,0 ± 0,2 ГПа, модуль упругости при растяжении 240 ± 6 ГПа.

2.2. Подготовка образцов

Формирование алюмофосфатных покрытий на углеродной ткани

Алюмофосфатное покрытие на углеродной ткани формировали следующим образом. Образцы ткани погружали в водные растворы алюмофосфатных связующих различного состава (составы № 1–5, таблица 2.2) и выдерживали 15 мин. Пропитку проводили при пониженной температуре, в интервале 0–10 °С, где вязкость растворов минимальна [192, 193]. Затем образцы извлекали, давая раствору стечь с ткани. Пропитанную ткань подвергали ступенчатой термообработке: 3 ч при 100 °С, 3 ч при 250 °С и 1 ч при 350 °С [194].

Массовое соотношение ткани и фосфатного покрытия контролировали взвешиванием образцов до пропитки, после пропитки и после сушки. Массу формируемого покрытия регулировали содержанием воды в растворе. Рабочую концентрацию раствора выбирали по результатам главы 5.

Покрытие скрепляет волокна ткани, поэтому нити не осыпаются при раскрое и заготовки получаются точными. При необходимости ткань сушили прямо на пресс-форме, чтобы преформа приняла заданную форму.

Поверхностную энергию алюмофосфатных покрытий и работу адгезии эпоксидных систем определяли на графитовых пластинах, которые моделируют поверхность углеволокна. Композиции наносили при пониженной температуре, выдерживали при комнатной температуре, затем нагревали до 60 °С и выдерживали 1 ч. Покрытия на графите термообрабатывали 30 мин при 100 °С, 30 мин при 200 °С и 1 ч при 350 °С [193].

Получение эпоксидных и фосфорсодержащих эпоксидных композиций

Композиции ГЭФ с ароматическими аминами готовили в стехиометрическом соотношении. Это соотношение определяли по максимуму теплового эффекта реакции по данным ДСК и по максимуму температуры стеклования по данным ДМА. Жидкий отвердитель ДЭТДА

вводили при комнатной температуре с перемешиванием в течение 5 мин. Порошкообразный ДАДФС растворяли в жидком ГЭФ при нагревании композиции до 90 °С с перемешиванием до полного растворения. Композиции с ДЭТДА отверждали ступенчато с подъёмом температуры до 200 °С, с ДАДФС — до 240 °С. Образцы для ДМА отверждали в тефлоновой форме.

Фосфорсодержащее эпоксидное связующее для углепластиков готовили смешением смолы DER-354 с ТГФТ. Концентрация ТГФТ зависит от наличия алюмофосфатного покрытия на углеродной ткани.

Для углепластиков на основе органического связующего без алюмофосфатного покрытия (раздел 4.4) концентрация ТГФТ составляла 20 масс.%. При этой концентрации эпоксидная композиция имеет вязкость, пригодную для трансферного формования, а отверждённый полимер — пониженную горючесть [195].

Для углепластиков с органо-неорганической матрицей (главы 5, 6) концентрацию ТГФТ повышали до 30 масс.%. Часть ТГФТ избирательно сорбируется алюмофосфатным покрытием на поверхности углеволокна с формированием переходного слоя (раздел 5.2). По оценке, в объёме матрицы остаётся не менее 22 масс.% ТГФТ, то есть не меньше, чем в контрольном связующем. Этого достаточно, чтобы обеспечить снижение вязкости связующего, пониженную горючесть и сохранение физико-механических и теплофизических характеристик углепластика [195].

Отвердитель DEH-650 вводили в стехиометрическом соотношении с учётом суммарной эквивалентной массы амина в смеси DER-354/ТГФТ. Перед формованием связующее дегазировали в термошкафу при 60 °С.

Изготовление углепластиков и углекомпозитов методами RTM и вакуумного формования

Углепластики с эпоксидной и органо-неорганической матрицами получали методом RTM. Слои углеродной ткани с алюмофосфатным

покрытием или без него укладывали в замкнутую пресс-форму. Преформу пропитывали эпоксидным связующим при 80 °C и давлении инжекции 2 бар на установке Isojet 69960 (Corbas, Франция). Отверждали ступенчато: 120 мин при 110 °C, 60 мин при 140 °C и 30 мин при 170 °C. Схема RTM-процесса приведена на рисунке 2.4.

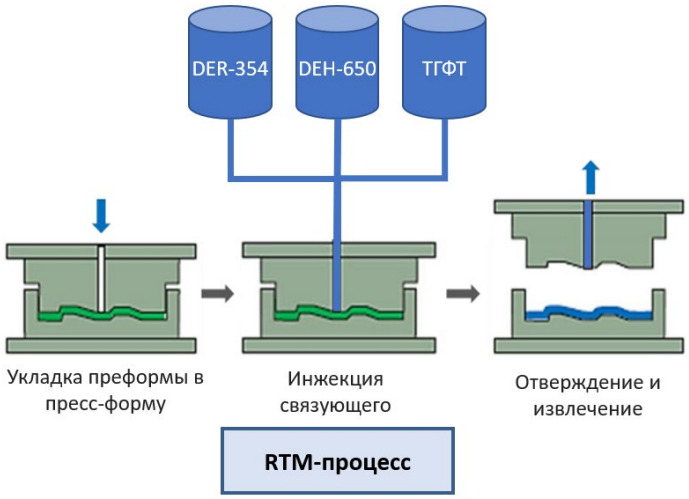


Рисунок 2.4 — Принципиальная схема RTM-процесса изготовления углепластиков на фосфорсодержащем эпоксидном связующем

Углекомпозиты на основе неорганических связующих — алюмофосфатных и щёлочеактивированном алюмосиликатном — получали вакуумным формованием. Слои ткани, пропитанные неорганическим связующим, подсушивали и укладывали на металлическую оснастку, обработанную антиадгезионным составом. Сверху размещали разделительную перфорированную плёнку, впитывающий и дренажный слои. Пакет герметизировали полиимидной вакуумной плёнкой. Вакуумный мешок подключали к насосу с остаточным давлением 50 мбар и помещали в термошкаф со ступенчатым подъёмом температуры до 200 °C. Дальнейшую термообработку отверждённого углекомпозита проводили в прессе при 350 °C и давлении 3 бар в течение 1 ч.

Степень наполнения углепластиков на основе органического связующего определяли методом выжигания матрицы по ASTM D3171-15: рассчитывали объёмную долю армирующего наполнителя и пористость. Для

углекомпозитов на алюмофосфатном связующем и углепластиков с органо-неорганической матрицей стандартный метод выжигания неприменим — алюмофосфатное покрытие имеет керамическую природу и сохраняет массу до 1000 °C. В этом случае массовую долю компонентов определяли выжиганием углеродного волокна при 600 °C в окислительной атмосфере. Массу неорганической матрицы рассчитывали по остаточной массе. Для определения объёмной доли алюмосиликатного связующего образец предварительно гидрофобизировали окунанием в расплавленный парафин. Пористость углекомпозитов на алюмофосфатных связующих определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ Р 56682–2015 и ГОСТ Р 56679–2015. Чтобы образец не впитывал воду, его покрывали парафиновой плёнкой. Массу и плотность плёнки учитывали при расчёте.

2.3. Методы исследования

Термические методы

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли на калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Измерения вели в неизотермическом режиме в атмосфере азота, в закрытых алюминиевых тиглях. Кинетику отверждения изучали при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Кинетические параметры рассчитывали по термограммам в программе Thermokinetics 3 (Netzsch). Энергию активации определяли изоконверсионным методом Фридмана.

Температуру стеклования эпоксидиановых олигомеров определяли методом ДСК при скоростях нагрева и охлаждения 10, 20, 30, 40 и 50 К/мин. Масса образца составляла 5–7 мг.

Термическую стабильность неорганических полимеров характеризовали методом совмещённой термогравиметрии и ДСК (ТГ/ДСК) на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch) в динамической атмосфере аргона при расходе газа 75 мл/мин. Для анализа газообразных продуктов термоанализатор сопрягали с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C

Aeolos (Netzsch). Отщепление воды при циклизации фосфорсодержащих полимеров регистрировали по ионному току m/z = 18. Кривые обрабатывали в программе Proteus Analysis (Netzsch).

Коэффициент линейного термического расширения композитов измеряли на термомеханическом анализаторе TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch) согласно ASTM E831. Образцы размером 25 × 6 × 6 мм нагревали со скоростью 1 К/мин; значение коэффициента фиксировали при 35 °C.

Динамический механический анализ (ДМА) отверждённых эпоксидных полимеров на основе ГЭФ проводили на приборе DMA 242 E (Netzsch) в режиме одиночной консоли при динамической силе 4 Н, частоте 1 Гц, амплитуде 20 мкм и скорости нагрева 5 К/мин; размеры образцов 40,7 × 5,2 × 2,7 мм. Время гелеобразования определяли также на приборе DMA 242 E (Netzsch) в мультичастотном режиме при частотах нагружения 1; 1,66; 2,5; 3,33; 5 и 10 Гц.

ДМА углекомпозитов выполняли на приборе DMA Q800 (TA Instruments, США) в режиме трёхточечного изгиба согласно ASTM D5023-15; регистрировали модуль накопления E′ и тангенс угла механических потерь tan δ; температуру стеклования определяли согласно ASTM D7028-07. Использовали динамическую силу 4 Н при частоте 1 Гц и амплитуде ±20 мкм, скорость нагрева 5 К/мин; размеры образцов 50 × 10 × 2 мм.

Реологические методы

Реологические характеристики связующих исследовали на ротационном реометре DHR2 (TA Instruments, США) с рабочим узлом «плоскость–плоскость». Применяли режимы вращения со скоростью сдвига 1,25 $с^{-1}$ и осцилляции с угловой частотой 10 рад/с. Температурные зависимости вязкости алюмофосфатных растворов получали в диапазоне 0–90 °C при скоростях нагрева 2,5; 5; 10 и 15 К/мин. Линейную область вязкоупругости определяли по амплитудным развёрткам деформации. За критическую принимали деформацию, соответствующую 90 %

максимального модуля упругости; измерения в неразрушающем режиме вели при деформации 0,01 %.

Реологические свойства эпоксидиановых олигомеров определяли на реометре DHR2 с узлом «плоскость–плоскость» диаметром 25 мм при зазоре 1 мм. Измерения вели в режиме осцилляции при частоте 1,59 Гц и амплитуде деформации 0,1 %, охлаждая образец со скоростью 5 К/мин. Так определяли вязкость до 10^7 Па·с. Вязкость от 10^7 до 10^{12} Па·с измеряли на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 (TA Instruments, США) в режиме сдвига при той же частоте. Реологические свойства эпоксидных связующих на основе DER-354 определяли на реометре HAAKE RheoStress 6000 с узлом «плоскость–плоскость» в режиме осцилляции.

Липкость связующих определяли на реометре HAAKE RheoStress 6000 методом отрыва параллельных плоскостей по методике [196], адаптированной к исследуемым объектам. Мерой липкости служила работа отрыва, то есть площадь под кривой отрыва. Липкость эпоксидных олигомеров измеряли на плоскостях диаметром 20 мм. Образец сжимали до зазора 1 мм, выдерживали 5 с при заданной температуре и поднимали верхнюю плоскость со скоростью 0,1 мм/с до зазора 10 мм. Образцы алюмофосфатных связующих перед испытанием сушили при 60 °С разное время, чтобы получить разное содержание остаточной воды. Их испытывали при 25 °С. Начальный зазор составлял 0,01 мм, после выдержки 10 с ротор поднимали со скоростью 1 мм/мин до зазора 0,5 мм.

Уплотняемость неотверждённых преформ оценивали на реометре HAAKE RheoStress 6000 с узлом «плоскость–плоскость» по методике [81, 197]. Пакет из десяти слоёв пропитанной ткани помещали на нижнюю плоскость измерительного узла. Ротор опускали со скоростью 1 мм/мин, уменьшая зазор с 3 до 1 мм, и регистрировали зависимость давления от толщины пакета. Испытания проводили при 25 °С [193]. По полученным данным выбирали давление формования, обеспечивающее требуемый коэффициент объёмного наполнения.

Поверхностные и адгезионные характеристики

Краевые углы смачивания определяли методом сидячей капли на анализаторе DSA20 EasyDrop (Krüss, Германия). Смачивание графитовых пластин и углеродного волокна растворами алюмофосфатов изучали в интервале от −10 до +60 °C с термостатированием в температурной камере. Углеродные волокна при измерении закрепляли на специальной рамке с горизонтальным натяжением. Тем же методом определяли смачивание отверждённых алюмофосфатных покрытий. На плоские подложки, графитовые пластины и покрытия, наносили каплю объёмом 5–10 мкл.

Поверхностную энергию твёрдых тел рассчитывали методом Фоукса с разложением на дисперсионную и полярную составляющие. В качестве тестовых жидкостей использовали дистиллированную воду и глицерин. Расчёт выполняли в программе анализатора DSA20 EasyDrop. Поверхностное натяжение жидких систем определяли на тензиометре K20 Easy Dyne (Krüss) методом отрыва кольца дю Нуи согласно ASTM D1590. В качестве подложки с известной дисперсионной составляющей поверхностной энергии ($\gamma_д \approx 19$ мДж/м², $\gamma_п = 0$) использовали политетрафторэтилен.

Работу адгезии рассчитывали двумя способами. Уравнение Юнга–Дюпре использует экспериментально измеренный краевой угол смачивания. Модель Фоукса опирается на объёмные значения дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии и предполагает их аддитивность. Измерения смачивания и поверхностного натяжения при комнатной температуре проводили при 22–23 °C и относительной влажности 40–50 %.

Спектральные и структурные методы

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) методом таблетирования с KBr в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹; 32 сканирования при разрешении 1 см⁻¹. Количественный анализ полос проводили относительно внутреннего стандарта — полосы фенильного кольца при 1610 см⁻¹.

Морфологию поверхности углеродных волокон и микроструктуру поперечных сечений углекомпозитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA CrossBeam с энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max (Oxford Instruments). Применяли режим вторичных электронов: ускоряющее напряжение 5 кВ, ток пучка 75 пА, апертурная диафрагма 30 мкм. Перед исследованием на образцы наносили проводящее графитовое покрытие толщиной 15 нм с помощью вакуумного напылителя Quorum Q150T ES.

Оптическую микроскопию поперечных шлифов углекомпозитов проводили на микроскопе Olympus GX51F. Образцы заливали в акриловую смолу и шлифовали до толщины 1,1 ± 0,05 мм. На этом же микроскопе определяли гранулометрический состав порошков метакаолина: распределение размеров проводили более чем по 1200 частицам с использованием программного обеспечения SIAMS 700.

Избирательность сорбции компонентов смеси DER-354/ТГФТ алюмофосфатным покрытием оценивали рефрактометрическим методом [198, 199]. Показатели преломления DER-354 и ТГФТ различаются (таблица 2.4), поэтому изменение состава жидкой фазы регистрируется по показателю преломления смеси. Связь показателя преломления бинарной смеси с объёмными долями компонентов описывается приближением аддитивности удельных рефракций (правило Лоренц–Лоренца). Для разбавленных систем зависимость сводится к линейной $n = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2$. Показатель преломления измеряли на лабораторном рефрактометре ИРФ-454 Б2М (Казанский оптико-механический завод, Россия). Высушенные образцы покрытой ткани погружали в смесь ТГФТ/DER-354 в соотношении 1:1 по массе. Через определённые промежутки времени отбирали пробы смеси и измеряли их показатель преломления. По полученным данным строили кинетические кривые сорбции с учётом масс раствора олигомеров и алюмофосфатного покрытия.

Диэлектрический анализ как метод контроля вязкости и кинетики отверждения

Метод диэлектрического анализа (ДЭА) применяли для контроля вязкости и степени отверждения эпоксидных связующих в неразрушающем режиме [200]. В отличие от ДСК и вискозиметрии, ДЭА позволяет контролировать весь цикл отверждения, в том числе непосредственно в технологическом процессе. Измерения проводили на компактном диэлектрическом анализаторе DEA 288 Epsilon (Netzsch, Германия) при частотах 1, 10, 100 Гц, 1 и 10 кГц в изотермическом и неизотермическом режимах, со скоростью нагрева 3 К/мин. Применяли одноразовые гребенчатые датчики Mini-IDEX 100/40 и IDEX 11. Образец связующего наносили на датчик тонким слоем. Односторонняя измерительная схема датчика позволяет встраивать его в производственный процесс.

Основным диэлектрическим параметром, характеризующим процесс отверждения, является ионная вязкость — величина, обратная ионной проводимости. Ионная проводимость связана с фактором потерь соотношением:

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega,$$

где σ — ионная проводимость; ε″ — фактор потерь; ε_0 — электрическая постоянная ($8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ω — угловая частота, $\omega = 2\pi f$, f — частота измерения.

Определение проницаемости армирующего материала и моделирование процесса пропитки

Коэффициент проницаемости углеродной ткани с покрытием и без него определяли на экспериментальном стенде, собранном по методикам [201, 202]. Параметры пропитки регистрировали датчиками комплекса DIAMon Plus™ (Inasco, Греция). Общий вид стенда приведён на рисунке 2.5.

Пропитку преформы эпоксидным связующим моделировали в программном комплексе PAM-RTM (ESI Group, версия 13.5.0). Трёхмерную

модель изделия строили в системе Siemens NX 10. Исходными данными служили коэффициент проницаемости ткани, температура и давление пропитки, а также зависимость вязкости связующего от времени.

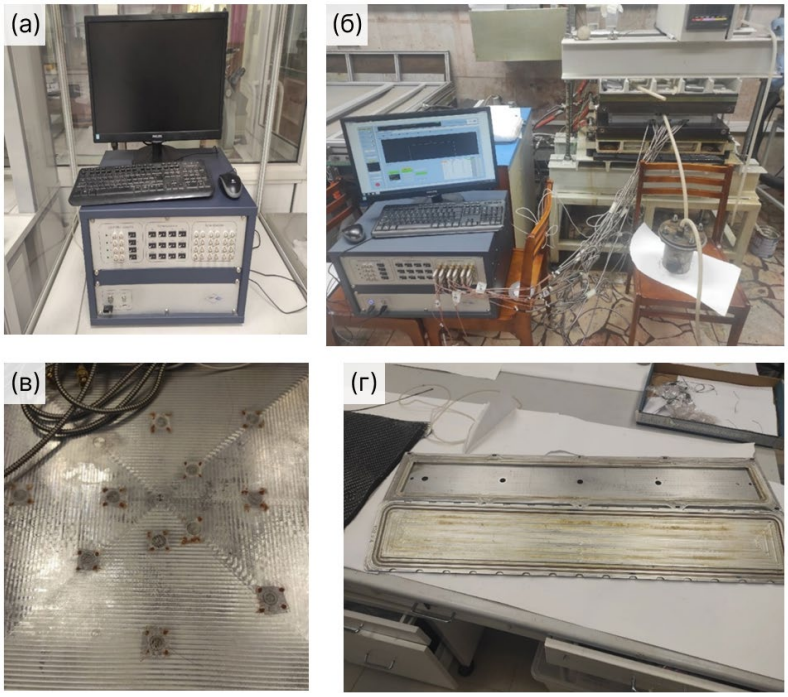


Рисунок 2.5 — Стенд для определения проницаемости: а — комплекс DIAMon Plus™; б — общий вид; в, г — оснастка с датчиками для радиальной и продольной пропитки

Физико-механические испытания

Механические испытания углекомпозитов проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5882 (100 кН). Испытания на изгиб выполняли по ASTM D790-10, на межслоевой сдвиг методом короткой балки по ASTM D2344. Испытания на одноосное растяжение проводили по ASTM D3039 при скорости перемещения траверсы 2 мм/мин. Для каждого вида испытаний использовали не менее шести образцов.

Стойкость к тепловому удару углекомпозитов на неорганических связующих оценивали циклическим термическим воздействием [193, 203]. Образцы помещали в нагретую до 400 °C муфельную печь, выдерживали 5 мин, затем быстро извлекали и охлаждали на воздухе до комнатной

температуры. На каждом цикле испытывали три образца. Остаточную прочность определяли после 5, 10 и 15 циклов. Для углекомпозитов на алюмофосфатных связующих измеряли прочность при изгибе, а для углекомпозита на алюмосиликатном связующем прочность при растяжении.

Испытания на горючесть

Горючесть полимеров и углепластиков оценивали по стандарту UL-94 методами вертикального и горизонтального горения [204]. Размер образцов составлял 130 × 13 × 3 мм. Категории V-0, V-1 и V-2 присваивали по времени самозатухания и наличию горящих капель, категорию HB по скорости горизонтального горения.

Кислородный индекс определяли по ASTM D2863. Критерием пониженной горючести считали значение не ниже 27 %. Скорость горения эпоксидных полимеров с содержанием ТГФТ от 0 до 30 масс.% определяли по ASTM D635 на образцах 120 × 50 × 10 мм.

Водопоглощение

Водопоглощение углекомпозитов определяли в соответствии с ISO 62. Образцы предварительно высушивали при 50 °C до постоянной массы, затем помещали в дистиллированную воду при 23 ± 1 °C. Через регламентированные промежутки времени образцы извлекали, удаляли поверхностную влагу фильтровальной бумагой и взвешивали методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Citizen Scale CY-64C с приставкой для гидростатического взвешивания (точность 0,1 мг). Водопоглощение W рассчитывали по формуле

$$W = [(m_t - m_0) / m_0] \cdot 100\ \%,$$

где m_0 — масса сухого образца, m_t — масса образца после выдержки в воде в течение времени t. Испытания проводили до достижения насыщения — постоянной массы при двух последовательных взвешиваниях с интервалом не менее 24 ч.

Квантово-химические расчёты механизмов реакций

Механизмы реакций отверждения и циклизации фосфорсодержащих эпоксидных систем (раздел 4.1) исследовали квантово-химическим моделированием методом теории функционала плотности (DFT) в программе ORCA [205]. Структуры молекул оптимизировали на уровне CAM-B3LYP/TZVPP [206]. Неспецифическую сольватацию учитывали в модели C-PCM [207] для двух растворителей с различной диэлектрической проницаемостью — ацетона (ε = 20,7) и тетрагидрофурана (ε = 7,25). Локальный энергетический минимум определяли с точностью оптимизации 10^{-5} Хартри. Тепловой эффект реакции рассчитывали как разность сумм энтальпий образования продуктов и реагентов.

ГЛАВА 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ: РЕОЛОГИЯ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Глава 3 посвящена исследованию реологических и поверхностных свойств водных растворов алюмофосфатных связующих, разработке технологических режимов получения углекомпозитов на их основе и исследованию их свойств.

3.1. Особенности реологического поведения алюмофосфатных растворов

На первом этапе была поставлена задача получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих. Изучение реологических свойств алюмофосфатов является важным этапом в оптимизации технологических процессов их производства.

Объектами реологического исследования служили три коммерческих связующих — алюмофосфат (АФС), алюмоборофосфат (АБФС) и алюмохромофосфат (АХФС); состав приведён в таблице 2.1.

Как правило, при нагревании вязкость жидкостей снижается. Растворы всех трёх алюмофосфатов ведут себя иначе. При нагревании от 0 до 10–20 °С их комплексная вязкость незначительно снижается, а при дальнейшем нагревании растёт (рисунок 3.1) [192].

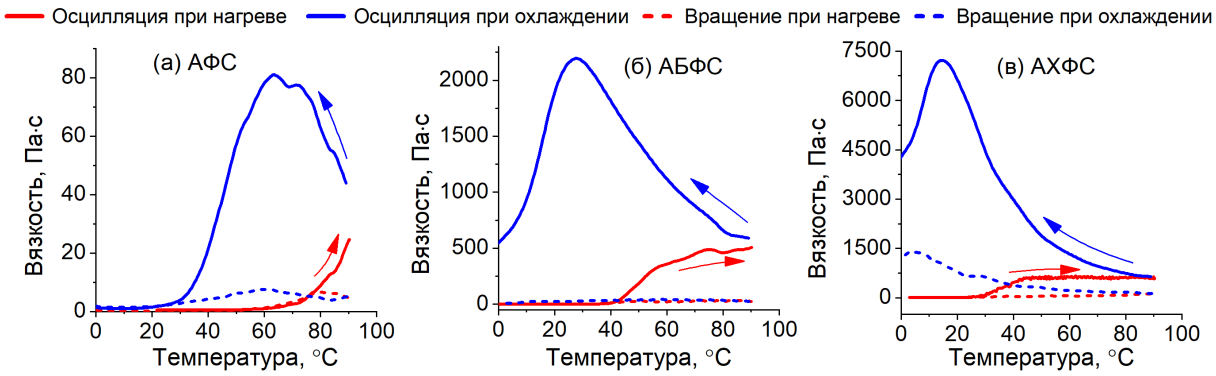


Рисунок 3.1 — Температурные зависимости комплексной и динамической вязкости растворов АФС (а), АБФС (б) и АХФС (в) при нагреве и охлаждении со скоростью 5 К/мин

Аномально сильное возрастание вязкости, особенно в режиме осцилляции, по-видимому, можно объяснить происходящим в связующих обратимым образованием пространственных сеток, приводящим к таким реологическим изменениям.

Кривые, полученные в режимах вращения и осцилляции, заметно различаются. При нагреве в режиме вращения вязкость растёт слабо, а в режиме осцилляции резко. Вращение ротора разрушает пространственные структуры, которые образуются в растворе. Поэтому прибор фиксирует лишь небольшой рост вязкости за счёт сохранившихся физических связей. В режиме осцилляции сетка, по-видимому, не разрушается, и этот режим чувствителен к таким структурам. Сильный рост вязкости при нагреве можно объяснить обратимым образованием пространственных сеток в растворах.

Модуль накопления G′ и модуль потерь G″ меняются с температурой так же, как комплексная вязкость (рисунок 3.2). При нагреве модули возрастают в интервале 70–80 °С для АФС, 40–50 °С для АБФС и 30–40 °С для АХФС. При охлаждении максимумы модулей смещены: 60–70 °С для АФС, около 30 °С для АБФС и около 20 °С для АХФС.

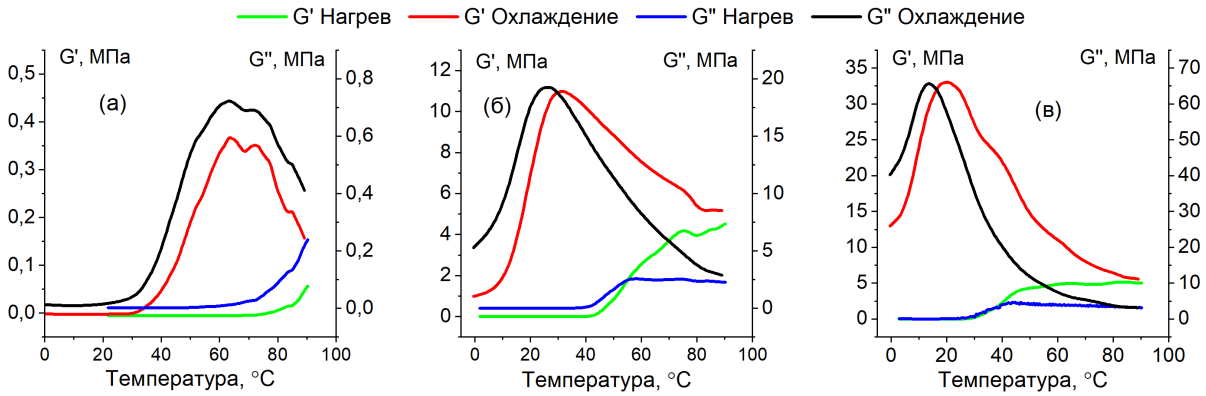


Рисунок 3.2 — Модули накопления G′ и потерь G″ алюмофосфатных растворов в зависимости от температуры при нагреве и охлаждении

Наблюдаемый рост вязкости термообратим. После измерений при повышенных температурах выдержка раствора при 0 °С возвращает комплексную вязкость к исходному значению (рисунок 3.3). Испарение воды при этом незначительно и на реологические характеристики практически не

влияет. Наблюдаемый рост вязкости объясняется обратимым образованием пространственных сеток физических связей за счёт межионной ассоциации.

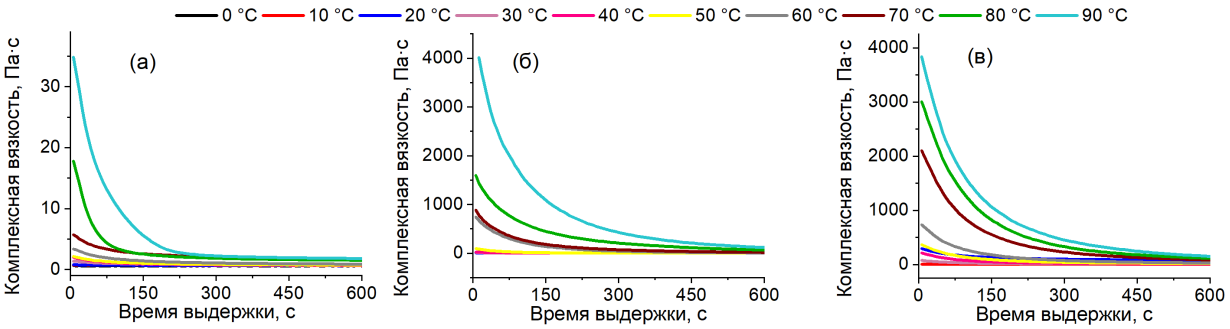


Рисунок 3.3 — Изменение комплексной вязкости АФС (а), АБФС (б) и АХФС (в) во времени при 0 °C после измерений при различных температурах

Снижение содержания воды при сохранении соотношения Al/P повышает вязкость и модули растворов (рисунок 3.4). Зависимость прослеживается во всём изученном интервале концентраций.

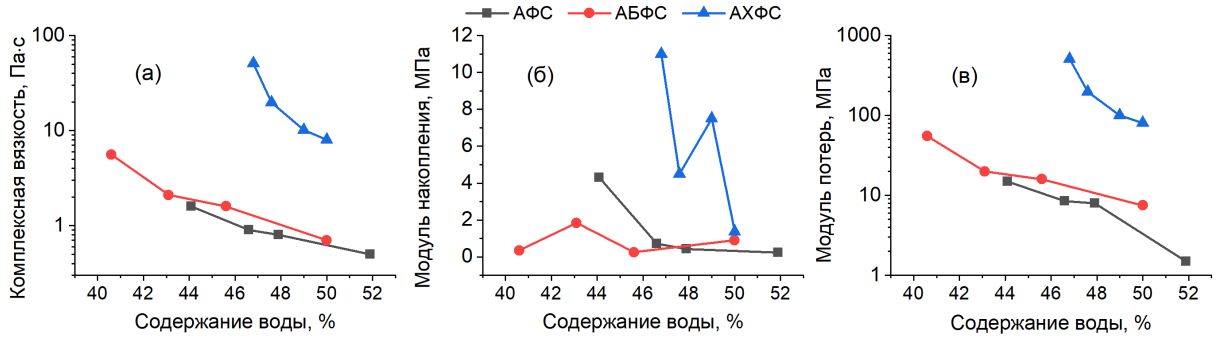


Рисунок 3.4 — Комплексная вязкость (а), модуль накопления (б) и модуль потерь (в) фосфатных связующих при T = 0 °C в зависимости от содержания воды

Скорость нагрева и охлаждения влияет на результат измерений. Уменьшение скорости нагрева смещает температуру начала роста вязкости в низкотемпературную область (рисунок 3.5) и увеличивает максимальное значение вязкости (рисунок 3.6). Аналогично ведут себя модули. Процессы структурирования протекают с конечной скоростью, и при высоких скоростях нагрева равновесие не достигается.

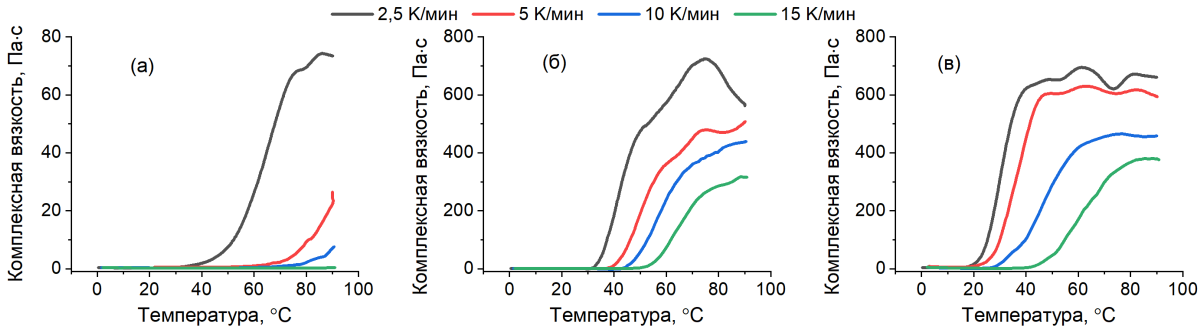


Рисунок 3.5 — Зависимость комплексной вязкости от температуры при различных скоростях нагрева: АФС (а), АБФС (б), АХФС (в)

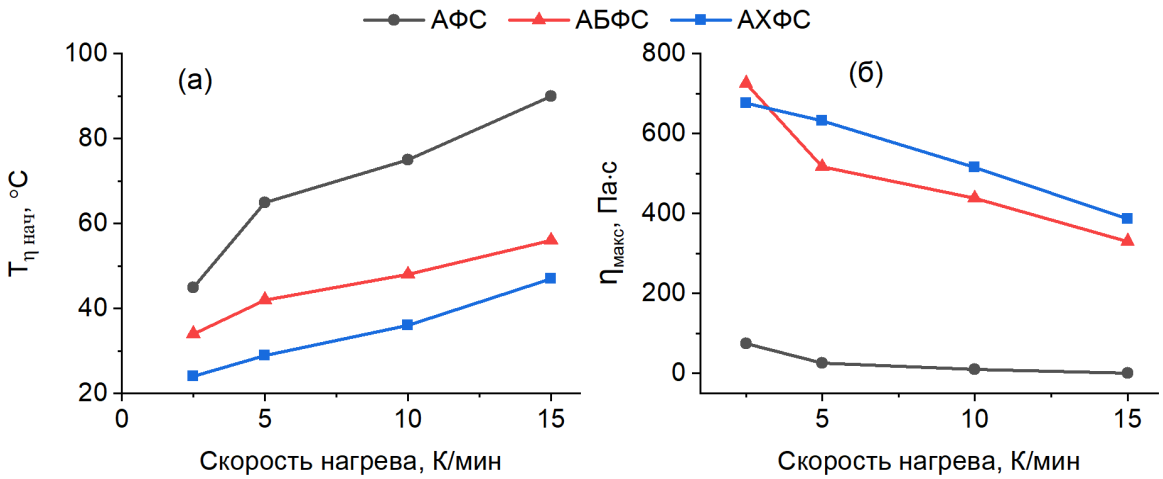


Рисунок 3.6 — Температура начала роста комплексной вязкости Tη нач (а) и максимальная комплексная вязкость ηмакс (б) растворов в зависимости от скорости нагрева

Скорость охлаждения также влияет на реологические свойства растворов алюмофосфатов (рисунок 3.7). Характер изменения комплексной вязкости при понижении температуры в целом сохраняется, но изменяются значения максимальной комплексной вязкости и температура максимума. С уменьшением скорости охлаждения максимальная комплексная вязкость возрастает для всех связующих (рисунок 3.8) [192].

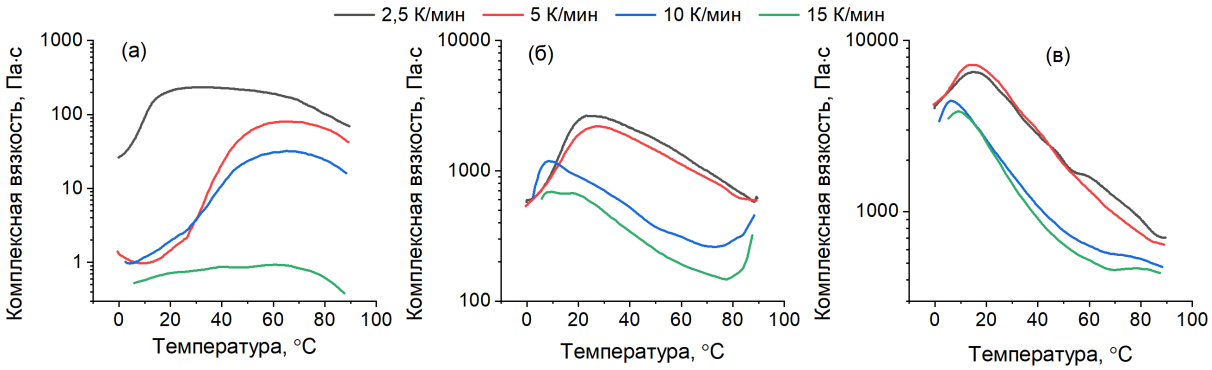


Рисунок 3.7 — Зависимость комплексной вязкости от температуры при различных скоростях охлаждения после нагрева с одинаковой скоростью: АФС (а), АБФС (б), АХФС (в)

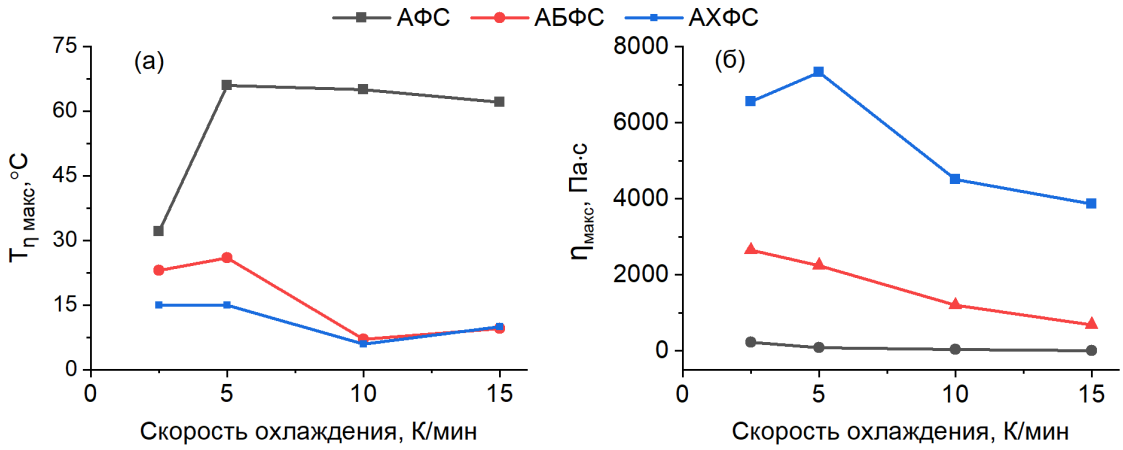


Рисунок 3.8 — Температура максимума комплексной вязкости $T_{\eta\ макс}$ (а) и максимальная комплексная вязкость $\eta_{макс}$ (б) растворов в зависимости от скорости охлаждения

В изотермическом режиме комплексная вязкость и модули растворов возрастают во времени при температурах выше 20 °С (рисунок 3.9). При 0 °С характеристики стабильны. Поэтому 0 °С принята как температура предварительного термостатирования образцов перед измерениями.

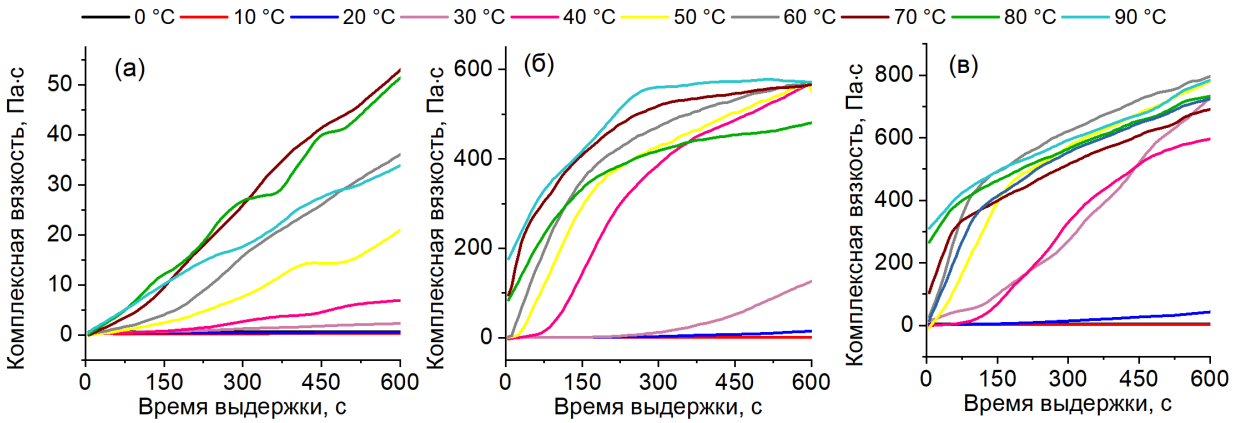


Рисунок 3.9 — Изменение комплексной вязкости АФС (а), АБФС (б) и АХФС (в) во времени при различных температурах

Время гелеобразования $\tau_{гель}$ определяли по равенству модулей $G' = G''$. Для АХФС и АБФС это условие достигается, для АФС в изученном интервале — нет. Полулогарифмическая зависимость $\tau_{гель}$ от обратной температуры нелинейна (рисунок 3.10).

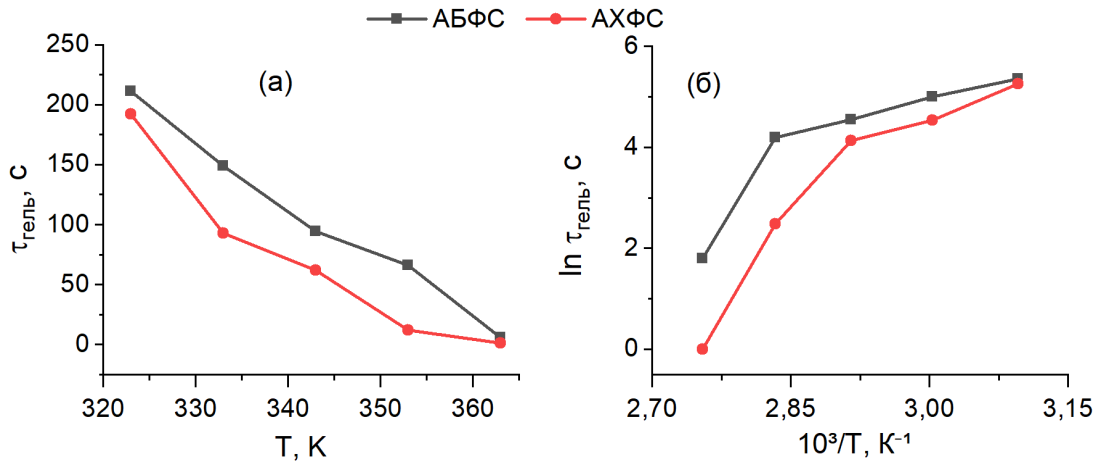


Рисунок 3.10 — Время гелеобразования $\tau_{гель}$ АБФС и АХФС: (а) в зависимости от температуры; (б) в полулогарифмических координатах от обратной температуры

Энергия активации гелеобразования меняется в широких пределах: 59,8–257,6 кДж/моль для АХФС и 28,2–304,3 кДж/моль для АБФС.

Широкий разброс согласуется с данными ЯМР ^{31}P и ^{27}Al, по которым в подобных растворах образуются различные, в том числе полимерные, комплексы [62]. Однако технические составы неизбежно содержат примеси парамагнитных ионов, например Fe^{3+}. Они сильно влияют на времена

релаксации и спектры ЯМР, поэтому для таких составов ЯМР-исследования затруднены. На реологические измерения эти ионы практически не влияют, и для технических растворов реология оказывается более подходящим методом.

Из полученных данных следуют два технологических вывода. При 0–10 °C вязкость растворов низкая, и этот интервал задаёт температуру пропитки (раздел 3.2). Термообратимость гелеобразования позволяет пропитывать ткань в холодном состоянии при низкой вязкости, а затем фиксировать связующее нагревом, при котором вязкость возрастает и связующее не стекает с ткани.

3.2. Поверхностные свойства алюмофосфатных растворов

Течение жидкости через межволоконное пространство ткани описывается уравнением Уошборна [208]:

$$l^2 = (r \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta) / (2\eta) \cdot t,$$

где l — высота фронта смачивания, t — время, η и γ_L — вязкость и поверхностное натяжение жидкости, r — радиус капилляра, θ — краевой угол смачивания. Скорость пропитки зависит от вязкости, поверхностного натяжения и краевого угла. Высота капиллярного подъёма зависит также от плотности жидкости (закон Жюрена). Выбор температурного режима пропитки требует данных о температурных зависимостях этих характеристик.

Зависимость вязкости от температуры выдержки получена после термостатирования при каждой температуре в течение 10 минут (рисунок 3.11, а). В интервале 0–10 °C все фосфатные растворы имеют наименьшую вязкость. Вязкость АБФС и АХФС возрастает до температуры около 30 °C и далее почти не меняется до 90 °C. Вязкость АФС возрастает в интервале 10–70 °C, затем немного снижается [193].

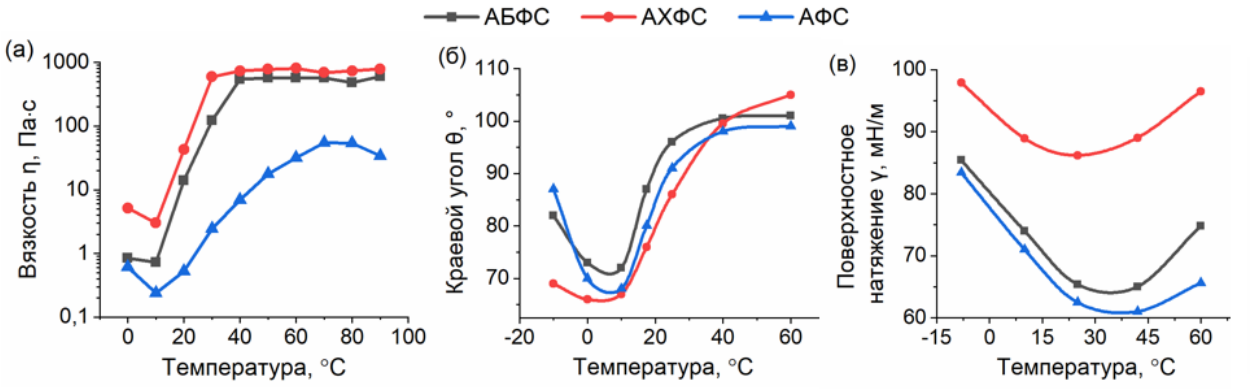


Рисунок 3.11 — Зависимость от температуры: (а) комплексной вязкости η растворов после выдержки 10 мин при каждой температуре (осцилляция, 10 рад/с); (б) краевого угла смачивания θ графитовой пластины растворами; (в) поверхностного натяжения γ растворов

Низкотемпературная пропитка не сопровождается фазовыми переходами растворов. По данным ДСК водные растворы алюмофосфатов не претерпевают фазовых превращений при охлаждении до −60 °С и стеклуются в интервале от −60 до −90 °С.

Краевой угол смачивания исследован на двух подложках. Графитовая пластина моделирует поверхность углеволокна; на ней определены температурные зависимости. На реальном углеродном волокне определены температурные и концентрационные зависимости.

Угол смачивания графитовой пластины растворами всех фосфатов резко уменьшается в интервале от −10 до 0 °С и принимает наименьшие значения в интервале 0–10 °С. После 10 °С угол возрастает (рисунок 3.11, б).

Поверхностное натяжение растворов возрастает в ряду АФС < АБФС < АХФС (рисунок 3.11, в). Для всех растворов температурная зависимость подобна: максимум около −10 °С. В интервале 0–10 °С значения поверхностного натяжения остаются достаточно высокими, что согласно уравнению Уошборна благоприятно для процесса пропитки.

Плотность растворов возрастает в ряду АФС < АБФС < АХФС (рисунок 3.12) [193]. С повышением температуры плотность плавно растёт начиная с 30 °С, достигает максимума при 40–60 °С и затем снижается. В

интервале 0–10 °С плотность не возрастает, что по закону Жюрена положительно сказывается на капиллярном подъёме [209].

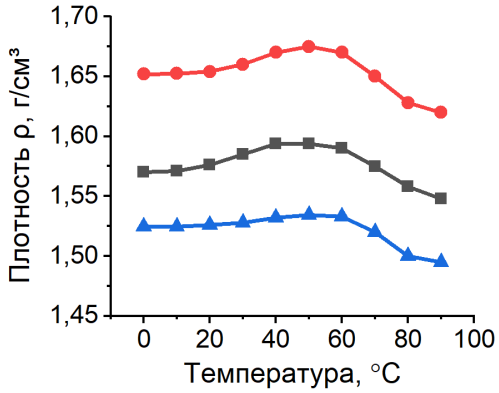


Рисунок 3.12 — Плотность водных растворов алюмофосфатов в зависимости от температуры

Реологические данные и характеристики смачивания согласованно указывают на интервал 0–10 °С как оптимальный для пропитки углеродной ткани водными растворами фосфатов. В этом интервале все растворы имеют наименьшую вязкость, наименьшие краевые углы смачивания, высокое поверхностное натяжение и не повышенную плотность. Скорость пропитки по уравнению Уошборна при этом максимальна.

3.3. Технологические режимы получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих

После пропитки алюмофосфатным связующим углеродную ткань подвергают нагреву для удаления излишков влаги. Температура нагрева выбрана по данным термогравиметрии и динамике испарения воды. По кривым ТГА (рисунок 3.13, а) удаление воды из растворов при низких температурах различается: наиболее интенсивно у АБФС, менее интенсивно у АФС. Потеря массы при нагреве до 600 °С составляет более 30 % для АФС, 21 % для АХФС и 20 % для АБФС.

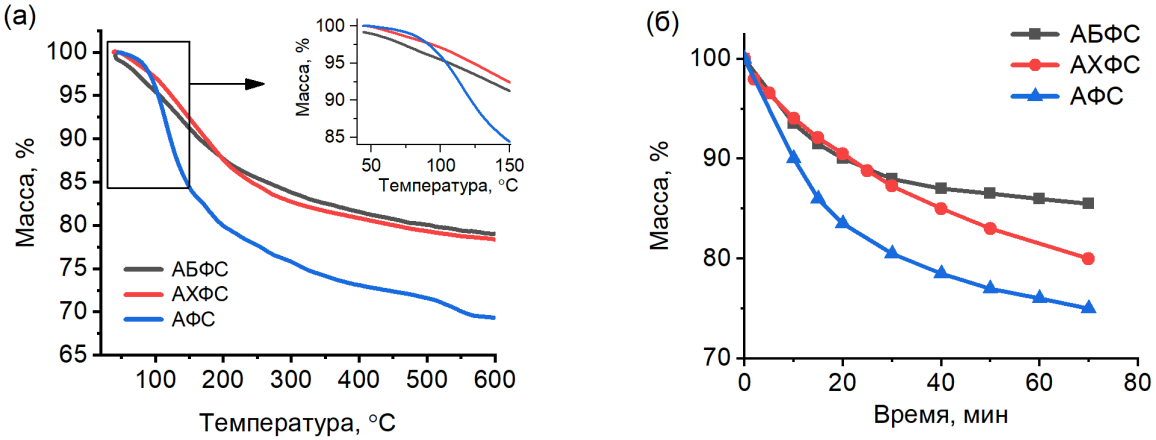


Рисунок 3.13 — Кривые ТГА фосфатных связующих: (а) динамический режим со скоростью нагрева 10 К/мин; (б) изотермический режим 60 °С

Температуру выдержки в печи выбрали по результатам изотермических измерений потери массы согласно рисунку 3.13(б). При 60 °С вода испаряется с приемлемой скоростью, а вязкость связующего близка к максимальной, поэтому оно не стекает с ткани. Выше 60 °С на поверхности связующего образуется твёрдая корка, и вода удаляется намного медленнее.

Для сборки пакета из слоёв ткани связующее в препреге должно оставаться липким. Липкость, определённая по работе отрыва, меняется по мере испарения воды (рисунок 3.14). Оптимальное время выдержки при 60 °С: 60 минут для АФС (удаляется 25 масс.% воды), 30 минут для АХФС (13 масс.% воды) и 60 минут для АБФС (17 масс.% воды). Алюмоборофосфат сохраняет липкость дольше других фосфатов.

Необходимо было определить давление формования углекомпозита, которое бы обеспечивало высокий коэффициент наполнения. Для этого собирали технологический пакет, состоящий из 10 слоев препрега и проводили уплотнение с помощью динамического реометра, измеряя при этом толщину пакета. На рисунке 3.15 (а) представлено изменение толщины технологического пакета от давления компактирования. На рисунке 3.15 (б) представлено изменение объемного содержания волокна от давления компактирования. Из рисунка видно, что давление, создаваемое в вакуумном

мешке (около 100 кПа), позволяет достигать коэффициента объемного содержания от 55 до 58%.

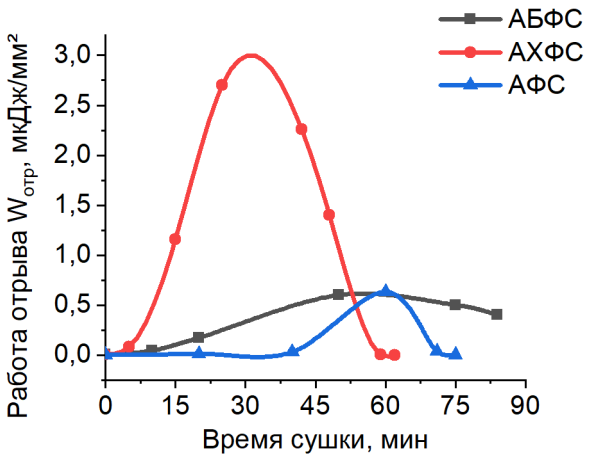


Рисунок 3.14 — Липкость алюмофосфатных связующих в зависимости от времени выдержки при температуре 60 °С

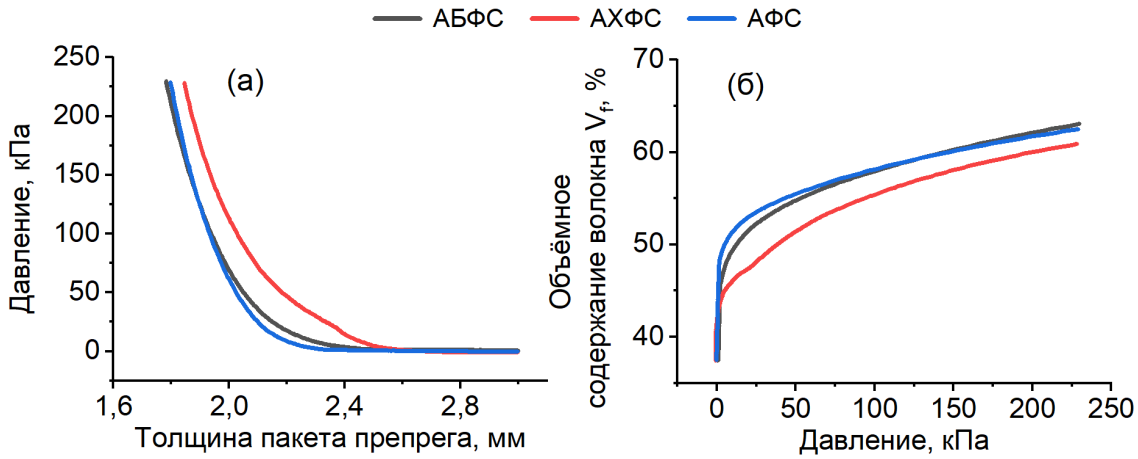


Рисунок 3.15 — Данные экспериментов по уплотнению слоёв неотверждённых тканевых препрегов на основе фосфатных связующих: (а) зависимость давления уплотнения от толщины пакета из десяти слоёв препрега; (б) зависимость объёмного содержания волокна Vf от давления

Углекомпозиты на основе фосфатных связующих получали методом вакуумного формования, схема технологического процесса представлена на рисунке 3.16.

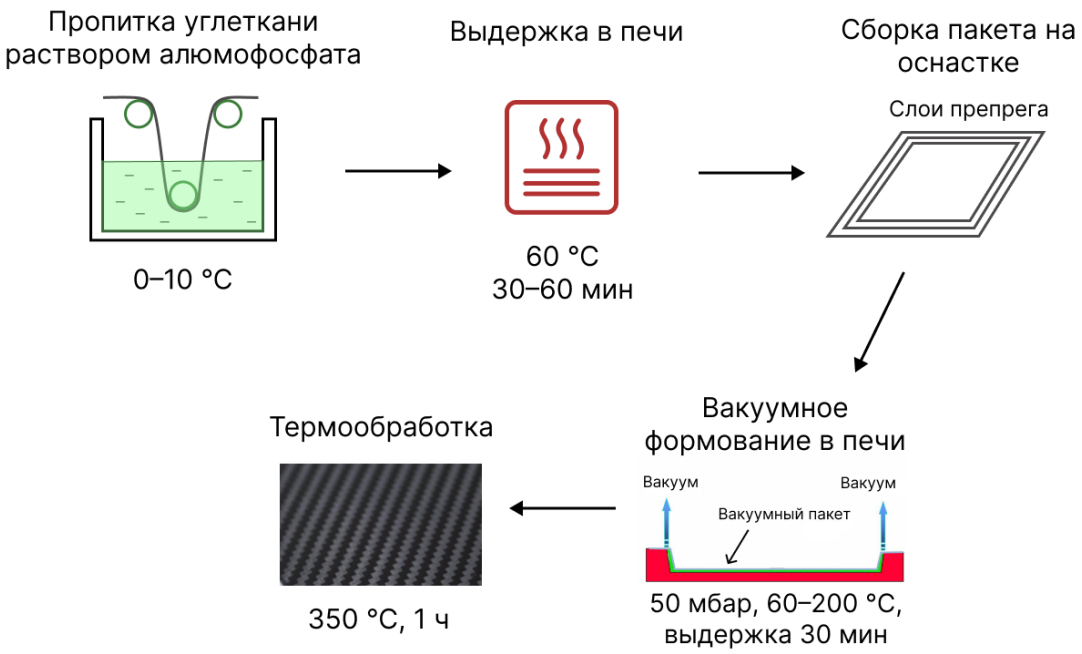


Рисунок 3.16 — Схема технологического процесса получения углекомпозитов на основе фосфатных связующих

Слои углеткани предварительно пропитывали фосфатным связующим, охлаждённым до температуры 0–10 °C для снижения вязкости. После пропитки углеткань помещали в печь и выдерживали при температуре 60 °C для того, чтобы вязкость связующего повысилась, связующее не стекало с ткани и обрело необходимую липкость. Десять слоёв препрега укладывали на металлическую оснастку, собирали вакуумный мешок и помещали его в печь. Создавали вакуум с остаточным давлением 50 мбар и вели ступенчатый подъём температуры до 200 °C с выдержкой полчаса. Отверждённый углекомпозит подвергали посттермообработке при 350 °C в течение часа.

Описанные режимы пропитки и сушки положены в основу запатентованной технологии получения композиционного материала из углеткани и фосфатного связующего (патент РФ № 2808804 [210]). Для снижения вероятности вспенивания связующего на ткань до пропитки может наноситься порошок электрокорунда.

3.4. Свойства углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих

Углекомпозиты на основе алюмофосфатных связующих АФС, АБФС и АХФС получали методом вакуумного формования по режиму, описанному в разделе 3.3 [193].

Алюмофосфатные связующие содержат значительное количество воды. При резком нагреве выделяется водяной пар, что может привести к высокой пористости и это необходимо учитывать при выборе режимов формования. Режим формования и отверждения выбран ступенчатым. Пористость полученных пластин не превышает 3,5 %. Коэффициент объёмного наполнения углекомпозитов приведён в таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Коэффициент объёмного наполнения углекомпозитов на алюмофосфатных связующих

Связующее	Объёмное содержание наполнителя V_f, %
АФС	58,1
АБФС	57,9
АХФС	55,4

По данным ДМА модуль накопления E′ углекомпозитов в интервале от 25 до 300 °C практически не меняется. Переходов, например стеклования, в этом интервале не наблюдается, что значит углекомпозиты на алюмофосфатных связующих теплостойки.

Прочность и модуль упругости углекомпозитов на трёх алюмофосфатных связующих при растяжении и изгибе приведены на рисунке 3.17.

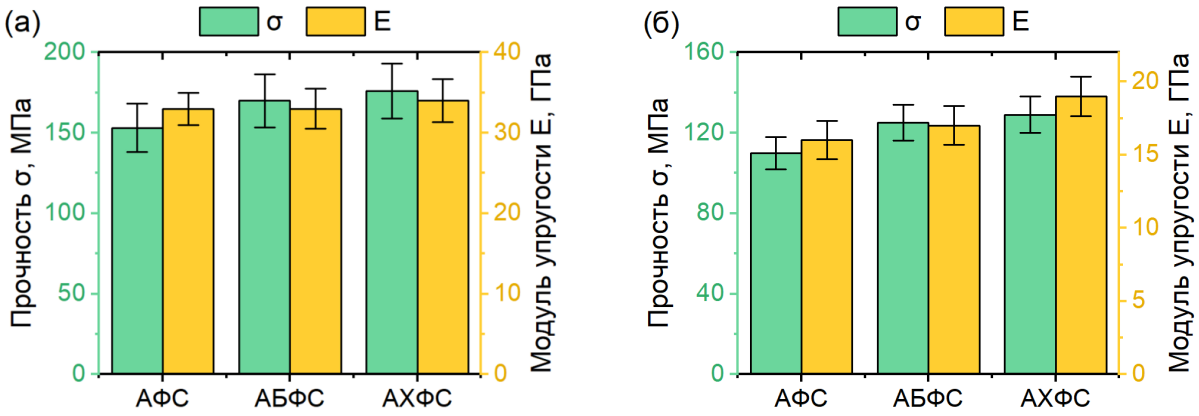


Рисунок 3.17 — Прочность σ и модуль упругости E углекомпозитов на алюмофосфатных связующих: (а) растяжение и (б) изгиб

Углекомпозиты на алюмофосфатных связующих имеют высокий модуль упругости при относительно низкой прочности (рисунок 3.17). Причина в хрупкости неорганической матрицы и её пористости. Наименьшие прочность и жёсткость у углекомпозита на АФС, наибольшие у углекомпозита на АХФС [193]. В отличие от углепластиков на основе органической матрицы, механические характеристики данных композитов сохраняются при высоких температурах.

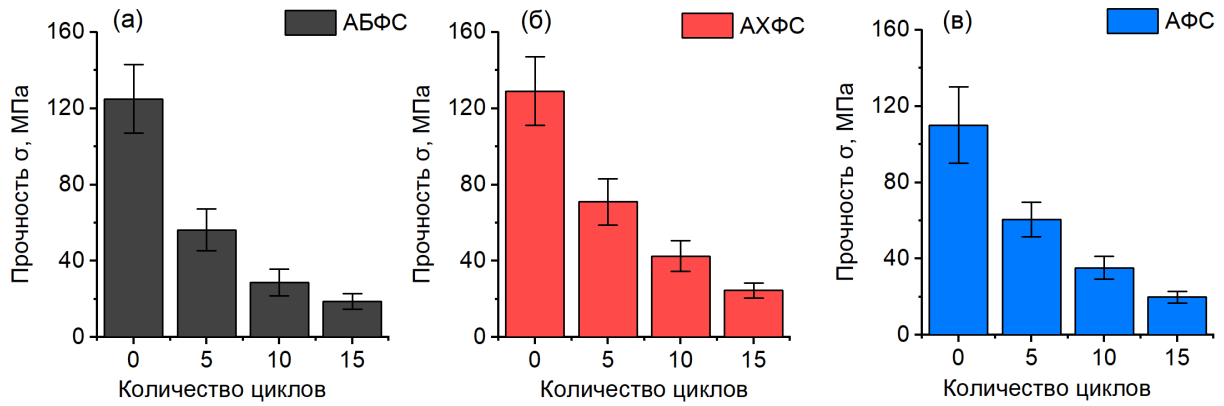


Рисунок 3.18 — Влияние теплового удара на прочность при изгибе углекомпозитов на алюмофосфатных связующих

После 5, 10 и 15 циклов теплового удара прочность при изгибе снижается у всех углекомпозитов (рисунок 3.18), но в разной степени. Сильнее всего она падает у углекомпозита на АБФС, до 45, 23 и 15 % от исходной соответственно. Вероятно, это связано с большей склонностью

АБФС к водопоглощению. Меньше всего снижается прочность углекомпозита на АХФС [193].

3.5. Альтернативное направление: щёлочеактивированные алюмосиликатные матрицы для углекомпозитов

Реология и смачивание алюмосиликатного связующего

Алюмосиликатное связующее получали на основе метакаолина и щелочного раствора силиката натрия [211]. Соотношение Si/Al составляло 2–3. Состав связующего поддерживали постоянным; он выбран по максимальной прочности геополимера на основе анализа литературы и предварительных испытаний.

Процесс пропитки описывается уравнением Уошборна (раздел 3.2) и зависит от вязкости, поверхностного натяжения раствора и краевого угла смачивания волокна.

Вязкость алюмосиликатного раствора резко возрастает при температурах выше 40 °C (рисунок 3.19). В интервале 0–30 °C рост почти линейный, вязкость увеличивается примерно вдвое.

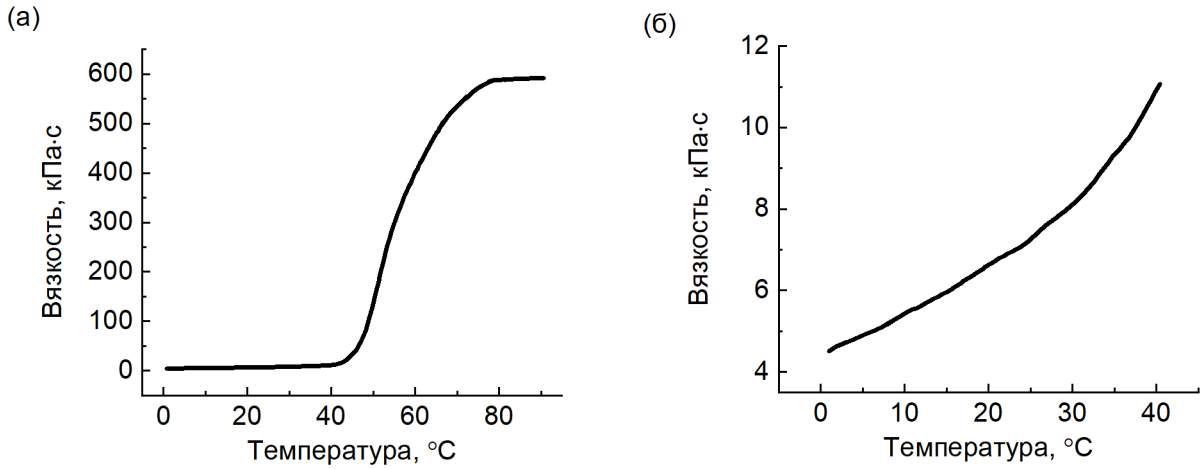


Рисунок 3.19 — Вязкость алюмосиликатного раствора в зависимости от температуры при скорости нагрева 5 °C/мин: (а) – в широком интервале температур, (б) – в интервале температур от 0 до 40 °C

В изотермическом режиме при 0, 10, 20 и 30 °С также наблюдается возрастание вязкости во времени (рисунок 3.20а). По резкому росту вязкости определяли время гелеобразования $\tau_{гель}$. На рисунке 3.20б представлена зависимость времени гелеобразования от температуры. С увеличением температуры от 0 до 30 °С время гелеобразования плавно снижается.

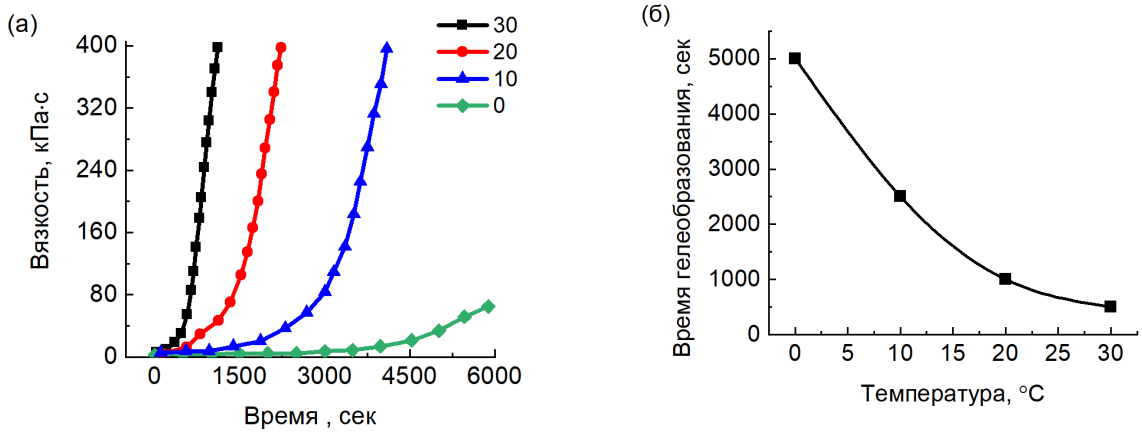


Рисунок 3.20 — (а) Изменение вязкости алюмосиликатного раствора во времени при постоянных температурах и (б) зависимость времени гелеобразования ($\tau_{гель}$) от температуры

На рисунке 3.21 приведены зависимости поверхностного натяжения алюмосиликатного раствора и угла смачивания углеволокна от температуры. Поверхностное натяжение раствора в интервале 0–30 °С изменяется слабо. Краевой угол смачивания углеволокна непрерывно растёт с повышением температуры.

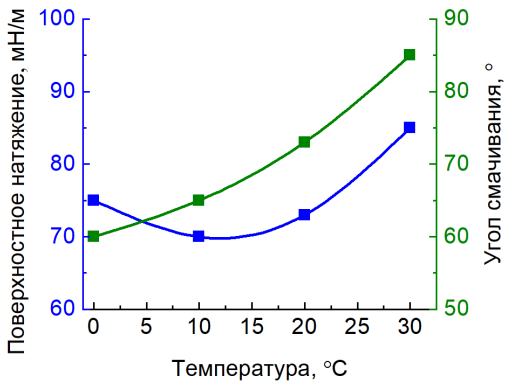


Рисунок 3.21 — Поверхностное натяжение алюмосиликатного раствора и краевой угол смачивания углеволокна в зависимости от температуры

Эффективная пропитка требует низкой вязкости и хорошей смачиваемости. Оба условия выполняются при низких температурах. Пропитку углеткани алюмосиликатным раствором следует проводить при температуре не выше 30 °C. В отличие от алюмофосфатных растворов с узким окном 0–10 °C, алюмосиликатный раствор пригоден к пропитке в интервале 0–30 °C, однако процесс ограничен временем гелеобразования.

Технология получения углекомпозита на щёлочеактивированном алюмосиликате

Образцы углекомпозита получали методом вакуумно-прессового формования. Совмещение связующего и тканого наполнителя проводили ручной пропиткой. Пропитанные слои укладывали в преформу и формовали в вакуумном мешке.

Зависимость давления уплотнения от толщины пакета препрегов приведена на рисунке 3.22. При давлении около 100 кПа, которое создаёт вакуумный мешок, коэффициент объёмного наполнения составляет 49–58 %. Это укладывается в интервал 40–60 %, при котором волокнистые композиты имеют высокие механические свойства.

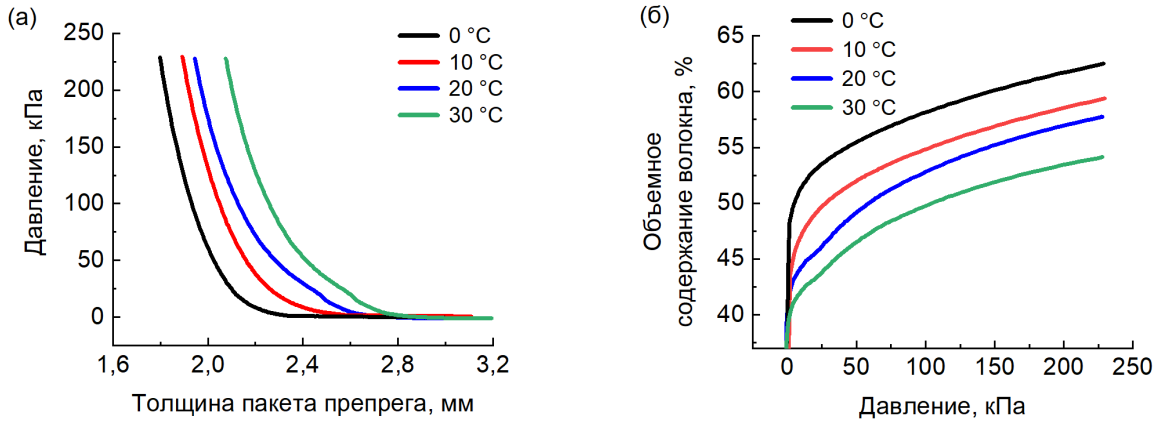


Рисунок 3.22 — Зависимость давления уплотнения от толщины пакета препрегов (а) и коэффициента объёмного наполнения от давления (б) при 0, 10, 20 и 30 °C

Алюмосиликатное связующее содержит большое количество воды, поэтому необходим подбор режимов сушки и отверждения. По данным ТГ-ДСК (рисунок 3.23) масса образца уменьшается в основном в интервале 60–130 °С за счёт испарения воды. Кривые сложной формы и плохо воспроизводятся. Причина в том, что на поверхности образуется твёрдая корка, а внутри раствор закипает и вспенивается. С ростом скорости нагрева эти эффекты усиливаются.

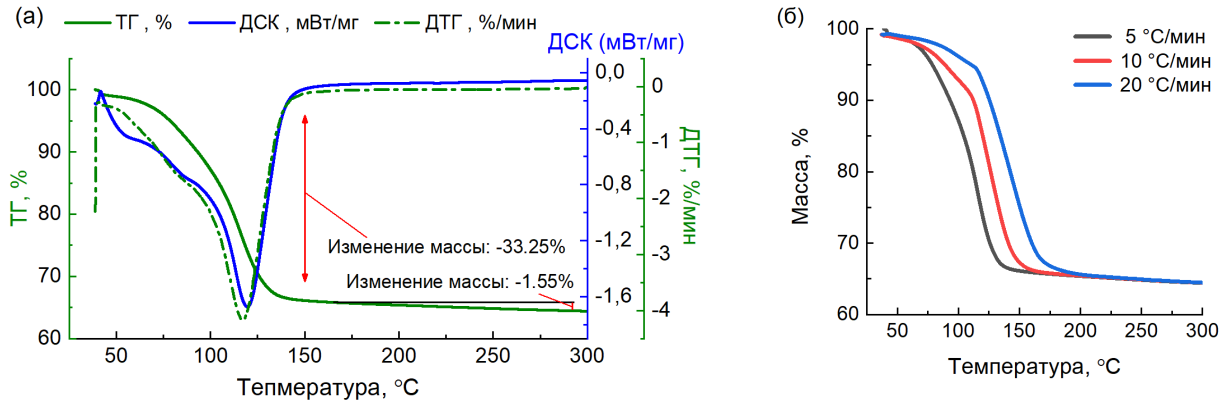


Рисунок 3.23 — (а) ТГ, ДТГ и ДСК кривые алюмосиликатного раствора при скорости нагрева 5 °С/мин и (б) ТГ кривые при скоростях 5, 10 и 20 °С/мин

Вспенивание связующего повышает пористость углекомпозита и снижает физико-механические свойства. Для его исключения подъём температуры проводят медленно. Отверждение и сушку алюмосиликатного раствора проводили при 60 °С в течение 2 часов с последующим подъёмом до 200 °С со скоростью 1 °С/мин и выдержкой 1 час. Термообработку при 300 °С проводят под прессом при давлении 300 кПа без вакуумного мешка.

Технология защищена патентом РФ № 2792488 [212]. Перед пропиткой углеткань обрабатывают водным раствором силиката натрия или калия. Щёлочь частично окисляет поверхность углеродного волокна с образованием групп, химически взаимодействующих с геополимерной матрицей, что повышает адгезию наполнителя к связующему. Соотношение компонентов — щелочной раствор силиката 20–30, углеткань 100, алюмосиликатное связующее 90–110 масс.ч. Отверждение проводят при 50–90 °С в течение 20–

120 минут. Для повышения теплостойкости и температуры эксплуатации до 1000 °С проводят дополнительную термообработку в среде инертного газа при 800–1300 °С.

Механические и термические свойства углекомпозита, устойчивость к термоудару

Динамический механический анализ показал стабильность модуля накопления и отсутствие механических потерь при нагреве до 300 °С. Углекомпозит на алюмосиликатном связующем теплостоек.

При растяжении модуль упругости углекомпозита составил 39 ± 1 ГПа, прочность 191 ± 5 МПа. Стойкость к тепловому удару оценивали по остаточной прочности при растяжении. После 15 циклов прочность снижается до 60 МПа, примерно до трети исходной (рисунок 3.24).

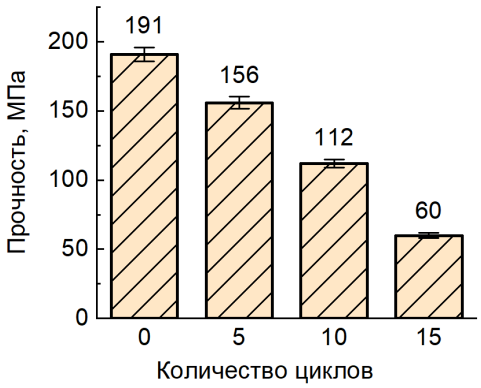


Рисунок 3.24 — Влияние теплового удара на прочность при растяжении углекомпозита на алюмосиликатном связующем

Такое снижение прочности, вероятно, связано с ослаблением адгезии алюмосиликатной матрицы к углеродному волокну при термоциклировании. Кроме того, алюмосиликатное связующее трудно сушить и отверждать без вспенивания. Поэтому основой органо-неорганической матрицы выбраны алюмофосфатные связующие.

Выводы по главе 3

1. Водные растворы алюмофосфата, алюмоборофосфата и алюмохромофосфата проявляют особенности реологического поведения: при

нагревании от 0 до 10–20 °C комплексная вязкость снижается, при дальнейшем нагреве возрастает. Рост вязкости термообратим и обусловлен обратимым образованием пространственных сеток за счёт межионной ассоциации. Осцилляционная реометрия не разрушает формирующуюся сетку и служит чувствительным методом исследования таких систем.

2. Энергия активации гелеобразования, определённая по температурной зависимости времени гелеобразования, изменяется в широких пределах — 59,8–257,6 кДж/моль для алюмохромофосфата и 28,2–304,3 кДж/моль для алюмоборофосфата. Разброс указывает на образование в растворах различных комплексов.

3. Реологические данные и характеристики смачивания согласованно определяют интервал 0–10 °C как оптимальный для пропитки углеродной ткани водными растворами фосфатов. В этом интервале растворы имеют наименьшую вязкость, наименьшие краевые углы смачивания, высокое поверхностное натяжение и не повышенную плотность, что по уравнению Уошборна обеспечивает максимальную скорость пропитки.

4. Режим сушки препрегов на алюмофосфатных связующих выбран по данным термогравиметрии и липкости. Температура сушки 60 °C обеспечивает приемлемую скорость испарения воды и сохранение липкости препрега; оптимальное время сушки — 30–60 минут в зависимости от типа фосфата. Вакуумное формование обеспечивает объёмное содержание наполнителя 55–58 %.

5. Установленные режимы пропитки и сушки положены в основу запатентованной технологии получения композиционного материала из углеткани и фосфатного связующего (патент РФ № 2808804).

6. Методом вакуумного формования изготовлены углекомпозиты с пористостью не более 3,5 % и коэффициентом объёмного наполнения 55,4 % для углекомпозита на основе АХФС, 57,9 % — на основе АБФС, 58,1 % — на основе АФС. Углекомпозиты на основе фосфатных связующих обладают высокой теплостойкостью: модуль накопления практически постоянен до 300

°C, фазовые переходы в исследованном интервале отсутствуют. Прочность ниже, чем у углепластиков на основе органической матрицы, вследствие хрупкости и повышенной пористости неорганической матрицы. Наименьшие прочность и жёсткость характерны для углекомпозита на основе АФС, наибольшие — на основе АХФС. После 5, 10 и 15 циклов термического удара прочность снижается для всех составов; наибольшее падение — у углекомпозита на основе АБФС (до 45, 23 и 15 % от исходной), наименьшее — у углекомпозита на основе АХФС.

7. Щёлочеактивированное алюмосиликатное связующее рассмотрено как альтернативная неорганическая матрица. Вязкость раствора резко возрастает выше 40 °C; пропитку проводят при температуре не выше 30 °C. Углекомпозит, полученный вакуумно-прессовым формованием, имеет объёмное содержание наполнителя 49–58 %, модуль упругости при растяжении 39 ± 1 ГПа и прочность 191 ± 5 МПа, теплостоек до 300 °C на воздухе. Технология защищена патентом РФ № 2792488.

8. После 15 циклов термоудара прочность алюмосиликатного углекомпозита при растяжении снижается до 60 МПа вследствие падения адгезии матрицы к волокну, что определяет ограничения этого направления.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Несмотря на преимущества неорганической матрицы, её основными недостатками остаются высокая пористость, хрупкость и склонность к влагопоглощению. Для устранения этих недостатков предложено формирование органо-неорганической матрицы на основе алюмофосфатов и фосфорсодержащих эпоксидных связующих.

В качестве одного из компонентов органического связующего был выбран триглицидилфосфат — фосфорсодержащий эпоксидный мономер, имеющий химическое сродство к алюмофосфату. Глава 4 посвящена закономерностям формирования фосфорсодержащих эпоксидных связующих на основе глицидиловых эфиров кислот фосфора.

4.1. Особенности взаимодействия ГЭФ с ароматическими аминами

Для разработки состава фосфорсодержащего эпоксидного связующего необходимо было изучить процесс отверждения данных композиций.

Для выявления общих закономерностей формирования полимерной сетки рассматривалась серия из трёх ГЭФ: триглицидилфосфата (ТГФТ), диглицидилметилфосфата (ДГМФТ) и диглицидилметилфосфоната (ДГМФН). Эти соединения различаются функциональностью и типом фосфор-углеродной связи — фосфаты и фосфонат. В качестве отвердителей применялись два ароматических амина: DEH-650 (на основе ДЭТДА) и ДАДФС. Сопоставление шести композиций показывает, что предлагаемая ниже схема взаимодействия не зависит от структуры конкретного ГЭФ и природы амина. Для дальнейшей работы выбраны ТГФТ и отвердитель DEH-650. На их основе составлено рабочее связующее DER-354/DEH-650/ТГФТ (раздел 4.4) [213].

Кривые ДСК шести композиций при скорости нагрева 10 К/мин приведены на рисунке 4.1; температуры начала ($T_н$), максимума ($T_м$) и завершения ($T_к$) экзотермического эффекта сшивания сведены в таблицу 4.1.

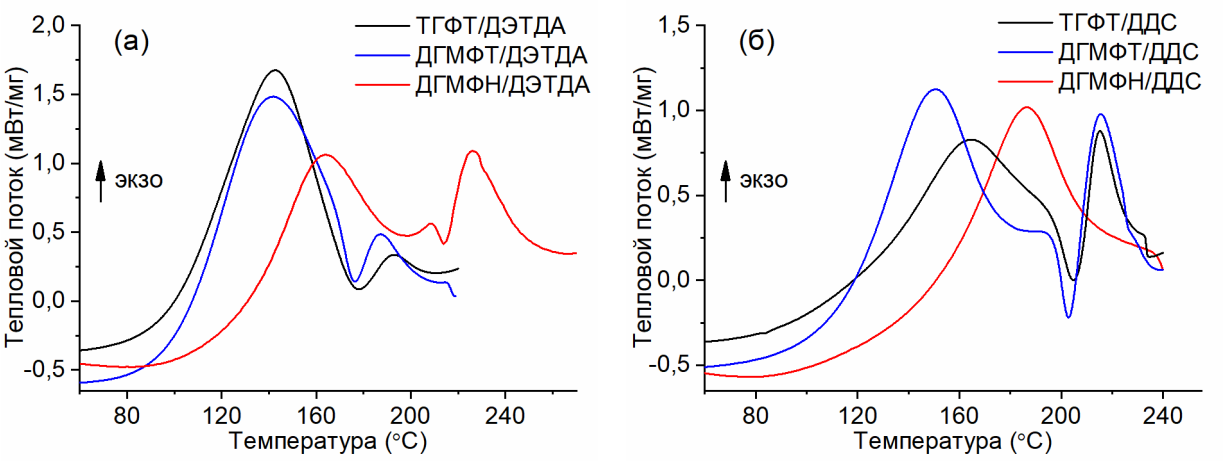


Рисунок 4.1 — ДСК-термограммы композиций на основе ГЭФ и ароматических отвердителей: (а) ДЭТДА, (б) ДАДФС. Скорость нагрева 10 К/мин

Полученные термограммы имеют сложную форму. Для отверждения диглицидилового эфира бисфенола А ароматическими аминами характерен одиночный пик экзотермы. Сложная форма полученной ДСК-кривой объясняется протеканием двух процессов разной природы — показано ниже.

Таблица 4.1 — Параметры ДСК-термограмм композиций на основе ГЭФ и ароматических отвердителей (скорость нагрева 10 К/мин)

Эпоксидный олигомер	Отвердитель	Пик 1 $T_{нач}$ / $T_{пик}$ / $T_{кон}$, °С	Пик 2 $T_{нач}$ / $T_{пик}$ / $T_{кон}$, °С	E_a, кДж/моль
ТГФТ	ДЭТДА	92 / 143 / 173	179 / 192 / 204	59,8
ТГФТ	ДАДФС	115 / 165 / 204	207 / 215 / 226	60,1
ДГМФТ	ДЭТДА	102 / 143 / 176	179 / 188 / 204	58,4
ДГМФТ	ДАДФС	114 / 152 / 174	206 / 217 / 229	70,7
ДГМФН	ДЭТДА	120 / 164 / 190	215 / 226 / 250	66,8
ДГМФН	ДАДФС	131 / 187 / 211	— / — / —	70,9

Для всех ГЭФ отвердитель ДЭТДА является более активным: композиции с ним вступают в реакцию при заметно более низких температурах, чем с ДАДФС. Реакционная способность фосфонатной структуры (ДГМФН) ниже, чем фосфатных (ТГФТ, ДГМФТ). С отвердителем ДЭТДА реакционная способность ТГФТ и ДГМФТ

практически совпадает. С отвердителем ДАДФС реакционная способность ДГМФТ выше, чем у ТГФТ. Все рассмотренные ГЭФ заметно активнее эпоксидиановых смол с различным эпоксидным эквивалентом. Введение даже 15–20 масс.% ГЭФ в эпоксидиановые смолы существенно снижает температуру отверждения (раздел 4.2).

Энергия активации E_a начальной стадии реакции, рассчитанная изоконверсионным методом Фридмана, приведена в правом столбце таблицы 4.1.

Двухстадийный механизм взаимодействия ГЭФ с ароматическими аминами

Двухпиковая форма ДСК-кривых указывала на одновременное протекание не менее двух процессов с противоположными по знаку тепловыми эффектами. Для определения природы этих процессов использовали ИК-спектроскопию. Образцы композиции ТГФТ/ДЭТДА отверждали при температурах первого и второго пиков ДСК. Их спектры приведены на рисунке 4.2.

После первого пика интенсивность полос 920 и 870 $см^{-1}$ заметно снижается. Эти полосы относятся к деформационным колебаниям эпоксидного цикла. Одновременно растёт широкая полоса валентных колебаний ОН-групп в области 3400–3500 $см^{-1}$. Эти изменения указывают на раскрытие глицидильных групп с присоединением аминогруппы отвердителя. Реакция протекает по классическому маршруту полиприсоединения с образованием связей C–N и гидроксильных групп (рисунок 4.3).

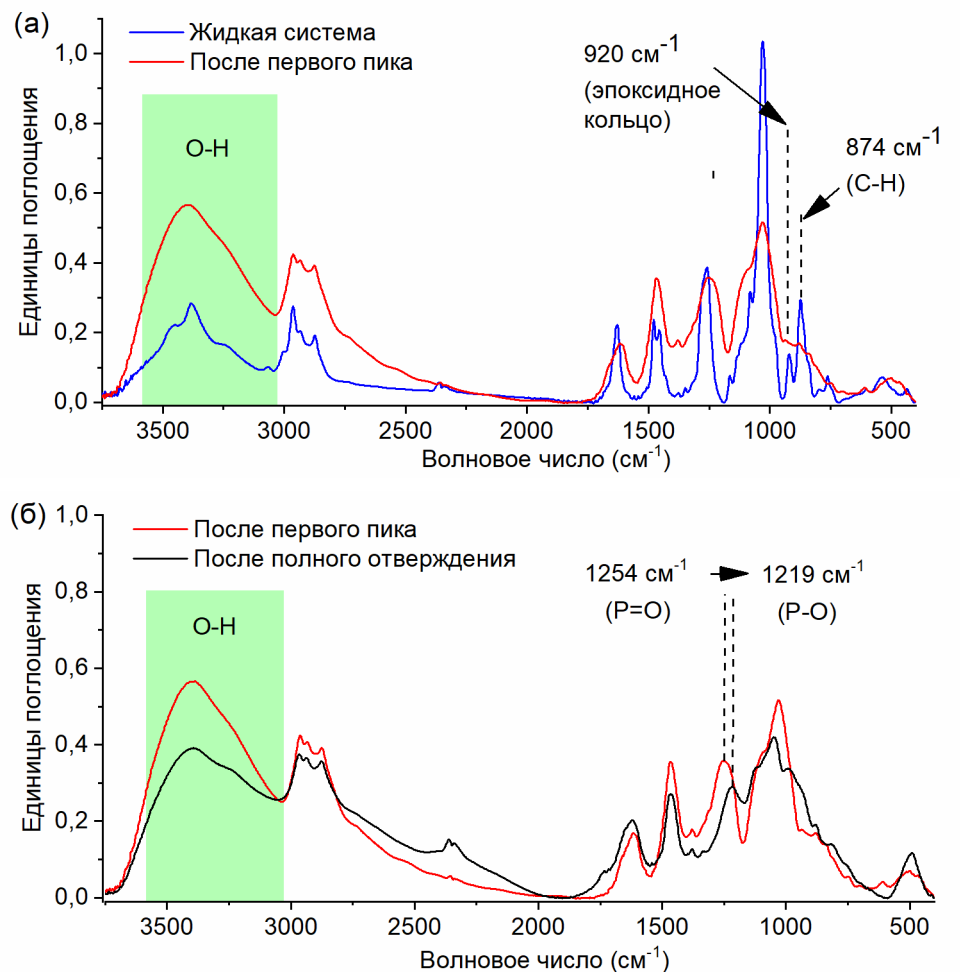


Рисунок 4.2 — ИК-спектры композиции ТГФТ/ДЭТДА: (а) сразу после смешения и после первого пика ДСК, (б) после первого и второго пика ДСК

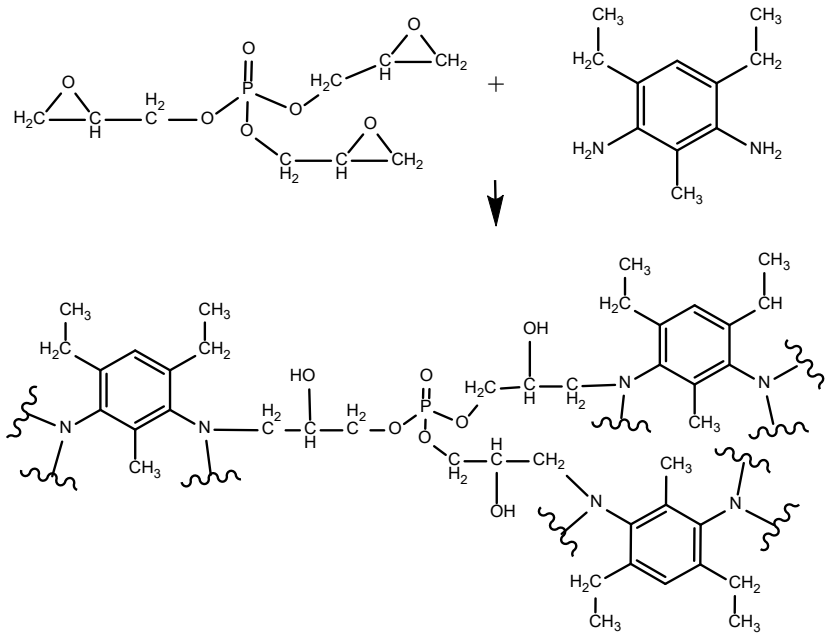


Рисунок 4.3 — Схема стадии I (экзотермическая реакция): полиприсоединение аминогрупп отвердителя по эпоксидным циклам ГЭФ

Сопоставление спектров образцов, отверждённых до первого и до второго пиков, выявляет иную картину изменений. В области валентных колебаний OH (3600–3400 $см^{-1}$) интегральная интенсивность заметно уменьшается. В области колебаний P=O и P–O связей наблюдается перераспределение интенсивностей: снижается полоса 1254 $см^{-1}$ (P=O), растёт полоса 1219 $см^{-1}$ (P–O). Это указывает на вовлечение в реакцию фосфорильной группы и гидроксильной группы, образовавшейся на первой стадии. Возможность образования подобных пятичленных циклов на фосфоре ранее показана в работах [214, 215]. На этой основе предложен механизм циклизации (рисунок 4.4): фосфорильный атом кислорода атакует атом водорода соседней гидроксильной группы. Замыкается пятичленный цикл и отщепляется вода.

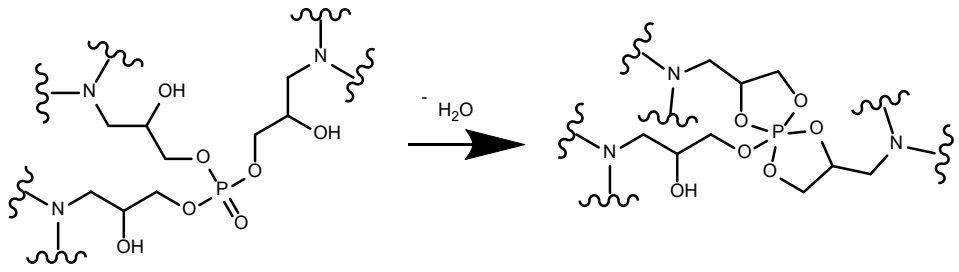


Рисунок 4.4 — Схема стадии II (эндотермическая реакция): циклизация на фосфорильной группе с выделением воды

Таким образом, двухпиковая ДСК-кривая — результат суперпозиции двух процессов. Первый пик — экзотермическая реакция эпокси-аминной сшивки. Второй пик — эндотермическая реакция циклизации с выделением воды. Между ними проявляется участок диффузионного торможения. После исчерпания эпоксидных групп вблизи отвердителя локальная плотность пространственной сетки достигает критического значения, и скорость реакции снижается. Повторное ускорение во втором пике связано с включением механизма циклизации и со снятием диффузионных ограничений по мере повышения температуры выше Tc растущей сетки. У

композиции ДГМФН + ДЭТДА это торможение продолжительнее, чем у других составов: провал между пиками на ДСК-кривой выражен сильнее.

Подтверждение схемы циклизации методами ТГ/ДСК–МС и DFT-моделирования

Отщепление воды на второй стадии подтверждено методом совмещённой термогравиметрии и ДСК с масс-спектрометрическим анализом отходящих газов (ТГ/ДСК–МС). На масс-спектрограммах регистрировался ионный ток при m/z = 18 (соответствует H_2O). В таблице 4.2 приведено сравнение экспериментальной потери массы с теоретической. Теоретические значения рассчитаны по стехиометрии стадии II (рисунок 4.4), из расчёта одна молекула H_2O на каждый фосфорильный фрагмент.

Таблица 4.2 — Экспериментальная и теоретическая потеря массы на стадии II

Композиция	$M_{эксп}$, %	$M_{теор}$, %
ТГФТ/ДЭТДА	2,83	3,98
ДГМФТ/ДЭТДА	4,83	5,17
ДГМФН/ДЭТДА	5,05	5,42

Экспериментальные потери массы несколько ниже теоретических. Вероятно, циклизация проходит не полностью, так как в густосшитой сетке вблизи стеклования подвижность сегментов ограничена [126, 216]. Кроме того, часть воды может задерживаться в объёме образца.

Схему реакции оценивал и с энергетической точки зрения методом теории функционала плотности. Рассчитанные тепловые эффекты обеих стадий сопоставлены с экспериментальными в таблице 4.3.

Таблица 4.3 — Экспериментальные ($\Delta H_{ДСК}$) и расчётные ($\Delta H_{расч}$) энтальпии стадий отверждения композиций ГЭФ/ДЭТДА

	ТГФТ/ДЭТДА		ДГМФТ/ДЭТДА		ДГМФН/ДЭТДА	
Стадия	$\Delta H_{ДСК}$	$\Delta H_{расч}$	$\Delta H_{ДСК}$	$\Delta H_{расч}$	$\Delta H_{ДСК}$	$\Delta H_{расч}$
Раскрытие эпоксидных циклов, кДж/моль	−305,7 [а]	−328,8 [а]	−214,3 [б]	−215,4 [б]	−210,1 [б]	−210,2 [б]
Циклизация, кДж/моль	+52,5	+57,2	+28,7	+52,9	+27,2	+57,6
Суммарная, кДж/моль	−253,2	−271,6	−185,6	−162,5	−182,9	−152,6

Примечание: [а] — энтальпия отнесена к трём эпоксидным циклам ТГФТ; [б] — к двум эпоксидным циклам ДГМФТ/ДГМФН.

Расчётные значения энтальпии полиприсоединения согласуются с литературными данными. Энергия образования связи C–N при раскрытии эпоксидного цикла составляет 100–110 кДж/моль на одну связь [217, 218]. Расчётные эндотермы циклизации составляют +52…+58 кДж/моль на один фосфорный фрагмент. Они близки по абсолютной величине к энтальпии обратного процесса — гидролиза пентаэтоксифосфорана (−74,3 ± 1,9 кДж/моль [219]). Заниженные значения $\Delta H_{ДСК}$ циклизации для ДГМФТ и ДГМФН связаны с неполным завершением реакции в условиях ДСК-эксперимента. Это не позволяет проинтегрировать весь эндотермический эффект.

Картина ДСК, ИК, ТГ/ДСК–МС и DFT-моделирования совпадает для всех шести композиций, трёх ГЭФ с двумя разными по природе ароматическими аминами. Это даёт основания сформулировать общий двухстадийный механизм отверждения. На первой стадии аминогруппы отвердителя присоединяются к эпоксидным циклам с образованием связей C–N и гидроксильных групп. На второй стадии гидроксильные группы вовлекаются во внутримолекулярную циклизацию с участием фосфорильной связи. Формируются пятичленные циклы, отщепляется вода. Образующаяся полимерная сетка содержит как ковалентно встроенные фосфор-кислородные

циклы, так и непрореагировавшие фосфорильные группы. Именно эти структурные особенности определяют пониженную горючесть полимеров (раздел 4.5).

4.2. Кинетика отверждения и реокинетика фосфорсодержащих эпоксидных композиций

Кинетика отверждения композиций ГЭФ с ароматическими аминами

Кинетический анализ выполнялся в программном обеспечении Thermokinetics 3 (Netzsch). Использовали серию ДСК-термограмм при трёх скоростях нагрева: 5, 10 и 20 К/мин. На рисунке 4.5 в качестве примера приведены термограммы композиции ТГФТ/ДЭТДА. С увеличением скорости нагрева вся картина закономерно сдвигается в высокотемпературную область [213].

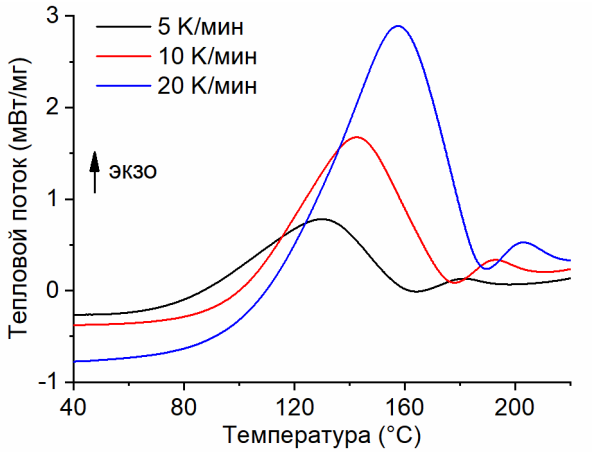


Рисунок 4.5 — ДСК-термограммы композиции ТГФТ/ДЭТДА при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин

Изоконверсионный анализ Фридмана (методика — раздел 2.3) даёт усреднённые значения E_a. Они приведены в правом столбце таблицы 4.1. Для ДЭТДА E_a уменьшается в ряду: ДГМФН (66,8) > ТГФТ (59,8) > ДГМФТ (58,4) кДж/моль. Для ДАДФС — в ряду: ДГМФН (70,9) > ДГМФТ (70,7) > ТГФТ (60,1) кДж/моль. Активационные характеристики систем с ДЭТДА ниже, чем с ДАДФС. Это согласуется с положением экзотермических пиков на ДСК-кривых. Полученные кинетические параметры используются для

расчёта прогностических кривых степени конверсии в изотермических режимах.

Влияние ТГФТ как разбавителя на кинетику отверждения смолы DER-354

Полученные выше результаты относятся к системам «чистый ГЭФ и ароматический амин» с высоким содержанием фосфора. В технологической композиции ТГФТ применяется иначе — как реакционноспособный фосфорсодержащий разбавитель смолы DER-354 на основе бисфенола F. Содержание фосфора при этом составляет около 2–3 масс.%. Ниже сопоставляется кинетика отверждения композиций DER-354/DEH-650 и DER-354/DEH-650/ТГФТ. Концентрация ТГФТ 20 масс.% выбрана по результатам совместного анализа вязкости и горючести (раздел 4.4) [195].

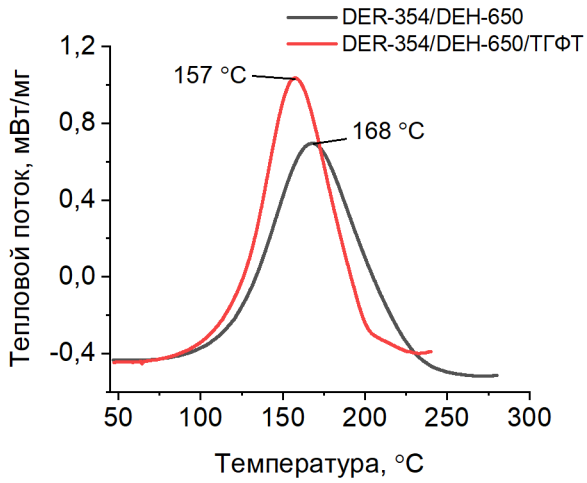


Рисунок 4.6 — ДСК-термограммы композиций DER-354/DEH-650 и DER-354/DEH-650/ТГФТ при скорости нагрева 10 К/мин

Как видно из рисунка 4.6, введение 20 масс.% ТГФТ сдвигает процесс отверждения в низкотемпературную область. Температура максимума экзотермического пика снижается с 168 до 157 °C, температура завершения — с 229 до 202 °C (таблица 4.4). Это согласуется с повышенной реакционной способностью эпоксидных групп ТГФТ (раздел 4.1). У неразбавленных композиций ГЭФ с аминами на ДСК-кривой два пика, а при разбавлении ТГФТ смолой DER-354 второй пик не проявляется. Вероятно, при 20 масс.%

ТГФТ фосфорсодержащих фрагментов в сетке слишком мало, чтобы эндотермический эффект циклизации был заметен на ДСК-кривой.

Таблица 4.4 — Параметры ДСК-термограмм и энергия активации отверждения эпоксидных связующих

Связующее	$T_{нач}$, °C	$T_{пик}$, °C	$T_{кон}$, °C	E_a, кДж/моль
DER-354/DEH-650	118,5	168,1	228,6	81,6
DER-354/DEH-650/ТГФТ	118,4	157,5	201,6	71,1

Энергия активации, рассчитанная методом Фридмана, снижается с 81,6 кДж/моль для DER-354/DEH-650 до 71,1 кДж/моль для DER-354/DEH-650/ТГФТ. Снижение примерно на 10 кДж/моль согласуется с ускорением отверждения, которое видно по ДСК.

Реокинетика отверждения: время гелеобразования и активационная энергия структурирования

Время гелеобразования определяли методом ДМА по максимуму тангенса угла механических потерь. Этот критерий широко используется в реокинетике эпоксидных связующих [220]. Зависимость логарифма времени гелеобразования от обратной температуры приведена на рисунке 4.7.

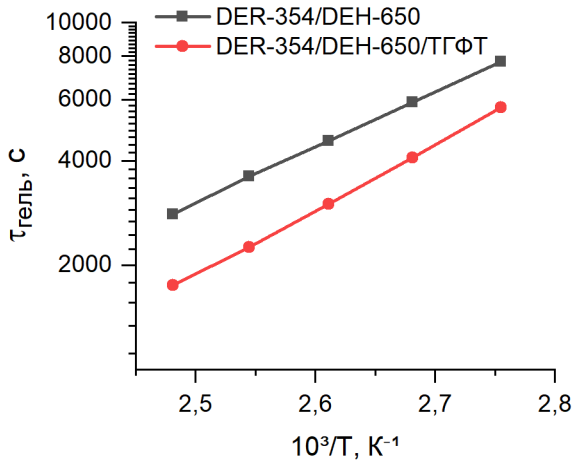


Рисунок 4.7 — Зависимость времени гелеобразования $\tau_{гель}$ связующих DER-354/DEH-650 и DER-354/DEH-650/ТГФТ от обратной температуры

Для обоих связующих эта зависимость линейна в широком интервале температур. Энергия активации гелеобразования, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет 32 кДж/моль для DER-354/DEH-650 и 37 кДж/моль для DER-354/DEH-650/ТГФТ. Значения близки, значит, ТГФТ не меняет характера структурирования. Энергия активации гелеобразования заметно ниже энергии активации отверждения по данным ДСК (таблица 4.4), потому что эти величины описывают разные процессы. Первая характеризует образование пространственной сетки вблизи гель-точки, а вторая характеризует химическую реакцию на начальной стадии отверждения.

4.3. Стеклование, реология и липкость эпоксидных олигомеров

Для технологии важны вязкость и липкость связующего. От вязкости зависит качество пропитки преформы, а от липкости возможность собрать многослойный пакет из препрегов. Методику определения температуры стеклования, фрагильности и липкости отработали на модельной серии эпоксидиановых олигомеров ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-10 и ЭД-8 с известными молекулярно-массовыми характеристиками (таблица 2.3) [221].

Температуру стеклования олигомеров определяли методом ДСК при скоростях нагрева 10, 20, 30, 40 и 50 К/мин. С ростом скорости от 10 до 50 К/мин температура стеклования каждого олигомера монотонно повышается на 6–8 °C. Это отражает динамический характер стеклования [222]. При скорости 10 К/мин температура стеклования растёт с молекулярной массой, от −22 °C для ЭД-22 (Mn = 398 г/моль) до +33 °C для ЭД-8 (Mn = 1214 г/моль).

Для количественной характеристики поведения олигомеров в окрестности стеклования применяли параметр фрагильности m в формулировке Энджелла [223]. Этот параметр характеризует резкость падения вязкости при удалении от T_c. Индекс m оценивали двумя независимыми способами. Первый — m_η по диаграмме Энджелла $\lg \eta(T_c/T)$; при этом $\eta(T_c)$ принимается равной 10^{12} Па·с. Второй — $m_{ДСК}$ по

аппроксимации скоростной зависимости T_c моделью Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse [224]. Оба подхода дают согласующиеся значения m = 105–210. Они монотонно увеличиваются с уменьшением ММ (таблица 4.5). Низкомолекулярные эпоксидиановые олигомеры — «хрупкие» стёкла с резким переходом, высокомолекулярные приближаются к «прочным».

Таблица 4.5 — Температуры стеклования и индексы фрагильности эпоксидиановых олигомеров

Олигомер	ММ, г/моль	T_c (β = 10 К/мин), °C	m_η	$m_{ДСК}$
ЭД-8	1214	33	105	105
ЭД-10	1153	29	122	120
ЭД-16	608	1	166	164
ЭД-20	420	−19	195	192
ЭД-22	398	−22	210	206

Липкость олигомеров измеряли реометрической методикой «отрыва параллельных плоскостей» [225]. В качестве количественной меры принимали работу отрыва W_t. Зависимости $W_t(T)$ для всех пяти олигомеров имеют экстремальный характер с максимумом. Температурное положение максимума совпадает с областью T_c соответствующего олигомера. В координатах $W_t = f(T/T_c)$ (рисунок 4.8) семейство кривых образует единый ансамбль с близкими положениями максимума. Поэтому отношение T/T_c удобно использовать как приведённую переменную для сравнения липкости разных олигомеров. Кроме того, приведённая температура исчезновения липкости коррелирует с индексом фрагильности по данным ДСК. У более фрагильных олигомеров липкость исчезает при более высоких T/T_c.

Методику измерения липкости применяли также к алюмофосфатным связующим (глава 3) и при подборе режимов сборки преформ (глава 6).

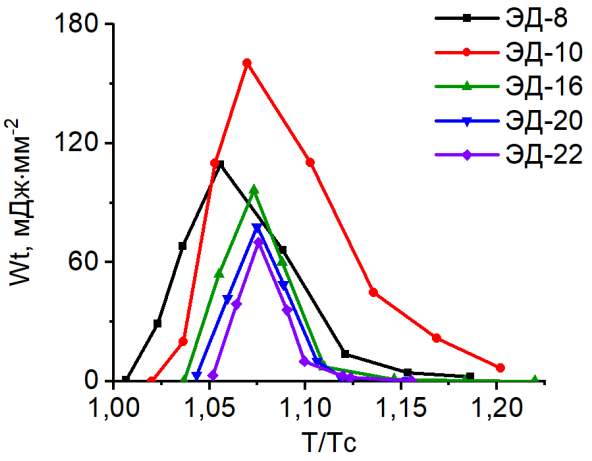


Рисунок 4.8 — Зависимость липкости W_t эпоксидиановых олигомеров от приведённой температуры T/T_c

4.4. Технологические свойства фосфорсодержащих эпоксидных связующих

Выбор оптимальной концентрации ТГФТ в эпоксидном связующем

Введение ТГФТ в связующее DER-354/DEH-650 решает две технологические задачи. Во-первых, снижает динамическую вязкость композиции, что облегчает пропитку преформы. Во-вторых, обеспечивает огнезащитные свойства отверждённого полимера. Эти задачи определяют верхнюю и нижнюю границы рабочего диапазона концентраций ТГФТ. Для нахождения оптимума получены две параллельные зависимости от массовой доли ТГФТ: динамической вязкости композиции DER-354/ТГФТ при 20 °C и скорости вертикального горения $R_{горения}$ отверждённого образца (рисунок 4.9) [195].

С ростом содержания ТГФТ вязкость композиции монотонно снижается. При 20 масс.% она достигает 1 Па·с (10^3 мПа·с). Это значение соответствует верхней границе технологического диапазона вязкости связующих, пригодных для RTM-формования. Параллельно монотонно снижается скорость горения отверждённого образца. При концентрации ТГФТ 20 масс.% и выше образец перестаёт поддерживать горение после удаления источника пламени и переходит в категорию самозатухающих материалов.

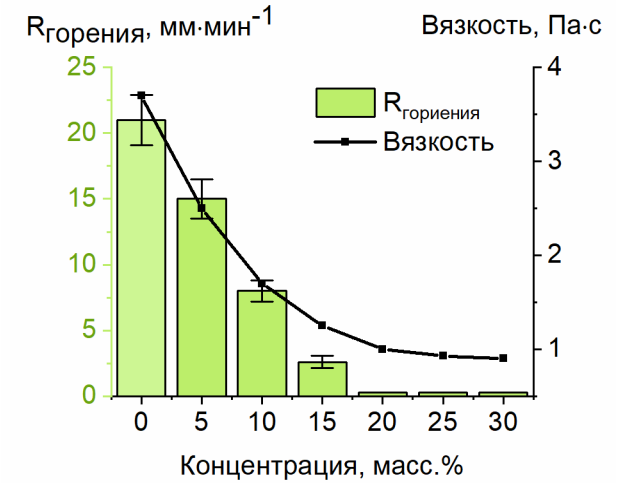


Рисунок 4.9 — Зависимости динамической вязкости η (T = 20 °C) композиции DER-354/ТГФТ и скорости вертикального горения $R_{горения}$ отверждённого полимера от концентрации ТГФТ

Совмещение двух кривых определяет рабочую концентрацию ТГФТ — 20 масс.%. При ней одновременно достигаются технологически приемлемая вязкость и категория огнестойкости V-0. Все последующие исследования связующего проводились при концентрации ТГФТ 20 масс.% с отвердителем DEH-650. Выбор отвердителя обусловлен данными раздела 4.1. При отверждении DEH-650 (на основе ДЭТДА) в сравнении с ДАДФС наблюдаются более низкая температура начала отверждения и более низкая энергия активации реакции. Жидкое агрегатное состояние DEH-650 упрощает дозирование и обеспечивает однородность связующего на стадии приготовления.

Температурные зависимости вязкости и температура инжекции

Температурные зависимости комплексной вязкости η* связующих DER-354/DEH-650 и DER-354/DEH-650/ТГФТ (20 масс.%) представлены на рисунке 4.10. Форма обеих кривых типична для отверждающихся эпоксидных связующих. Начальный участок — монотонное снижение вязкости при росте температуры. Здесь термоактивированное вязкое течение преобладает над процессом структурирования. Кривая сменяется минимумом η_{min}, после которого происходит рост вязкости вследствие гелеобразования.

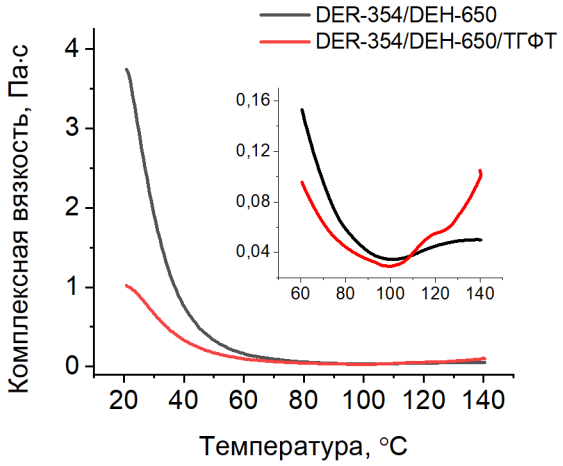


Рисунок 4.10 — Температурная зависимость комплексной вязкости связующих DER-354/DEH-650 и DER-354/DEH-650/ТГФТ; скорость нагрева 5 К/мин

В диапазоне 20–100 °C вязкость фосфорсодержащего связующего существенно ниже, чем у исходного. Это позволяет понизить температуру инжекции при сохранении одинаковой вязкости на входе в преформу. После 100 °C начинается гелеобразование. Вязкость фосфорсодержащего связующего при нагреве растёт быстрее, так как ТГФТ ускоряет отверждение (раздел 4.2). Поэтому время пропитки необходимо согласовывать с температурно-временным окном.

Температурно-временное окно пропитки в режиме RTM

Для качественной пропитки преформы методом RTM необходимы два условия. Вязкость связующего не должна превышать 200 мПа·с в течение всей инжекции, а сама инжекция должна закончиться до начала гелеобразования. По реологическим данным для связующего DER-354/DEH-650/ТГФТ выбрана температура инжекции 80 °C. При ней комплексная вязкость составляет около 42 мПа·с. Исходное связующее DER-354/DEH-650 достигает такой вязкости только при 90 °C. Технологические параметры обоих связующих приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 — Технологические параметры эпоксидных связующих по данным реологии

Параметр	DER-354/DEH-650	DER-354/DEH-650/ТГФТ
Температура инжекции, °C	90	80
Вязкость при температуре инжекции, мПа·с	41	42
Время гелеобразования при температуре инжекции, мин	128	130
Время сохранения вязкости в диапазоне 50–200 мПа·с, мин	120	122
Активационная энергия гелеобразования $E_{гель}$, кДж/моль	32	37

Оба связующих обеспечивают достаточно широкое окно пропитки. При температуре инжекции после введения стехиометрического количества отвердителя вязкость остаётся ниже 200 мПа·с около двух часов. Преимущество фосфорсодержащего связующего в том, что его можно инжектировать при температуре на 10 °C ниже при том же времени гелеобразования.

Достаточность технологического окна пропитки проверяли моделированием пропитки преформы 300 × 300 × 3 мм в программе PAM-RTM при 80 °C и давлении 2 бар по схеме «от края к краю». Расчётное время полной пропитки составило 200 с, незаполненных зон нет. Время гелеобразования при этой температуре (130 мин, таблица 4.6) примерно в 40 раз больше времени пропитки. Такой запас позволяет пропитывать и более крупные изделия.

Окно пропитки можно контролировать прямо в оснастке методом ДЭА. Метод отработан на ряде эпоксидных смол, в том числе на DER-354 [200]. Ионная вязкость по данным ДЭА и динамическая вязкость по данным ротационного вискозиметра в интервале 25–60 °C связаны с коэффициентом корреляции 0,99. Степени конверсии связующего DER-354 с

полиэтиленполиамином по данным ДЭА и ДСК хорошо согласуются. На кривой ионной вязкости выделяют четыре контрольные точки. Это максимальная и минимальная вязкость, гелеобразование и завершение отверждения. Датчик ДЭА односторонний, поэтому его можно встроить в оснастку. По ионной вязкости можно следить, остаётся ли связующее в пределах окна пропитки, и определять окончание отверждения. При температуре инжекции 80 °C для этого необходима отдельная калибровка.

Оптимизированный ступенчатый режим отверждения

Режим отверждения рассчитывали в программе Thermokinetics 3 по кинетическим параметрам, полученным изоконверсионным методом Фридмана (раздел 4.2). Температуру и длительность ступеней подбирали так, чтобы степень конверсии росла во времени почти линейно. Реакция имеет автокаталитический характер, поэтому при резком нагреве образец может перегреться. Равномерная скорость отверждения снижает этот риск. Так выбран трёхступенчатый режим. Связующее выдерживают 120 мин при 110 °C, затем 60 мин при 140 °C и 30 мин при 170 °C (рисунок 4.11). По этому режиму отверждали все углепластики, полученные методом RTM.

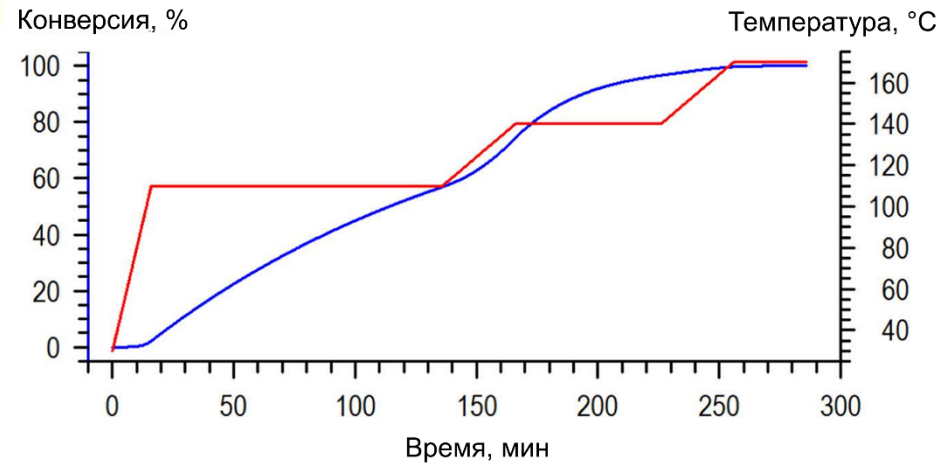


Рисунок 4.11 — Оптимизированный трёхступенчатый режим отверждения связующего DER-354/DEH-650/ТГФТ

Таким образом, связующее DER-354/DEH-650/ТГФТ пригодно для изготовления углепластиков методом RTM. Низкая вязкость и окно пропитки

около двух часов дают большой запас времени для полной пропитки преформы.

4.5. Огнестойкость и термомеханические свойства отверждённых фосфорсодержащих полимеров

Огнестойкость по тестам UL-94 и кислородному индексу

Огнестойкость отверждённых полимеров оценивали по стандарту UL-94 и по кислородному индексу. Результаты испытаний для шести полимеров на основе ГЭФ (ТГФТ, ДГМФТ, ДГМФН) с ароматическими отвердителями (ДЭТДА, ДАДФС) приведены в таблице 4.7. Все шесть составов показывают высшую категорию горючести V-0 без капельного отрыва. Самозатухание происходит непосредственно после удаления пламени горелки; дымообразование при горении невелико. Дополнительно зафиксировано, что образцы, отверждённые ДАДФС, во время воздействия пламени образуют пористую вспененную структуру [213].

Таблица 4.7 — Результаты испытаний отверждённых полимеров ГЭФ + ароматический амин на огнестойкость по UL-94

Эпоксидный олигомер	Отвердитель	Поведение при воздействии пламени	Категория UL-94	Капельный отрыв
ТГФТ	ДЭТДА	самозатухание	V-0	нет
ТГФТ	ДАДФС	самозатухание, вспенивание	V-0	нет
ДГМФТ	ДЭТДА	самозатухание	V-0	нет
ДГМФТ	ДАДФС	самозатухание, вспенивание	V-0	нет
ДГМФН	ДЭТДА	самозатухание	V-0	нет
ДГМФН	ДАДФС	самозатухание, вспенивание	V-0	нет

Аналогичные испытания были проведены для связующего на основе DER-354/DEH-650/ТГФТ (20 масс.%) и DER-354/DEH-650 без ТГФТ.

Введение ТГФТ обеспечивает переход полимера из категории НВ в категорию V-0. Одновременно кислородный индекс возрастает с 22 до 35 % (таблица 4.8). Полученное значение КИ существенно превышает критерий пониженной горючести КИ ≥ 27 % [195].

Таблица 4.8 — Огнестойкость отверждённых полимеров

Связующее	Поведение	UL-94 (3 мм)	КИ, %
DER-354/DEH-650	горит полностью	НВ	22
DER-354/DEH-650/ТГФТ	самозатухание	V-0	35

Температуры стеклования отверждённых полимеров

Температуру стеклования сшитой сетки определяли методом ДМА по максимуму tan δ. Значения Tc для шести отверждённых полимеров ГЭФ + ароматический амин приведены в таблице 4.9. Температура стеклования полимеров, отверждённых ДАДФС, заметно выше (182–229 °C), чем отверждённых ДЭТДА (133–148 °C). T_c также уменьшается в ряду ТГФТ > ДГМФТ > ДГМФН. Это объясняется уменьшением функциональности эпоксидного компонента: ТГФТ трифункционален, ДГМФТ и ДГМФН — бифункциональны. Закономерность согласуется с известным влиянием функциональности на плотность сшивки сетки [213].

Для эпоксидного связующего на основе композиции DER-354/DEH-650/ТГФТ (20 масс.%), отверждённого по оптимизированному режиму (раздел 4.4), термомеханические свойства по данным ДМА практически не отличаются от исходного DER-354/DEH-650. Введение ТГФТ приводит лишь к небольшому увеличению модуля накопления [195]. Таким образом, ТГФТ как реакционноспособный разбавитель не вызывает деградации термомеханических характеристик связующего. Это важное условие успешного применения в условиях, требующих сочетания пожаробезопасности и термостойкости.

Таблица 4.9 — Температура стеклования отверждённых полимеров ГЭФ + ароматический амин по данным ДМА

Эпоксидный олигомер	Отвердитель	T_c, °C
ТГФТ	ДЭТДА	148
ТГФТ	ДАДФС	229
ДГМФТ	ДЭТДА	141
ДГМФТ	ДАДФС	216
ДГМФН	ДЭТДА	133
ДГМФН	ДАДФС	182

Выводы по главе 4

1. Установлен двухстадийный механизм взаимодействия глицидиловых эфиров кислот фосфора (ТГФТ, ДГМФТ, ДГМФН) с ароматическими аминами (ДЭТДА, ДАДФС). На первой (экзотермической) стадии аминогруппы отвердителя присоединяются к эпоксидным циклам — образуются связи C–N и гидроксильные группы. На второй (эндотермической) стадии гидроксильные группы вовлекаются в циклизацию с участием фосфорильной связи: замыкаются пятичленные циклы и отщепляется вода. Общность механизма для всех структурных типов ГЭФ и для двух разных по нуклеофильности аминов подтверждена комплексом методов: ДСК, ИК-спектроскопии, ТГ/ДСК–МС и квантово-химического моделирования методом DFT на уровне CAM-B3LYP/TZVPP в модели сольватации C-PCM.

2. Реакционная способность фосфоната ДГМФН ниже, чем фосфатов ТГФТ и ДГМФТ для обоих изученных отвердителей. Активационные характеристики реакции отверждения при использовании ДЭТДА ниже, чем при ДАДФС. Энергии активации лежат в диапазоне 58,4–70,9 кДж/моль. Расчёт выполнен изоконверсионным методом Фридмана по серии ДСК-термограмм при трёх скоростях нагрева.

3. Введение триглицидилфосфата в концентрации 20 масс.% в эпоксидиановое связующее DER-354/DEH-650 снижает энергию активации отверждения от 81,6 до 71,1 кДж/моль. Температура максимума экзотермического пика ДСК смещается с 168 до 157 °С. Простая однопиковая структура термограммы при этом сохраняется. Реокинетическая энергия активации гелеобразования составляет 32 и 37 кДж/моль для исходного и фосфорсодержащего связующих соответственно.

4. Совместным анализом зависимостей вязкости и скорости горения отверждённого образца от концентрации ТГФТ определена оптимальная массовая доля триглицидилфосфата в эпоксидном связующем — 20 масс.%. При ней одновременно достигаются технологически приемлемая вязкость связующего и категория огнестойкости V-0. В качестве отвердителя выбран DEH-650 (на основе ДЭТДА). Основания выбора — кинетические (более низкая температура и энергия активации отверждения, чем у ДАДФС) и технологические (жидкое агрегатное состояние).

5. Сформулировано температурно-временное окно пропитки связующего DER-354/DEH-650/ТГФТ в режиме RTM. Температура инжекции — 80 °С; вязкость — 42 мПа·с; время сохранения вязкости в технологическом диапазоне 50–200 мПа·с — 122 мин; время гелеобразования при той же температуре — 130 мин. По сравнению с исходным DER-354/DEH-650 фосфорсодержащее связующее обеспечивает снижение температуры инжекции на 10 °С при сохранении эквивалентного времени гелеобразования. Моделирование процесса пропитки преформы 300×300×3 мм³ в программном пакете PAM-RTM подтверждает технологическую совместимость связующего с RTM-формованием. Оптимизированный режим отверждения: 110 °С — 120 мин; 140 °С — 60 мин; 170 °С — 30 мин.

6. Отверждённые полимеры на основе ГЭФ и ароматических аминов классифицируются по UL-94 как V-0. Они демонстрируют самозатухание без капельного отрыва. Введение 20 масс.% ТГФТ в эпоксидное связующее DER-354/DEH-650 переводит полимер из категории HB в категорию V-0.

Кислородный индекс возрастает с 22 до 35 %, что превышает критерий пониженной горючести КИ ≥ 27 %. Температуры стеклования отверждённых полимеров составляют 133–229 °С в зависимости от структуры ГЭФ и природы отвердителя. Введение ТГФТ в качестве разбавителя в DER-354/DEH-650 не приводит к ухудшению термомеханических свойств связующего.

Установленные закономерности составляют научную основу разработанной фосфорсодержащей эпоксидной матрицы. Они служат исходными данными для последующих глав. В главе 5 рассматривается межфазная организация в углепластиках с органо-неорганической матрицей. В главе 6 — комплекс физико-механических, теплофизических и пожарно-технических свойств готовых углепластиков.

ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ И МЕЖФАЗНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Получение углепластиков с органо-неорганической матрицей можно проводить двумя способами. Первый заключается в пропитке эпоксидным связующим преформы, состоящей из углетканей с алюмофосфатным покрытием. Второй способ заключается в пропитке фосфорсодержащей эпоксидной композицией готового углекомпозита на основе алюмофосфатного связующего. Далее более подробно рассмотрен первый способ.

Детальное исследование реологических свойств алюмофосфатных связующих (глава 3) подсказало возможность использования алюмофосфатов в качестве проклеивающего слоя для углеродного волокна. Такой способ модификации углеродного волокна может привести к улучшению адгезии волокна к эпоксидному связующему в углепластике. Было предположено, что пористая структура алюмофосфатного покрытия на поверхности волокна будет способствовать процессу сорбции низкомолекулярных компонентов эпоксидного связующего и приводить к формированию органо-неорганической матрицы.

5.1. Смачивание углеродного волокна растворами алюмофосфатов и формирование алюмофосфатного покрытия

Пропитку углеродной ткани проводили погружением в водный раствор фосфата при 0–10 °С — в интервале наименьшей вязкости и наилучшего смачивания (раздел 3.2). После пропитки раствору давали стечь с ткани самотёком.

Массу формируемого покрытия регулировали содержанием воды в растворе. Для оценки готовили пять составов каждого фосфата с разным содержанием воды (таблица 2.2).

Смачивание углеродного волокна растворами алюмофосфатов подчиняется той же закономерности, что и смачивание графитовой пластины (раздел 3.2). Температурная зависимость краевого угла на углеволокне при содержании воды 75 % повторяет зависимость, полученную на графите: минимум углов в интервале 0–10 °C [194]. Совпадение характера зависимостей подтверждает применимость графитовой пластины как модельной подложки.

Угол смачивания углеволокна уменьшается практически линейно с увеличением содержания воды в фосфатном растворе (рисунок 5.1). Разбавление улучшает смачивание.

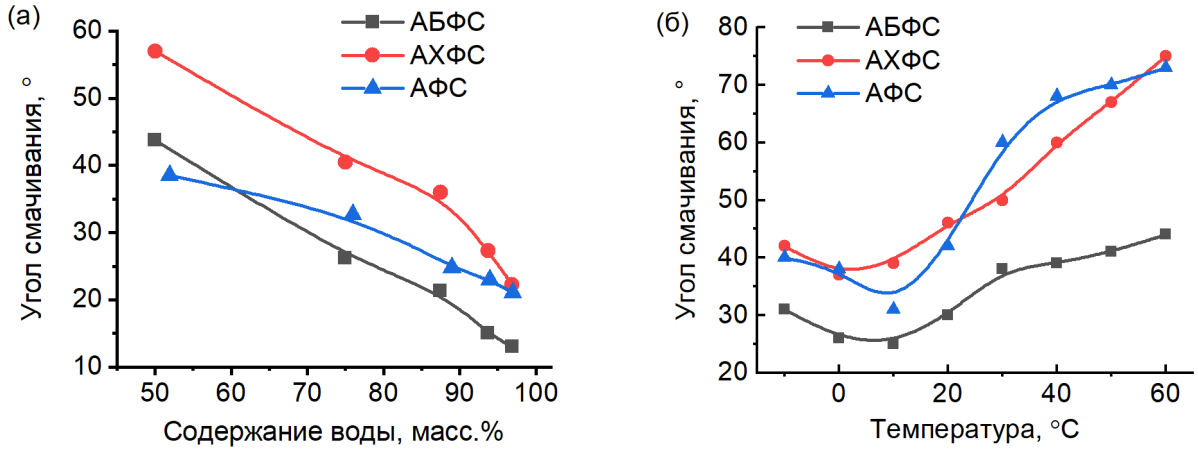


Рисунок 5.1 — Краевой угол смачивания углеродного волокна водными растворами фосфатов: (а) в зависимости от содержания воды при 10 °C; (б) в зависимости от температуры при содержании воды 75 %

Масса алюмофосфатного покрытия на ткани уменьшается с увеличением содержания воды в растворе (рисунок 5.2). Регулируя разбавление, массу покрытия задают в требуемых пределах.

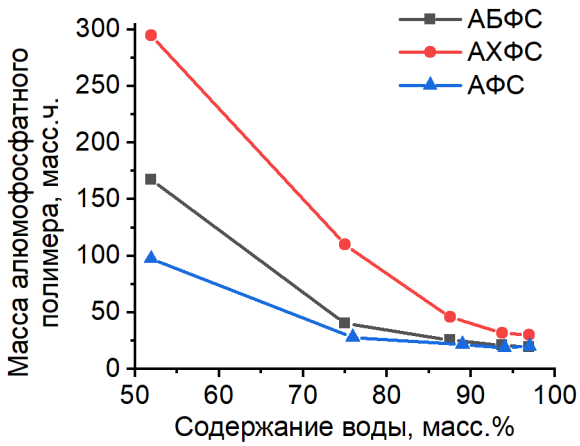


Рисунок 5.2 — Масса алюмофосфатного покрытия на углеткани в зависимости от содержания воды в растворах фосфатов

С точки зрения смачивания предпочтительны разбавленные растворы. Однако при низкой концентрации раствора возможно образование несплошности алюмофосфатного слоя на углеволокне. Поэтому для выбора оптимальной концентрации фосфатных растворов было проведено исследование топографии поверхности углеволокон после пропитки растворами фосфатов и сушки.

Снимки сканирующей электронной микроскопии показывают изменение поверхности волокна после нанесения покрытия (рисунок 5.3). Необработанное волокно имеет выраженные бороздки и канавки исходной текстуры. После обработки растворами фосфатов и сушки поверхность становится более гладкой за счёт формирования ровного слоя. Даже разбавленный раствор (состав № 4, содержание воды около 94 %) образует сплошное равномерное покрытие.

Таким образом для пропитки можно применять разбавленные растворы фосфатов, характеризующиеся лучшей смачиваемостью. Толщина покрытия влияет на проницаемость ткани при последующей пропитке эпоксидным связующим.

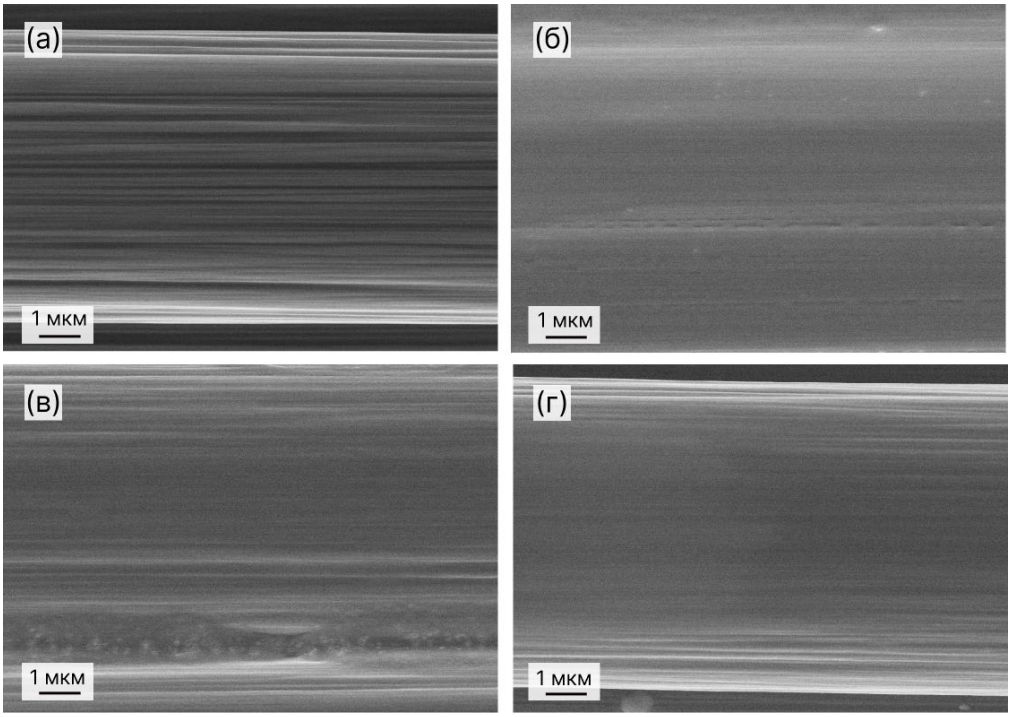


Рисунок 5.3 — Снимки СЭМ углеродных волокон: (а) без обработки; (б–г) после обработки составами № 4 – (б) АБФС, (в) АФС, (г) АХФС

Сформированное на ткани алюмофосфатное покрытие делает волокна жесткими, скрепляя углеродные нити между собой. Ткань приобретает жёсткость и сохраняет форму, заданную оснасткой; раскрой не сопровождается осыпанием материала.

5.2. Селективная сорбция триглицидилфосфата и межфазная реорганизация состава связующего на границе «алюмофосфатное покрытие — эпоксидная композиция»

Молекула триглицидилфосфата содержит фосфорильную группу P=O. Фосфорильный кислород способен координировать поливалентные катионы металлов [191], в том числе ионы Al^{3+} и Cr^{3+} алюмофосфатных покрытий. Это создаёт предпосылку для избирательной сорбции ТГФТ из смеси DER-354/ТГФТ на поверхности алюмофосфатного слоя. Алюмофосфатное покрытие пористо (раздел 5.1), поэтому за сорбцией на поверхности возможна диффузия ТГФТ в объём слоя [194].

Селективность сорбции оценивали рефрактометрически. Образцы углеродной ткани с покрытиями АФС, АБФС и АХФС выдерживали в смеси

DER-354/ТГФТ с исходным содержанием ТГФТ 50 масс.%. Показатели преломления DER-354 и ТГФТ различаются, поэтому изменение состава смеси при контакте с покрытой тканью регистрируется по показателю преломления. Калибровочный график для оценки показателей преломления смесей DER-354 и ТГФТ приведён на рисунке 5.4. На том же рисунке показан калибровочный график для смеси DER-354/DEH650.

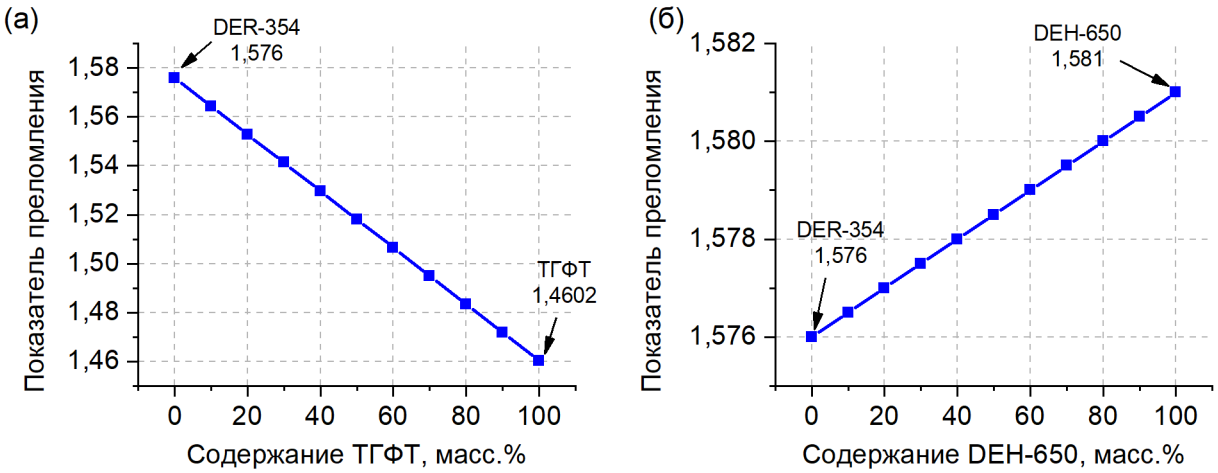


Рисунок 5.4 — Зависимость показателя преломления от состава смесей ТГФТ/DER-354 (а) и DEH-650/DER-354 (б). Линии — расчёт по аддитивности показателей преломления чистых компонентов

Изменение показателя преломления смеси во времени для трёх типов покрытий, нанесённых из раствора № 4 (содержание воды 93,75 %), показано на рисунке 5.5 (а). Показатель преломления растёт, что соответствует снижению доли ТГФТ в смеси. По калибровочной зависимости показателя преломления от состава рассчитаны кинетические кривые сорбции ТГФТ (рисунок 5.5, б).

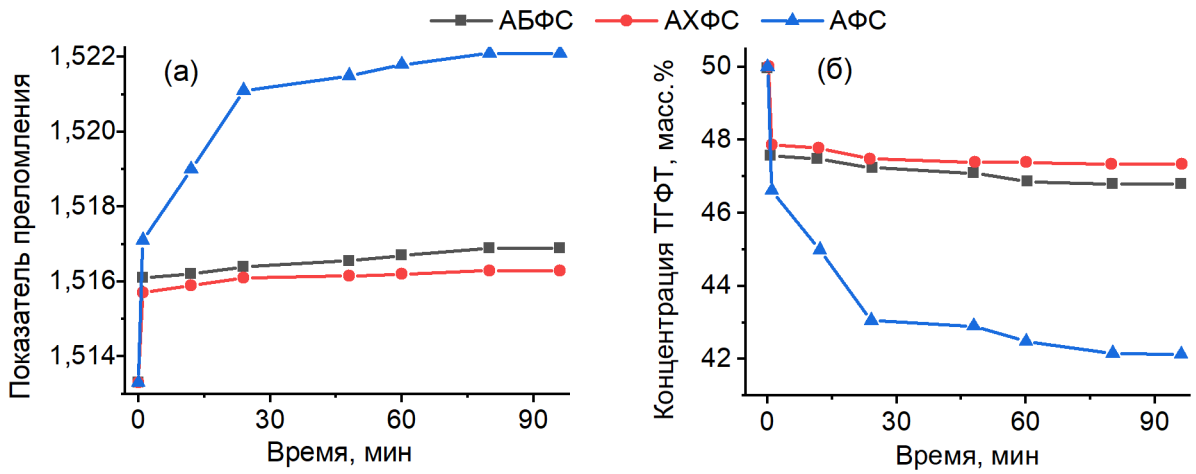


Рисунок 5.5 — Изменение показателя преломления (а) и концентрации ТГФТ (б) в системе DER-354/ТГФТ во времени сорбции. Исходное содержание ТГФТ в смеси — 50 масс.%

Сорбция протекает быстро в первые 30 минут, затем замедляется. После 1,5 часов кривые выходят на плато — сорбция завершается. Форма кривых для трёх покрытий различна. Наиболее эффективно ТГФТ поглощается алюмофосфатным покрытием АФС.

Различие связано с природой катионов покрытия. Атомы бора в алюмоборофосфатных полимерах не образуют координационных связей с группой P=O, поэтому взаимодействие ТГФТ с АБФС слабее. Ионы Cr^{3+} кинетически инертны в реакциях образования координационных связей по сравнению с ионами Al^{3+} [226]. Этим объясняется низкая склонность АХФС к взаимодействию с триглицидилфосфатом.

Предельное содержание ТГФТ в пересчёте на единицу массы алюмофосфата зависит от типа покрытия и составляет 3–8 масс.%. От количества покрытия на ткани и толщины слоя эта величина зависит слабо. Для покрытия АФС предельное поглощение наибольшее — 8 масс.%.

Полученная величина количественно задаёт реорганизацию состава связующего. В модельном опыте содержание ТГФТ в смеси снизилось с 50 до 42 масс.% (рисунок 5.5, б). У границы с покрытием образуется обогащённая триглицидилфосфатом область, а в объёме смеси его доля понижается. В композите покрытия на единицу массы связующего меньше,

чем в модельном опыте. Поэтому доля ТГФТ в объёме матрицы снизится не сильнее, и при исходных 30 масс.% она останется не ниже 22 масс.%.

Сорбцию в тройной системе DER-354/ТГФТ/DEH-650 рефрактометрически оценить сложно. О поглощении аминного отвердителя DEH-650 алюмофосфатным слоем свидетельствует косвенный признак. Температура стеклования углепластика с органо-неорганической матрицей совпадает с температурой стеклования углепластика на эпоксидном связующем без фосфатного слоя [195]. Отвердитель присутствует в близком к стехиометрическому количестве как в алюмофосфатном слое, так и в эпоксидной матрице. Полимер формируется и в сорбированном слое, и в объёме матрицы.

При пропитке покрытой ткани фосфорсодержащим связующим алюмофосфатный слой избирательно поглощает триглицидилфосфат и отвердитель. Граница неорганической и органической фаз превращается в область переменного состава. На этой основе формируется единая органо-неорганическая матрица.

5.3. Поверхностная энергия алюмофосфатных покрытий. Работа адгезии по Фоуксу и Юнгу–Дюпре как диагностический критерий межфазной реорганизации

Способность алюмофосфатных покрытий вызывать перестройку связующего рассмотрена с энергетических позиций. Поверхностную энергию покрытий и поверхностное натяжение жидких эпоксидных систем определяли методом сидячей капли; разделение на дисперсионную и полярную составляющие проводили по методу Фоукса (методика — раздел 2.3) [227].

Таблица 5.1 — Поверхностная энергия алюмофосфатных покрытий

Марка фосфата	$\gamma_д$, мДж/м^2	$\gamma_п$, мДж/м^2	γ, мДж/м^2 (общая)
АФС	3,8	140,0	143,8
АБФС	9,0	129,0	138,0
АХФС	4,2	119,4	123,6

Поверхностная энергия трёх покрытий приведена в таблице 5.1. Все покрытия резко полярны: полярная составляющая $\gamma_п$ многократно превышает дисперсионную $\gamma_д$. Такое соотношение указывает на способность поверхности к специфическим взаимодействиям.

Поверхностное натяжение жидких эпоксидных систем приведено в таблице 5.2. В качестве модельных жидкостей использованы эпоксидиановая смола ЭД-20, триглицидилфосфат и их смесь ЭД-20/ТГФТ (50:50). Общее поверхностное натяжение измеряли экспериментально. Дисперсионную составляющую оценивали по краевому углу смачивания неполярной подложки (фторопласт), полярную — как разность общей и дисперсионной составляющих.

Таблица 5.2 — Поверхностное натяжение жидких эпоксидных систем

Образец	$\gamma_д$, мДж/м^2	$\gamma_п$, мДж/м^2	γ, мДж/м^2 (общая)
ЭД-20	43,11	4,89	48,00
ТГФТ	43,22	2,68	45,90
ЭД-20/ТГФТ (50:50)	46,76	1,24	48,00

В отличие от покрытий, у всех эпоксидных систем преобладает дисперсионная составляющая. У смеси ЭД-20/ТГФТ полярная составляющая минимальна ($\gamma_п$ = 1,24 мДж/м^2). Дисперсионное значение для ЭД-20 ($\gamma_д$ = 43,11 мДж/м^2) согласуется с литературными данными для эпоксидных систем на основе диглицидилового эфира бисфенола А [228].

Исследуемая система сочетает высокополярные твёрдые поверхности и преимущественно дисперсионные жидкости. Такое сочетание создаёт условия для перестройки состава на границе раздела при контакте фаз.

Работу адгезии рассчитывали двумя способами. Уравнение Юнга–Дюпре использует экспериментально измеренный краевой угол смачивания. Модель Фоукса опирается на объёмные значения составляющих поверхностной энергии и предполагает их аддитивность (раздел 2.3). Сопоставление двух расчётов приведено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Работа адгезии жидких эпоксидных систем к фосфатным покрытиям, мДж/м^2

Жидкая система	Покрытие	Юнг–Дюпре	Фоукс	Отклонение
ТГФТ	АФС	87,50	64,35	+23,15
ТГФТ	АБФС	75,40	76,61	−1,20
ТГФТ	АХФС	63,83	62,70	+1,13
ЭД-20	АФС	84,77	77,92	+6,85
ЭД-20	АБФС	52,18	89,62	−37,43
ЭД-20	АХФС	43,82	75,23	−31,41
ЭД-20/ТГФТ	АФС	90,77	53,03	+37,74
ЭД-20/ТГФТ	АБФС	76,89	66,34	+10,55
ЭД-20/ТГФТ	АХФС	65,20	52,38	+12,82

Для систем ТГФТ–АБФС и ТГФТ–АХФС значения работы адгезии по двум моделям практически совпадают. Аддитивная энергетическая модель в этих случаях применима. Состав границы раздела фаз соответствует составу объёма жидкости.

Для алюмофосфатного покрытия АФС картина иная. Для систем ТГФТ–АФС и особенно ЭД-20/ТГФТ–АФС работа адгезии по Юнгу–Дюпре существенно превышает расчётную по Фоуксу — отклонение достигает +37,7 мДж/м^2. Модель Фоукса предполагает неизменность состава в зоне контакта. Положительное отклонение означает, что это условие нарушено.

Наиболее вероятная причина — селективная сорбция и ориентация полярных фрагментов триглицидилфосфата у поверхности АФС. Несмотря на преимущественно дисперсионный характер смеси в объёме, приповерхностная область обогащается полярными фрагментами. Её эффективная полярность оказывается выше прогнозируемой аддитивной моделью.

Для алюмоборо- и алюмохромофосфатных покрытий в сочетании с ЭД-20 отклонение отрицательно и велико по модулю. Энергетический потенциал поверхности при этом реализуется не полностью. Это указывает на структурные ограничения взаимодействия и отсутствие выраженной селективной сорбции.

Сравнение двух расчётов даёт три типа межфазного поведения. Если значения совпадают, как для ТГФТ на АБФС и АХФС, состав границы равен составу объёма жидкости. Положительное отклонение означает, что граница полярнее объёма и состав связующего у поверхности перестраивается. Сильнее всего это выражено на покрытии АФС. Отрицательное отклонение, как для ЭД-20 на АБФС и АХФС, указывает на структурные ограничения взаимодействия. Поэтому разность расчётов по Юнгу–Дюпре и Фоуксу можно считать диагностическим критерием межфазной реорганизации.

5.4. Механизм формирования градиентного переходного органо-неорганического слоя

Данные рефрактометрии из раздела 5.2 и энергетического анализа из раздела 5.3 согласуются. Оба метода указывают на избирательную сорбцию ТГФТ у поверхности покрытия. Сильнее всего она выражена на АФС, слабее на АБФС и АХФС. Это позволяет описать строение и механизм формирования переходной зоны между неорганической и органической фазами.

Алюмофосфатное покрытие заполняет бороздки и канавки поверхности углеродного волокна. После сушки поверхность волокна становится более

гладкой (раздел 5.1, рисунок 5.3). Как известно из литературы алюмофосфатный полимер имеет цеалитную нанопористую структуру, что способствует проникновению низковязкого ТГФТ в алюмофосфатное покрытие.

При пропитке ткани с алюмофосфатным покрытием связующим DER-354/ТГФТ/DEH-650 начинается избирательная сорбция. Триглицидилфосфат связывается фосфорильными группами с ионами Al^{3+} покрытия и диффундирует в поры алюмофосфатного слоя. Аминный отвердитель поглощается слоем совместно с триглицидилфосфатом. В алюмофосфатном слое оказываются все компоненты, необходимые для образования эпоксиаминного полимера.

Состав связующего меняется по нормали к поверхности волокна непрерывно. В алюмофосфатном слое сосредоточены неорганическая фаза, сорбированный триглицидилфосфат (до 8 масс.% от массы фосфата) и отвердитель. По мере удаления от поверхности доля неорганической фазы убывает, а эпоксидная часть смещается от обогащённой триглицидилфосфатом к составу с 22-30 масс.% ТГФТ в объёме матрицы. Резкая граница раздела фаз отсутствует — её заменяет переходная зона переменного состава. На рисунке 5.6 представлена схема формирования градиентного переходного органо-неорганического слоя на границе «алюмофосфатное покрытие — эпоксидная матрица».

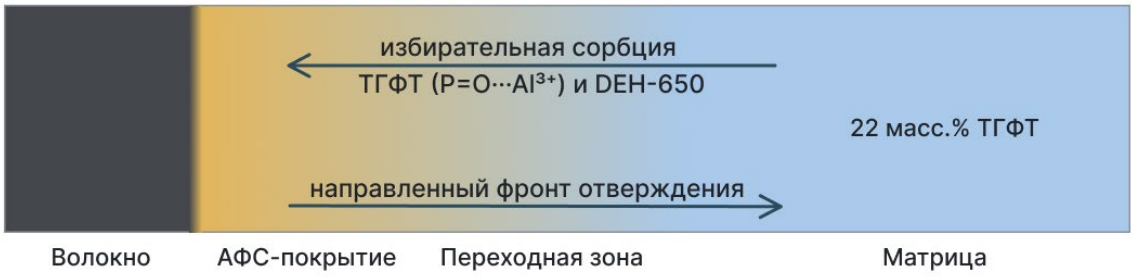


Рисунок 5.6 — Схема формирования градиентного переходного органо-неорганического слоя

Переходная зона определяет свойства гибридной матрицы. Совпадение температуры стеклования углепластика с органо-неорганической матрицей с температурой стеклования углепластика без фосфатного слоя (раздел 5.2) показывает, что эпоксиаминный полимер формируется и в сорбированном слое. Полимерная фаза непрерывна — она пронизывает алюмофосфатное покрытие и объём матрицы. Неорганическая и органическая сетки совмещены в пределах переходной зоны.

Композиционный градиент порождает градиент свойств. Переходный слой переменного состава сглаживает скачок упругих характеристик между жёстким неорганическим покрытием и эпоксидной матрицей. Градиентная архитектура межфазной зоны равномерно передаёт напряжения при нагружении [229].

Различие реакционной способности по сечению зоны задаёт направленность отверждения. Ранее было показано, что триглицидилфосфат ускоряет отверждение эпоксидного связующего (глава 4). Его повышенная концентрация в алюмофосфатном слое означает, что отверждение начинается у поверхности волокна, а фронт смещается в объём матрицы. Направленный фронт отверждения снижает термические напряжения на границе волокно–матрица.

Сформированная переходная зона объясняет комплекс свойств углепластиков с органо-неорганической матрицей. Непрерывность полимерной фазы и заполнение пор покрытия сохраняют адгезию матрицы к волокну, несмотря на сглаживание рельефа волокна покрытием. Совмещение органической и неорганической сеток снижает водопоглощение и коэффициент линейного теплового расширения.

Выводы по главе 5

1. Угол смачивания углеродного волокна водными растворами алюмофосфатов уменьшается почти линейно с увеличением содержания воды в растворе. Температурная зависимость краевого угла на углеволокне повторяет зависимость, полученную на графитовой пластине: минимум углов в интервале 0–10 °C.

2. Массу алюмофосфатного покрытия на углеткани регулируют содержанием воды в растворе. По данным СЭМ даже разбавленные растворы с содержанием воды около 94 % формируют сплошное равномерное покрытие, заполняющее бороздки поверхности волокна.

3. Методом рефрактометрии установлена избирательная сорбция триглицидилфосфата алюмофосфатным покрытием из эпоксидной смеси DER-354/ТГФТ. Наиболее эффективно триглицидилфосфат поглощается покрытием АФС; для алюмоборо- и алюмохромофосфатных покрытий взаимодействие выражено слабее. Различие объяснено способностью ионов Al^{3+} образовывать координационные связи с фосфорильными группами: атомы бора такие связи не образуют, ионы Cr^{3+} кинетически инертны. Предельное поглощение триглицидилфосфата составляет 3–8 масс.% от массы фосфата; для АФС — 8 масс.%.

4. Поверхностная энергия алюмофосфатных покрытий, определённая по методу Фоукса, имеет резко полярный характер: полярная составляющая многократно превышает дисперсионную (общая поверхностная энергия АФС — 143,8; АБФС — 138,0; АХФС — 123,6 мДж/м^2). Жидкие эпоксидные системы, напротив, характеризуются преобладанием дисперсионной составляющей. Сочетание высокополярных покрытий и преимущественно дисперсионных жидкостей создаёт условия для межфазной реорганизации состава.

5. Сопоставление работы адгезии, рассчитанной по уравнениям Юнга–Дюпре и Фоукса, выявляет три типа межфазного поведения:

энергетически предсказуемое взаимодействие, усиленное взаимодействие с межфазной реорганизацией и нереализованный энергетический потенциал. Для систем с покрытием АФС наблюдается положительное отклонение, достигающее +37,7 мДж/м^2. Разность расчётов по двум моделям предложена как диагностический параметр межфазной реорганизации. Результат согласуется с данными рефрактометрии.

6. Описан механизм формирования градиентной переходной зоны на границе «алюмофосфатное покрытие — эпоксидная матрица». При пропитке покрытой ткани связующим триглицидилфосфат и аминный отвердитель избирательно поглощаются пористым алюмофосфатным слоем. Состав связующего меняется по нормали к поверхности волокна непрерывно: от обогащённого триглицидилфосфатом у покрытия до 22-30 масс.% ТГФТ в объёме матрицы. Резкая граница раздела фаз заменяется переходной зоной переменного состава.

7. Совпадение температуры стеклования углепластика на гибридном связующем с температурой стеклования углепластика без фосфатного слоя показывает, что эпоксиаминный полимер формируется и в сорбированном слое. Полимерная фаза непрерывна и совмещена с неорганической сеткой в пределах переходной зоны. Сформированная градиентная зона составляет структурную основу единой органо-неорганической матрицы.

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВ С ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

В главе 6 будут рассмотрены технологические режимы изготовления углепластиков с органо-неорганической матрицей и их свойства.

Свойства углепластика с органо-неорганической матрицей оценивают в сопоставлении с двумя контрольными группами. Первая — углепластики на основе органического фосфорсодержащего эпоксидного связующего; вторая — углекомпозиты на основе алюмофосфатных связующих.

6.1. Технологические режимы изготовления углепластиков с органо-неорганической матрицей

Проницаемость углеродной ткани с алюмофосфатным покрытием

Пропитка преформы связующим зависит не только от свойств связующего, но и от проницаемости армирующей ткани. Алюмофосфатное покрытие наносится на волокно до пропитки эпоксидным связующим и заполняет межволоконное пространство (раздел 5.1). Поэтому необходимо было установить, как формирование покрытия меняет проницаемость ткани.

Были определены коэффициенты проницаемости углеродной ткани без покрытия и углеродных тканей с покрытиями из АФС, АБФС и АХФС, сформированными из растворов с разным содержанием воды (составы № 1–5, таблица 2.2). Результаты приведены в таблице 6.1.

Концентрированные фосфатные растворы формируют более толстое покрытие. Покрытие с большей толщиной сильнее заполняет межволоконное пространство и снижает проницаемость ткани. Разбавленные растворы (составы № 4, № 5) дают тонкое покрытие, и проницаемость близка к проницаемости ткани без покрытия. Из таблицы 6.1 видно, что снижение проницаемости ткани при нанесении фосфатного покрытия невелико.

Таблица 6.1 — Коэффициенты проницаемости углеродных тканей с алюмофосфатными покрытиями, 10^{-11} м²

Покрытие	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Без покрытия	1,00	—	—	—	—
АФС	0,70	0,74	0,80	0,90	0,95
АБФС	0,72	0,78	0,86	0,92	0,96
АХФС	0,71	0,78	0,85	0,91	0,94

Для моделирования процесса пропитки углеткани связующим приняты экспериментальные значения: проницаемость исходной ткани $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ м², ткани с алюмофосфатным покрытием АФС (состав № 4) — $0{,}9 \cdot 10^{-11}$ м² [194]. Покрытие не создаёт препятствия для жидкостного формования.

Моделирование процесса пропитки в программном комплексе PAM-RTM. Направленный фронт отверждения

Пропитку преформы моделировали в программном комплексе PAM-RTM. Модельным объектом служила пластина размером 170 × 170 × 2 мм³. Исходными данными расчёта были проницаемость ткани, температура и давление пропитки, зависимость вязкости связующего от времени.

Подача связующего DER-354/DEH-650/ТГФТ осуществлялась при температуре 80 °С и давлении 2 бар — оптимальный режим пропитки этой системы [195]. Зависимость динамической вязкости связующего от времени при 80 °С определяли по условиям процесса и вводили в расчёт. Наиболее эффективной признана схема пропитки от края к краю (рисунок 6.1).

По данным расчёта пропитка ткани без покрытия завершается за 23 минуты, ткани с алюмофосфатным покрытием АФС (состав № 4) — за 28 минут. Наличие покрытия увеличивает время пропитки. Однако этого времени достаточно для полного заполнения сухой преформы до начала гелеобразования эпоксидного связующего. Изолированных непропитанных зон не образуется.

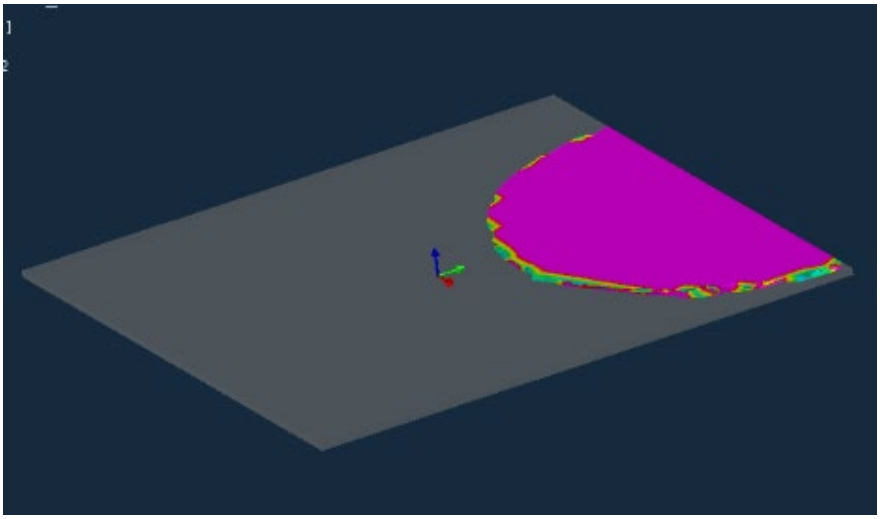


Рисунок 6.1 — Моделирование процесса пропитки углеродной ткани с алюмофосфатным покрытием в программном комплексе PAM-RTM

Пропитка ткани с алюмофосфатным покрытием сопровождается избирательной сорбцией компонентов связующего алюмофосфатным слоем. Это влияет на процесс отверждения эпоксидного связующего. Триглицидилфосфат ускоряет отверждение эпоксидного связующего: с ростом его доли температура пика тепловыделения снижается, а скорость реакции возрастает (глава 4) [194].

Состав связующего по сечению органо-неорганической матрицы неоднороден. В алюмофосфатном покрытии сосредоточен сорбированный триглицидилфосфат — до 8 масс.% от массы фосфата. В объёме эпоксидной матрицы его доля ниже исходных 30 масс.%, но не ниже 22 масс.%. Отверждение раньше начинается там, где концентрация триглицидилфосфата выше, — в алюмофосфатном покрытии на поверхности волокна. Фронт отверждения смещается от волокна к поверхностному слою композита.

Направленный фронт отверждения здесь не наблюдается напрямую, а следует из совокупности данных глав 4 и 5: ускоряющего действия триглицидилфосфата и его избирательной сорбции алюмофосфатным слоем. Технологическое значение направленного фронта — снижение термических напряжений на границе волокно–матрица, возникающих при отверждении.

Технологическая схема изготовления углепластика: формирование покрытия, RTM-формование и отверждение

Технологическая схема изготовления углепластика с органо-неорганической матрицей приведена на рисунке 6.2.

Сначала углеродную ткань пропитывают раствором АФС (состав № 4) при 0–10 °С, где вязкость раствора наименьшая. Ткань выдерживают в растворе 15 мин и дают раствору стечь.

Затем ткань укладывают на плоскую или криволинейную оснастку и подвергают ступенчатой термообработке в печи. Её выдерживают 3 ч при 100 °С, 3 ч при 250 °С и 1 ч при 350 °С (раздел 2.2) [194]. На волокне образуется алюмофосфатное покрытие. Ткань становится жёсткой и сохраняет форму оснастки.

Из ткани с покрытием собирают преформу. Ткань не осыпается при раскрое. Её слои укладывают в форму для RTM, обработанную антиадгезионным составом.

Сухую преформу пропитывают фосфорсодержащим эпоксидным связующим DER-354/DEH-650/ТГФТ методом RTM. Пропитку ведут при 80 °С и давлении 2 бар по схеме «от края к краю». Параметры режима подтверждены моделированием в PAM-RTM.

После пропитки связующее отверждают в печи по ступенчатому режиму. Режим включает выдержку 120 мин при 110 °С, 60 мин при 140 °С и 30 мин при 170 °С [195]. Триглицидилфосфат снижает температуру отверждения, поэтому процесс ведут в умеренном интервале температур.

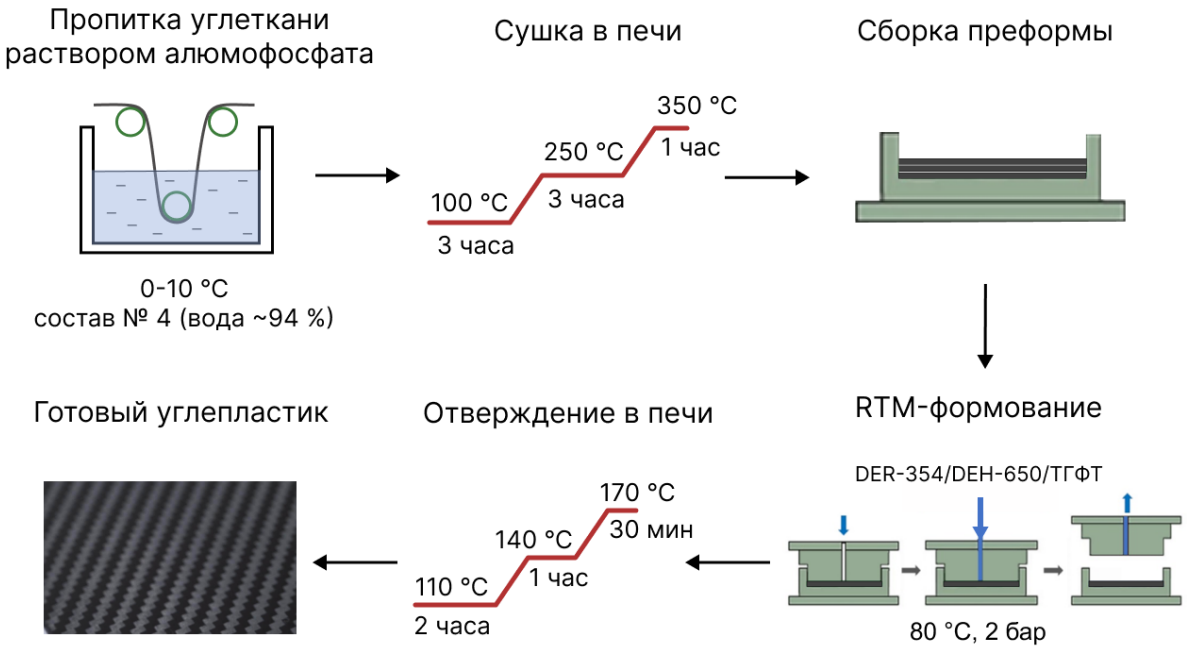


Рисунок 6.2 — Схема технологического процесса изготовления армированных композитов с органо-неорганической матрицей на основе алюмофосфатов и фосфорсодержащих эпоксидных связующих

6.2. Контрольные углепластики на органическом фосфорсодержащем эпоксидном связующем

Первая контрольная группа — углепластики на основе органического фосфорсодержащего эпоксидного связующего DER-354/DEH-650/ТГФТ. Армирующий материал — углеродная ткань без покрытия. Пластины получали методом RTM при 80 °C и давлении 2 бар; отверждение — по ступенчатому режиму [195].

Эпоксидной связующее, содержащее триглицидилфосфат, характеризуется высокими технологичными свойствами. Его динамическая вязкость не превышает 500 мПа·с, жизнеспособность при температуре переработки 80 °C сохраняется в течение 60 минут. Низкая вязкость позволяет вести пропитку при умеренных температурах, а ускоряющее действие триглицидилфосфата — отверждать связующее при пониженных температурах [195].

Углепластики на этом связующем обладают значениями прочности, модуля упругости при растяжении и модуля упругости при изгибе,

сопоставимыми с характеристиками углепластиков на основе промышленных эпоксидных связующих. Эта группа служит органической контрольной базой при оценке углепластика с органо-неорганической матрицей в разделах 6.3–6.6. Вторая группа сравнения — углекомпозиты на алюмофосфатных связующих — рассмотрена в разделе 3.4.

6.3. Механические свойства углепластиков с органо-неорганической матрицей

Механические свойства углепластика с органо-неорганической матрицей сопоставляли с контрольным углепластиком на основе органического (эпоксидного) связующего. Оба композита получены методом RTM на одинаковой углеродной ткани и связующем DER-354/DEH-650/ТГФТ. Углепластик с органо-неорганической матрицей отличается алюмофосфатным покрытием на волокне и повышенным до 30 масс.% содержанием ТГФТ. У контрольного углепластика оно составляет 20 масс.%.

Определяли модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе и межслоевой сдвиг (методики — раздел 2.3) [194]. По модулю упругости при изгибе и межслоевой прочности на сдвиг углепластик с органо-неорганической матрицей превосходит композит на основе эпоксидного связующего: модуль упругости при изгибе возрастает с 32 ± 1,2 до 41 ± 1,8 ГПа, межслоевая прочность на сдвиг — с 45 ± 2,5 до 72 ± 3 МПа; прочность при изгибе практически не изменяется (650 ± 33 и 662 ± 34,5 МПа) (рисунок 6.3).

Рост межслоевых и изгибных характеристик объясняется улучшением адгезии матрицы к волокну. Алюмофосфатное покрытие заполняет бороздки и канавки поверхности волокна. Низковязкий триглицидилфосфат при пропитке частично проникает в пористое алюмофосфатное покрытие. После сушки поверхность волокна становится более гладкой, однако адгезия матрицы к волокну при этом не снижается.

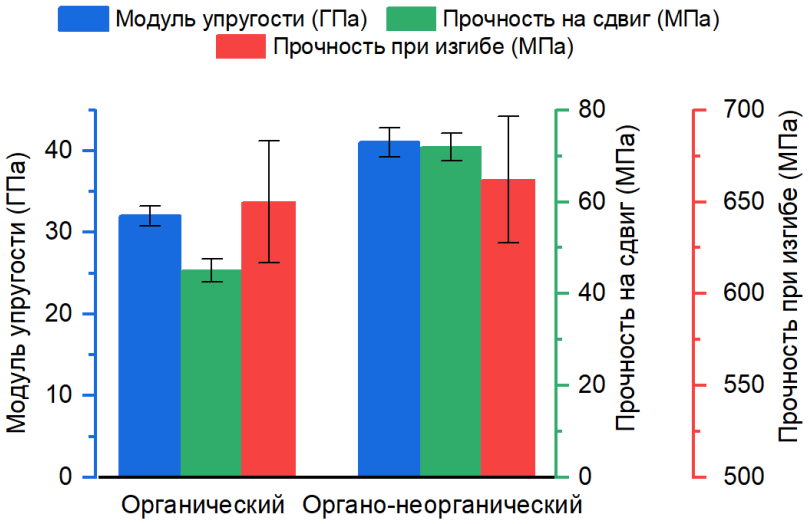


Рисунок 6.3 — Модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе и межслоевой сдвиг углепластиков с органической и органо-неорганической матрицами

Причин две. Покрытие заполнило все углубления поверхности волокна, а проникший в него триглицидилфосфат связал покрытие с матрицей — это обеспечило адгезию матрицы к волокну в целом. Кроме того, при диффузии триглицидилфосфата в покрытие формируется промежуточный слой с градиентом модуля упругости, который равномерно передаёт напряжения при нагружении [194, 229]. Строение и механизм формирования этого слоя описаны в главе 5.

6.4. Теплофизические свойства углепластиков с органо-неорганической матрицей

Температуру стеклования и коэффициент линейного теплового расширения углепластика определяли методами динамического механического анализа и термомеханического анализа (методики — раздел 2.3). Для сравнения приведены свойства углепластика на основе эпоксидного связующего и углекомпозита на основе алюмофосфатного связующего [194]. Результаты сведены в таблицу 6.2.

Таблица 6.2 — Температура стеклования и коэффициент линейного теплового расширения углепластиков

Характеристика	Органический	Органо-неорганический	Неорганический
Температура стеклования T_c, °C	130	129	не проявляется
КЛТР α, $\cdot 10^{-6}$ 1/К	11,25	5,34	0,33

Температуры стеклования углепластиков с органической и органо-неорганической матрицами практически совпадают — 130 и 129 °C. Совпадение показывает, что эпоксиаминный полимер формируется в органо-неорганической матрице полноценно. Аминный отвердитель присутствует в близком к стехиометрическому количестве как в сорбированном алюмофосфатным слоем связующем, так и в объёме матрицы (глава 5). Углекомпозит на алюмофосфатном связующем стеклования не проявляет — органический компонент в его составе отсутствует.

Коэффициент линейного теплового расширения углепластика с органо-неорганической матрицей примерно вдвое ниже, чем у органического: 5,34 против $11{,}25 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Снижение КЛТР обусловлено присутствием неорганического полимера в составе матрицы. При диффузии фосфорсодержащего мономера из эпоксидного связующего в алюмофосфатное покрытие формируется прочная органо-неорганическая матрица, и тепловое расширение существенно снижается.

Низкий коэффициент теплового расширения важен для конструкционных материалов. Разница значений теплового расширения компонентов углепластика делает его чувствительным к термическим напряжениям при резких изменениях температуры — это одна из причин усталости и разрушения композитов [230]. Снижение коэффициента расширения повышает размерную стабильность материала в широком интервале температур, что особенно значимо для авиационно-космической техники.

6.5. Горючесть углепластиков с органо-неорганической матрицей

Горючесть углепластиков оценивали по стандарту UL-94 и кислородному индексу. Сопоставляли характеристики горючести углепластиков с органо-неорганической и органической матрицами.

Влияние фосфорсодержащего мономера ТГФТ в составе эпоксидного связующего на характеристики горючести было показано ранее в разделе 4.5. Углепластик на основе эпоксидного связующего DER-354/DEH-650 без триглицидилфосфата горит до полного сгорания, относится к классу НВ, кислородный индекс — 22 %. Введение 20 масс.% триглицидилфосфата в состав связующего переводит углепластик в класс V-0 с кислородным индексом 35 %. Образец самозатухает за 5–10 секунд, плавления и образования горящих капель не происходит [195]. Снижение горючести обеспечивает фосфор фосфорсодержащего мономера. На рисунке 6.4 представлены результаты испытания по оценке горючести образцов.

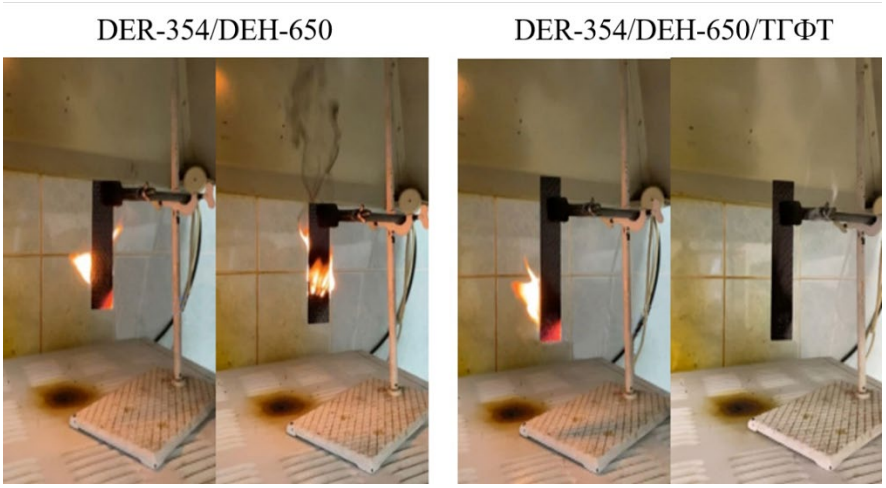


Рисунок 6.4 — Общий вид испытания углепластиков на горючесть по UL-94

Результаты испытаний на горючесть приведены в таблице 6.3. Углепластик с органо-неорганической матрицей, как и контрольный, соответствует классу V-0 по UL-94. Образцы самозатухают, горящих капель

не образуют. Класс V-0 обеспечивает фосфорсодержащий мономер в составе эпоксидного связующего.

Таблица 6.3 — Горючесть углепластиков по UL-94 и кислородному индексу

Связующее	Характер горения	UL-94 (3 мм)	Кислородный индекс, %
DER-354/DEH-650 (без ТГФТ)	горит до полного сгорания	НВ	22
DER-354/DEH-650/ТГФТ (органическое)	самозатухание	V-0	35
Органо-неорганическое	самозатухание	V-0	39

Кислородный индекс углепластика с органо-неорганической матрицей — 39 % — несколько выше, чем у углепластика на основе эпоксидного связующего (35 %). Увеличение КИ обусловлено присутствием алюмофосфата в составе матрицы. Основной вклад в снижение горючести вносит триглицидилфосфат; неорганическая фаза добавляет умеренный прирост. Углекомпозиты на основе алюмофосфатных связующих не содержат органического компонента и по природе негорючи. По характеристикам горючести он занимает промежуточное положение.

6.6. Водопоглощение углепластиков с органо-неорганической матрицей

Высокое водопоглощение — известный недостаток композитов на основе неорганических связующих. Кинетика водопоглощения углепластика с органо-неорганической матрицей, углекомпозита на основе алюмофосфатного связующего АФС и углепластика на основе эпоксидного связующего показана на рисунке 6.5 [194].

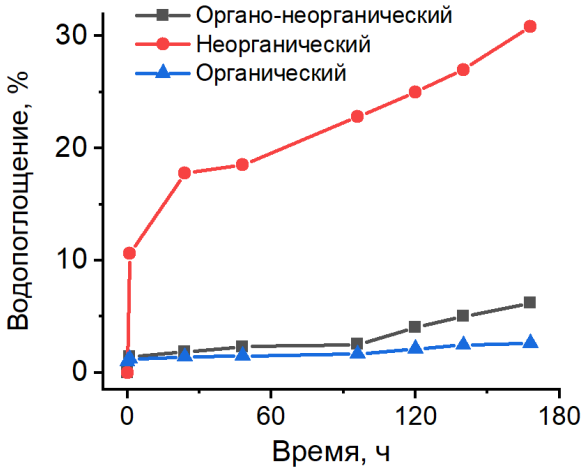


Рисунок 6.5 — Кинетика водопоглощения композитов на алюмофосфатной, органо-неорганической и органической матрицах

Углекомпозит на основе алюмофосфатной матрицы поглощает воду интенсивно. В первые часы испытания водопоглощение быстро нарастает, к 160 часам выдержки в воде достигает 30 %. Углепластик с органо-неорганической матрицей ведёт себя принципиально иначе. Его водопоглощение примерно в пять раз ниже, чем у углекомпозита на алюмофосфатном связующем.

Снижение водопоглощения — следствие гибридной структуры матрицы. Фосфорсодержащее эпоксидное связующее проникает в пористое алюмофосфатное покрытие и совмещается с неорганической фазой в единую матрицу (глава 5). Гидрофильная неорганическая фаза оказывается заключена в гидрофобную органическую сетку, нанопоры циалитной структуры геополимера заполняются органическим связующим.

При сопоставлении с органическим углепластиком картина сдержаннее. В первые 90 часов водопоглощение углепластиков с органической и органо-неорганической матрицами практически одинаково. При дальнейшей выдержке углепластик с органо-неорганической матрицей поглощает воду несколько интенсивнее органического. Остаточная неорганическая фаза сохраняет некоторую гидрофильность. Гибридная матрица значительно превосходит чисто неорганическую по водостойкости и близка к органической, не достигая её полностью.

6.7. Преимущества органо-неорганической матрицы и перспективные области применения

Второй способ получения углепластика с органо-неорганической матрицей принципиально не отличается от первого, однако проводят пропитку уже готового изделия из углекомпозита на основе алюмофосфатов фосфорсодержащим эпоксидным связующим. Основная задача этой пропитки — снижение пористости и влагопоглощения композиционного материала. При этом теплостойкость изделия обеспечивается свойствами углекомпозита на основе алюмофосфата.

Такая обработка предусмотрена патентом РФ № 2808804 [210]. Готовый композит с фосфатной матрицей покрывают эпоксидным связующим на основе ТГФТ, чтобы снизить водопоглощение. Эффективность этого решения можно объяснить избирательной сорбцией, установленной в главе 5. Вероятно, фосфорсодержащее связующее проникает в фосфатную фазу и образует с ней переходную зону переменного состава.

Основные характеристики углекомпозитов с алюмофосфатной, эпоксидной и органо-неорганической матрицами приведены в таблице 6.4. Для органо-неорганической матрицы указаны оба способа получения.

Органо-неорганическая матрица сочетает свойства органической и неорганической фаз. При этом класс горючести V-0 по UL-94 и температура стеклования сохраняются на уровне органического углепластика, а межслоевые и изгибные характеристики превышают его за счёт улучшенной адгезии матрицы к волокну.

Сочетание свойств определяет области применения разрабатываемых композитов. Углепластики с органо-неорганической матрицей могут применяться в областях, где одновременно требуются пониженная горючесть, размерная стабильность при перепадах температуры и высокая водостойкость. Это конструкционные элементы авиационной и космической

техники, детали, работающие при повышенных температурах и кратковременном воздействии открытого пламени.

Таблица 6.4 — Характеристики углекомпозитов с алюмофосфатной, эпоксидной и органо-неорганической матрицами

Характеристика	Тип матрицы			
	Алюмофосфатная	Эпоксидная	Органо-неорганическая	
			1 способ	2 способ
Метод формования	вакуумное формование	RTM	RTM	RTM
Теплостойкость, °C	более 300	130	129	более 300
КЛТР α, $\cdot 10^{-6}$ 1/K	0,33	11,25	5,34	1,25
Класс по UL-94 (3 мм)	V-0	V-0	V-0	V-0
Кислородный индекс, %	—	35	39	40
Водопоглощение (160 ч), %	до 30	2,6	6	7
Модуль упругости при изгибе, ГПа	—	32 ± 1,2	41 ± 1,8	38 ± 1,9
Прочность при изгибе, МПа	—	650 ± 33	662 ± 34,5	660 ± 35,5
Межслоевая прочность на сдвиг, МПа	—	45 ± 2,5	72 ± 3	54 ± 3,5

Водопоглощение углепластика с органо-неорганической матрицей несколько выше, чем у органического, — вследствие остаточной неорганической фазы. Стойкость такого углепластика к термическому удару в рамках выполненных работ не исследована и составляет предмет дальнейших исследований.

Выводы по главе 6

1. Формирование алюмофосфатного покрытия снижает проницаемость углеродной ткани незначительно: с $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ м² для ткани без покрытия до $0{,}9 \cdot 10^{-11}$ м² для ткани с покрытием АФС из разбавленного раствора. Покрытие не препятствует пропитке методом жидкостного формования. Разбавленные фосфатные растворы предпочтительны — они дают тонкое покрытие, при котором проницаемость близка к проницаемости исходной ткани.

2. Моделирование пропитки в программном комплексе PAM-RTM показало, что преформа из ткани с алюмофосфатным покрытием полностью пропитывается связующим DER-354/DEH-650/ТГФТ за 28 минут при 80 °C и давлении 2 бар. Этого времени достаточно для заполнения преформы до начала гелеобразования. Из данных глав 4 и 5 следует формирование направленного фронта отверждения от волокна к поверхности композита, снижающего термические напряжения на границе волокно–матрица.

3. Разработана технологическая схема изготовления углепластика с органо-неорганической матрицей. Она включает формирование алюмофосфатного покрытия на ткани, сборку преформы, RTM-пропитку фосфорсодержащим эпоксидным связующим и ступенчатое отверждение по режиму 110/140/170 °C.

4. Углепластик с органо-неорганической матрицей превосходит органический контрольный по модулю упругости при изгибе ($32 \pm 1{,}2 \rightarrow 41 \pm 1{,}8$ ГПа) и межслоевой прочности на сдвиг ($45 \pm 2{,}5 \rightarrow 72 \pm 3$ МПа); прочность при изгибе сохраняется на уровне контрольного образца (650 ± 33 и $662 \pm 34{,}5$ МПа). Рост характеристик обусловлен улучшением адгезии матрицы к волокну: алюмофосфатное покрытие заполняет рельеф волокна, а проникший в покрытие триглицидилфосфат формирует промежуточный слой с градиентом модуля упругости, равномерно передающий напряжения при нагружении.

5. Коэффициент линейного теплового расширения углепластика с органо-неорганической матрицей примерно вдвое ниже, чем у органического, — 5,34 против $11{,}25 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Снижение обусловлено присутствием неорганического полимера в составе матрицы. Температура стеклования при этом сохраняется на уровне органического углепластика — 129 против 130 °С, что подтверждает полноценное формирование эпоксиаминного полимера в гибридной матрице.

6. Углепластик с органо-неорганической матрицей соответствует классу V-0 по UL-94; кислородный индекс — 39 %, что выше, чем у органического углепластика (35 %). Основной вклад в снижение горючести вносит триглицидилфосфат, неорганическая фаза даёт умеренный прирост кислородного индекса.

7. Водопоглощение углепластика с органо-неорганической матрицей примерно в пять раз ниже, чем у углекомпозита на алюмофосфатном связующем, и близко к водопоглощению органического углепластика. Совмещение гидрофильной неорганической фазы с гидрофобной органической сеткой ограничивает доступ воды к матрице. Органо-неорганическая матрица характеризуется пониженной горючестью, низким значением КЛТР и водостойкостью, что определяет её перспективность для конструкционных элементов авиационно-космической техники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам решения поставленных задач сформулированы основные выводы.

1. Установлены особенности реологического поведения водных растворов АФС, АБФС и АХФС в интервале температур. При повышении температуры растворов от 0 до 10–20 °С наблюдается незначительное понижение комплексной вязкости, а при дальнейшем нагревании — её возрастание, особенно в режиме осцилляции. Показано, что в интервале температур от 0 до 10 °С все фосфатные связующие характеризуются минимальными значениями углов смачивания и высоким поверхностным натяжением, а плотность растворов в этом интервале не возрастает, что в совокупности способствует лучшей пропитываемости наполнителя исследуемыми связующими. На основе этих данных разработаны температурно-временные режимы получения углекомпозитов на основе алюмофосфатных связующих.

2. Методом вакуумного формования изготовлены углекомпозиты с пористостью не более 3,5 % и коэффициентом объёмного наполнения для углекомпозита на основе АХФС — 55,4 %, на основе АБФС — 57,9 %, на основе АФС — 58,1 %. Установлено, что углекомпозиты на основе фосфатных связующих обладают высокой теплостойкостью: модуль накопления практически постоянен до 300 °С, фазовые переходы в исследованном интервале отсутствуют. Прочность ниже, чем у углепластиков на основе органической матрицы, вследствие хрупкости и повышенной пористости неорганической матрицы. Наименьшие прочность и жёсткость характерны для углекомпозита на основе АФС, наибольшие — на основе АХФС. Материал и способ его получения защищены патентом РФ № 2808804.

3. Установлены закономерности смачивания углеродного волокна растворами алюмофосфатов. Угол смачивания для водных растворов всех

фосфатов в интервале температур от −10 до 0 °С падает и принимает самые низкие значения в интервале температур от 0 до 10 °С. После достижения температуры 10 °С угол смачивания для всех фосфатных связующих начинает расти. На основе полученных данных был сделан вывод, что оптимальным интервалом температур для пропитки является диапазон от 0 до 10 °С. Показано, что массу алюмофосфата на углеволокне можно контролировать, изменяя концентрацию фосфатного раствора. Методом электронной микроскопии показано, что даже низкоконцентрированные фосфатные растворы образуют ровный сплошной слой покрытия на поверхности углеволокна.

4. Обнаружено, что в процессе пропитки углеткани с алюмофосфатным покрытием низковязкий фосфорсодержащий мономер, содержащийся в составе эпоксидного связующего, частично адсорбируется алюмофосфатным слоем. Показано, что при контакте эпоксидного связующего с алюмофосфатным покрытием экспериментальные значения работы адгезии существенно превышают расчётные по аддитивной модели, что свидетельствует о межфазной реорганизации состава и селективной сорбции фосфорсодержащего компонента. Фосфорсодержащий эпоксидный мономер диффундирует в алюмофосфатное покрытие и формирует плавный переход от алюмофосфатного слоя к эпоксидной матрице.

5. Установлено, что межфазное взаимодействие алюмофосфатного покрытия с фосфорсодержащим эпоксидным связующим приводит к формированию градиентного переходного слоя, который положен в основу технологии. Разработана технология получения углепластиков с органо-неорганической матрицей, включающая формирование алюмофосфатного покрытия на углеродной ткани пропиткой при 0–10 °С и ступенчатой термообработкой 100/250/350 °С, сборку преформы, пропитку сухой преформы фосфорсодержащим эпоксидным связующим методом RTM при 80 °С и давлении 2 бар и ступенчатое отверждение по режиму 110/140/170

°С. Концентрация триглицидилфосфата в связующем повышена до 30 масс.% с учётом его избирательной сорбции алюмофосфатным покрытием.

6. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства полученных углепластиков с органо-неорганической матрицей. Показано, что термическое расширение углепластика снизилось по сравнению с углепластиком на основе эпоксидного связующего примерно в 2 раза, а модуль упругости при изгибе и межслоевая прочность при сдвиге показали более высокие значения. Данный эффект объясняется тем, что хорошее смачивание и заполнение углублений на поверхности углеволокна алюмофосфатным составом обеспечивает хорошее сцепление алюмофосфатного покрытия с волокном. В то же время проникновение и диффузия фосфорсодержащего эпоксидного мономера в алюмофосфатное покрытие обеспечивает хорошую адгезию к эпоксидной матрице. Водопоглощение сохраняется на уровне углепластика на органическом связующем, класс V-0 по UL-94 сохранён, кислородный индекс возрос с 35 до 39 %.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием стойкости углепластиков с органо-неорганической матрицей к тепловому удару, оптимизацией состава переходного слоя для расширения номенклатуры функциональных свойств и распространением предложенных подходов на крупногабаритные изделия авиационно-космического назначения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В тексте диссертации используются следующие сокращения и условные обозначения.

Связующие, материалы и компоненты

ПКМ — полимерные композиционные материалы

ГЭФ — глицидиловые эфиры кислот фосфора

ТГФТ — триглицидилфосфат

ДГМФТ — диглицидилметилфосфат

ДГМФН — диглицидилметилфосфонат

АФС — алюмофосфатное связующее

АБФС — алюмоборофосфатное связующее

АХФС — алюмохромофосфатное связующее

DOPO — 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид

ДГЭБА — диглицидиловый эфир бисфенола А

ДГЭБФ — диглицидиловый эфир бисфенола F

ДАДФС — 4,4′-диаминодифенилсульфон

ДЭТДА — 3,5-диэтилтолуолдиамин

Технологии переработки и испытания

RTM — технология трансферного формования изделий из ПКМ пропиткой сухого армирующего материала связующим под давлением (Resin Transfer Molding)

HP-RTM — высокоскоростное RTM под высоким давлением (High-Pressure RTM)

UL-94 — стандарт оценки горючести полимерных материалов

КИ — кислородный индекс

Методы анализа и расчёта

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА, ТГ — термогравиметрический анализ (термогравиметрия)

ДТГ — дифференциальная термогравиметрия

ТГА/ДСК/МС, ТГ/ДСК–МС — совмещённый термогравиметрический и дифференциальный термический анализ с квадрупольной масс-спектрометрией

ТМА — термомеханический анализ

ДМА — динамический механический анализ

ДЭА — диэлектрический анализ

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

ИК — инфракрасная (спектроскопия)

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

DFT — метод теории функционала плотности (Density Functional Theory)

PAM-RTM — программный пакет численного моделирования процессов пропитки в RTM-технологиях

Физические величины

T_c — температура стеклования

E' — модуль накопления при динамическом механическом анализе

G', G'' — действительная и мнимая составляющие комплексного модуля сдвига (модули накопления и потерь)

m (m_η, $m_{ДСК}$) — индекс фрагильности (хрупкости) стеклующейся жидкости, определяемый по вязкости и по данным ДСК

E_a — энергия активации реакции отверждения

$E_{гель}$ — энергия активации гелеобразования

$\tau_{гель}$ — время гелеобразования

η, η^* — динамическая и комплексная вязкость

γ, $\gamma_д$, $\gamma_п$ — поверхностная энергия (поверхностное натяжение) и её дисперсионная и полярная составляющие

W_t — работа отрыва (мера липкости)

V_f — объёмное содержание волокна (наполнителя)

ММ — молекулярная масса

КЛТР — коэффициент линейного теплового расширения

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Irving, P.E. Polymer composites in the aerospace industry. / P. E. Irving, C. Soutis: Woodhead Publishing, 2019.

2. Levchik, S. V. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature / S. V. Levchik, E. D. Weil. // Polymer International. – 2004. – V. 53, N. 12. – P. 1901-1929.

3. Shi, X. Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: a review / X.-H. Shi, X.-L. Li, Y.-M. Li, Z. Li, D.-Y. Wang. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – P. 109663.

4. Shi, X. Epoxy resin composites reinforced and fire-retarded by surficially-treated carbon fibers via a tunable and facile process / X.-H. Shi, L. Chen, Q. Zhao, J.-W. Long, Y.-M. Li, Y.-Z. Wang. // Composites Science and Technology. – 2020. – V. 187. – P. 107945.

5. Shi, X. Carbon fibers decorated by polyelectrolyte complexes toward their epoxy resin composites with high fire safety / X.-H. Shi, L. Chen, B.-W. Liu, J.-W. Long, Y.-J. Xu, Y.-Z. Wang. // Chinese Journal of Polymer Science. – 2018. – V. 36. – P. 1375-1384.

6. Kandola, B.K. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions / B. K. Kandola, F. Magnoni, J. R. Ebdon. // Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2022. – V. 28, N. 1. – P. 17-49.

7. Zhi, M. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives / M. Zhi, X. Yang, R. Fan, S. Yue, L. Zheng, Q. Liu, Y. He. // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – P. 109976.

8. Liu, X Flame-Retardant multifunctional epoxy resin with high performances / X.-F. Liu, Y.-F. Xiao, X. Luo, B.-W. Liu, D.-M. Guo, L. Chen, Y.-Z. Wang. // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 427. – P. 132031.

9. Huo, S. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives / S. Huo, P. Song, B. Yu, S. Ran, V. S. Chevali,

L. Liu, Z. Fang, H. Wang. // Progress in Polymer Science. – 2021. – V. 114. – P. 101366.

10. Oliwa, R. Epoxy composites of reduced flammability / R. Oliwa, M. Heneczkowski, M. Oleksy, H. Galina. // Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 95. – P. 1-8.

11. Liu, L. Microencapsulated ammonium polyphosphate with epoxy resin shell: preparation, characterization, and application in EP system / L. Liu, Y. Zhang, L. Li, Z. Wang. // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – V. 22, N. 12. – P. 2403-2408.

12. Katsoulis, C. Post-fire flexural performance of epoxy-nanocomposite matrix glass fibre composites containing conventional flame retardants / C. Katsoulis, B. K. Kandola, P. Myler, E. Kandare. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – V. 43, N. 8. – P. 1389-1399.

13. Tang, Q. Microencapsulated ammonium polyphosphate with glycidyl methacrylate shell: application to flame retardant epoxy resin / Q. Tang, B. Wang, Y. Shi, L. Song, Y. Hu. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52, N. 16. – P. 5640-5647.

14. Wang, X. Effect of a triazine ring-containing charring agent on fire retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant epoxy resins / X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Jie. // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – V. 22, N. 12. – P. 2480-2487.

15. Wang, J.-S. Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate / J.-S. Wang, Y. Liu, H.-B. Zhao, J. Liu, D.-Y. Wang, Y.-P. Song, Y.-Z. Wang. // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94, N. 4. – P. 625-631.

16. Lim, W. P. Effect of intumescent ammonium polyphosphate (APP) and melamine cyanurate (MC) on the properties of epoxy/glass fiber composites / W. P. Lim, M. Mariatti, W. Chow, K. Mar. // Composites Part B: Engineering. – 2012. – V. 43, N. 2. – P. 124-128.

17. Toldy, A. Flame retardancy of glucofuranoside based bioepoxy and carbon fibre reinforced composites made thereof / A. Toldy, P. Niedermann, Z. Rapi, B. Szolnoki. // Polymer Degradation and Stability. – 2017. – V. 142. – P. 62-68.

18. Laoutid, F. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois. // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – V. 63, N. 3. – P. 100-125.

19. Kukla, P. Novel phosphorus-containing silazanes as flame retardants in epoxy resins / P. Kukla, L. Greiner, S. Eibl, M. Döring, F. Schönberger. // Reactive and Functional Polymers. – 2022. – V. 170. – P. 105120.

20. Zhao, B. Impacts of multi-element flame retardants on flame retardancy, thermal stability, and pyrolysis behavior of epoxy resin / B. Zhao, P.-W. Liu, K.-K. Xiong, H.-H. Liu, P.-H. Zhao, Y.-Q. Liu. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V. 167. – P. 217-227.

21. Hou, Y. Bi2Se3 decorated recyclable liquid-exfoliated MoS2 nanosheets: towards suppress smoke emission and improve mechanical properties of epoxy resin / Y. Hou, Y. Hu, S. Qiu, L. Liu, W. Xing, W. Hu. // Journal of hazardous materials. – 2019. – V. 364. – P. 720-732.

22. Tang, S. High-performance flame retardant epoxy resin based on a bi-group molecule containing phosphaphenanthrene and borate groups / S. Tang, L. Qian, Y. Qiu, Y. Dong. // Polymer Degradation and Stability. – 2018. – V. 153. – P. 210-219.

23. Nabipour, H. Metal-organic frameworks for flame retardant polymers application: A critical review / H. Nabipour, X. Wang, L. Song, Y. Hu. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – V. 139. – P. 106113.

24. Kong, Q. Simultaneously improving flame retardancy and dynamic mechanical properties of epoxy resin nanocomposites through layered copper phenylphosphate / Q. Kong, T. Wu, J. Zhang, D.-Y. Wang. // Composites Science and Technology. – 2018. – V. 154. – P. 136-144.

25. Kashiwagi, T. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites / T. Kashiwagi, F. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris, J. R. Shields. // Nature materials. – 2005. – V. 4, N. 12. – P. 928-933.

26. Fang, F. Improved flame resistance and thermo-mechanical properties of epoxy resin nanocomposites from functionalized graphene oxide via self-assembly in water / F. Fang, S. Ran, Z. Fang, P. Song, H. Wang. // Composites Part B: Engineering. – 2019. – V. 165. – P. 406-416.

27. Wang, X. In-situ growth of metal-organophosphorus nanosheet/nanorod on graphene for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin / X. Wang, T. Chen, J. Hong, W. Luo, B. Zeng, C. Yuan, Y. Xu, G. Chen, L. Dai. // Composites Part B: Engineering. – 2020. – V. 200. – P. 108271.

28. Toldy, A. The effect of manufacturing technologies on the flame retardancy of carbon fibre reinforced epoxy resin composites / A. Toldy, Á. Pomázi, B. Szolnoki. // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – V. 174. – P. 109094.

29. Pomázi, Á. Particle distribution of solid flame retardants in infusion moulded composites / Á. Pomázi, A. Toldy. // Polymers. – 2017. – V. 9, N. 7. – P. 250.

30. da Costa, E.F. RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre composites / E. F. R. da Costa, A. A. Skordos, I. K. Partridge, A. Rezai. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – V. 43, N. 4. – P. 593-602.

31. Van, V. Phenoxy nanocomposite carriers for delivery of nanofillers in epoxy matrix for resin transfer molding (RTM)-manufactured composites / P. Van Velthem, W. Ballout, D. Dumont, D. Daoust, M. Sclavons, F. Cordenier, T. Pardoen, J. Devaux, C. Bailly. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2015. – V. 76. – P. 82-91.

32. Zhang, H. Filtration effects of graphene nanoplatelets in resin infusion processes: Problems and possible solutions / H. Zhang, Y. Liu, S. Huo, J. Briscoe, W. Tu, O. T. Picot, A. Rezai, E. Bilotti, T. Peijs. // Composites Science and Technology. – 2017. – V. 139. – P. 138-145.

33. Amirova, L.M. Homogeneous liquid phase transfer of graphene oxide into epoxy resins / L. Amirova, A. Surnova, D. Balkaev, D. Musin, R. Amirov, A. M. Dimiev. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9, N. 13. – P. 11909-11917.

34. Das, G. Thermostable and flame retardant Mesua ferrea L. seed oil based non-halogenated epoxy resin/clay nanocomposites / G. Das, N. Karak. // Progress in Organic Coatings. – 2010. – V. 69, N. 4. – P. 495-503.

35. Kanny, K. Resin infusion analysis of nanoclay filled glass fiber laminates / K. Kanny, T. Mohan. // Composites Part B: Engineering. – 2014. – V. 58. – P. 328-334.

36. Wang, Y. Phosphate-based geopolymer: Formation mechanism and thermal stability / Y.-S. Wang, J.-G. Dai, Z. Ding, W.-T. Xu. // Materials Letters. – 2017. – V. 190. – P. 209-212.

37. Duxson, P. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties / P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J. S. Van Deventer. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – V. 269, N. 1-3. – P. 47-58.

38. Ranjbar, N. Fiber-reinforced geopolymer composites: A review / N. Ranjbar, M. Zhang. // Cement and Concrete Composites. – 2020. – V. 107. – P. 103498.

39. Wang, Q. Effect of P/Al ratio on an acid aluminum phosphate solution: Thermal evolution and hygroscopic behavior / Q. Wang, D. Jia, W. Duan, H. Yang, S. Ma, P. He, P. Colombo, Y. Zhou. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 966. – P. 171487.

40. M. Hasanzadeh, S. M. Zadeh. Advanced Fibrous Composites for Aircraft Application // Materials, Structures and Manufacturing for AircraftSpringer, 2022. – C. 89-112.

41. Kruckenberg, T. Resin transfer moulding for aerospace structures. / T. Kruckenberg, R. Paton: Springer Science & Business Media, 2012.

42. Zhao, X. Influence of phenylphosphonic amide on rheological, mechanical and flammable properties of carbon fiber/RTM6 composites / X. Zhao, L. Zhang, J. P.

Alonso, S. Delgado, M. Martínez-Miranda, D.-Y. Wang. // Composites Part B: Engineering. – 2018. – V. 149. – P. 74-81.

43. Perret, B. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation / B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt. // European Polymer Journal. – 2011. – V. 47, N. 5. – P. 1081-1089.

44. Oliwa, R. Epoxy resin compositions containing liquid phosphorus flame retardants used in infusion technology / R. Oliwa. // Polimery. – 2020. – V. 65, N. 7-8. – P. 578-581.

45. Gan, H. Synthesis of a phosphorus-silicone modifier imparting excellent flame retardancy and improved mechanical properties to a rapid cure epoxy / H. Gan, S. M. Seraji, J. Zhang, S. R. Swan, S. Issazadeh, R. J. Varley. // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – V. 157. – P. 104743.

46. Růžek, V. Carbon fiber-reinforced geopolymer composites: A review / V. Růžek, A. M. Dostayeva, J. Walter, T. Grab, K. Korniejenko. // Fibers. – 2023. – V. 11, N. 2. – P. 17.

47. Shaulov, A.Y. Inorganic and Hybrid polymers and composites / A. Y. Shaulov, L. Vladimirov, A. Grachev, V. Lalayan, E. Nechvolodova, R. Sakovich, V. Skachkova, E. Stegno, L. Tkachenko, S. Patlazhan. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – V. 14. – P. 183-189.

48. Bosacka, M. Obtaining of chromium (III) phosphates (V) in the solid-state and their thermal stability / M. Bosacka, P. Jakubus, I. Rychłowska-Himmel. // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2007. – V. 88, N. 1. – P. 133-137.

49. Z. H. Liu, J. C. Huo, H. B. Wang, H. Lei, Y. L. Lei. The effect of fillers on chrome-based wave-transparent material matrix // Advanced materials research. – T. 557 –Trans Tech Publ, 2012. – C. 357-361.

50. Perera, D.S. Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials / D. S. Perera, J. V. Hanna, J. Davis, M. G. Blackford, B. A. Latella, Y. Sasaki, E. R. Vance. // Journal of materials science. – 2008. – V. 43, N. 19. – P. 6562-6566.

51. Douiri, H. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H3PO4 / H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh. // Materials Letters. – 2014. – V. 116. – P. 9-12.

52. Khabbouchi, M. Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature / M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, C. Zanelli, M. Doggy, M. Dondi, E. Srasra. // Applied Clay Science. – 2017. – V. 146. – P. 510-516.

53. Guo, H. Realization of high-percentage addition of fly ash in the materials for the preparation of geopolymer derived from acid-activated metakaolin / H. Guo, P. Yuan, B. Zhang, Q. Wang, L. Deng, D. Liu. // Journal of Cleaner Production. – 2021. – V. 285. – P. 125430.

54. Pu, S. Mechanical and microscopic properties of fly ash phosphoric acid-based geopolymer paste: A comprehensive study / S. Pu, Z. Zhu, W. Song, W. Huo, J. Zhang. // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 299. – P. 123947.

55. Ndjock, B.D. Effects of Al and Fe powders on the formation of foamed cement obtained by phosphoric acid activation of volcanic ash / B. D. L. Ndjock, J. Baenla, E. Yanne, J. B. Mbah, A. Elimbi. // Materials Letters. – 2022. – V. 308. – P. 131147.

56. Pougnong, T.E. Effects of chemical composition of amorphous phase on the reactivity of phosphoric acid activation of volcanic ashes / T. E. Pougnong, P. D. B. Belibi, J. Baenla, A. Thamer, E. Tiffo, A. Elimbi. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – V. 575. – P. 121213.

57. He, Y. Characterization of chemosynthetic H3PO4–Al2O3–2SiO2 geopolymers / Y. He, L. Liu, L. He, X. Cui. // Ceramics International. – 2016. – V. 42, N. 9. – P. 10908-10912.

58. Li, Y. Preparation of an aluminium phosphate binder and its influence on the bonding strength of coating / Y. Li, G. Chen, S. Zhu, H. Li, Z. Ma, Y. Liu, L. Liu. // Bulletin of Materials Science. – 2019. – V. 42, N. 5. – P. 200.

59. Gugtapeh, H.S. Formation of aluminum phosphate coating on graphite by cathodic electrochemical treatment / H. S. Gugtapeh, K. Jafarzadeh, Z. Valefi, S. Mirali. // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 349. – P. 846-857.

60. Ma, S. Comprehensive understanding of aluminosilicate phosphate geopolymers: A critical review / S. Ma, Z. Zhang, X. Liu. // Materials. – 2022. – V. 15, N. 17. – P. 5961.

61. Samadi-Maybodi, A. 31P and 27Al NMR studies of aqueous (2-hydroxyethyl) trimethylammonium solutions containing aluminum and phosphorus / A. Samadi-Maybodi, S. K. H. Nejad-Darzi, H. Bijanzadeh. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2009. – V. 72, N. 2. – P. 382-389.

62. Goudarzi, N. Application of phosphorus-31 and aluminum-27 NMR spectroscopic techniques to study aqueous and methanolic solutions of tetraphenylammonium aluminophosphate / N. Goudarzi, A. H. Amin. // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1128. – P. 338-344.

63. Ivanova, I. Possibilities and challenges of constant shear rate test for evaluation of structural build-up rate of cementitious materials / I. Ivanova, V. Mechtcherine. // Cement and Concrete Research. – 2020. – V. 130. – P. 105974.

64. Choi, M.S. Prediction of concrete pumping using various rheological models / M. S. Choi, Y. J. Kim, J. K. Kim. // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2014. – V. 8, N. 4. – P. 269-278.

65. Shahriar, A. Rheological properties of oil well cement slurries / A. Shahriar, M. L. Nehdi. // Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials. – 2012. – V. 165, N. 1. – P. 25-44.

66. Chen, L. Effect of pumping and spraying processes on the rheological properties and air content of wet-mix shotcrete with various admixtures / L. Chen, G. Ma, G. Liu, Z. Liu. // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 225. – P. 311-323.

67. Cardoso, F. Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry / F. Cardoso, V. John, R. Pileggi, P. F. G. Banfill. // Cement and concrete research. – 2014. – V. 57. – P. 79-87.

68. Lowke, D. Particle-bed 3D printing in concrete construction–possibilities and challenges / D. Lowke, E. Dini, A. Perrot, D. Weger, C. Gehlen, B. Dillenburger. // Cement and Concrete Research. – 2018. – V. 112. – P. 50-65.

69. Roussel, N. Rheological requirements for printable concretes / N. Roussel. // Cement and Concrete Research. – 2018. – V. 112. – P. 76-85.

70. Raffai, Y. Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration / Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, E.-H. Kadri. // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 223. – P. 583-594.

71. Dai, X. Rheology and microstructure of alkali-activated slag cements produced with silica fume activator / X. Dai, S. Aydın, M. Y. Yardımcı, K. Lesage, G. De Schutter. // Cement and Concrete Composites. – 2022. – V. 125. – P. 104303.

72. Motta, R.J. Polyphosphates can stabilize but also aggregate colloids / R. J. B. Motta, A. Z. F. Almeida, B. L. B. de Lima, R. Schneider, R. de Carvalho Balaban, J. S. van Duijneveldt, R. J. de Oliveira. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22, N. 1. – P. 15-19.

73. Huang, T. Evaluation of microstructural changes in fresh cement paste using AC impedance spectroscopy vs. oscillation rheology and 1H NMR relaxometry / T. Huang, Q. Yuan, S. Zuo, B. Li, Q. Wu, Y. Xie. // Cement and Concrete Research. – 2021. – V. 149. – P. 106556.

74. Meinusch, R. On the underestimated impact of the gelation temperature on macro-and mesoporosity in monolithic silica / R. Meinusch, R. Ellinghaus, K. Hormann, U. Tallarek, B. M. Smarsly. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19, N. 22. – P. 14821-14834.

75. Harbouz, I. Printability assessment of cement-based materials based on rheology, hydration kinetics, and viscoelastic properties / I. Harbouz, E. Roziere, A. Yahia, A. Loukili. // Construction and Building Materials. – 2022. – V. 325. – P. 126810.

76. Tsutsumi, K. Adsorption characteristics and surface free energy of AlPO4-5 / K. Tsutsumi, K. Mizoe, K. Chubachi. // Colloid and polymer science. – 1999. – V. 277, N. 1. – P. 83-88.

77. Abd Elwadood, S. Aluminophosphate-Based adsorbents for atmospheric water generation / S. N. Abd Elwadood, L. F. Dumée, Y. Al Wahedi, A. Al Alili, G. N. Karanikolos. // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – V. 49. – P. 103099.

78. S. Suib, A. Winiecki, A. Kostapapas. Surface states of aluminophosphate and zeolite molecular sieves // Studies in Surface Science and CatalysisElsevier, 1986. – C. 409-414.

79. Galanos, E.K. Synthesis, structure and surface properties of some mesoporous cero-phosphoro-aluminates / E. Galanos, D. Petrakis, V. Stathopoulos, P. Pomonis, D. Labou, A. Sdoukos. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – V. 4, N. 15. – P. 3894-3901.

80. Jwaida, Z. Geopolymers: The green alternative to traditional materials for engineering applications / Z. Jwaida, A. Dulaimi, N. Mashaan, M. A. Othuman Mydin. // Infrastructures. – 2023. – V. 8, N. 6. – P. 98.

81. Mendoza-Cachú, D. Geopolymers for Space Applications / D. Mendoza-Cachú, J. Rojas-Trigos, J. Hernández-Wong, T. Madera-Santana, E. Franco-Urquiza. // Physchem. – 2024. – V. 4, N. 3. – P. 197-213.

82. Ruan, S. Alkali-activated materials with organics: A critical review / S. Ruan, R. Gao, W. Tu, D. Yan, M. Zhang. // Composites Part B: Engineering. – 2024. – V. 284. – P. 111712.

83. Korniejenko, K. Mechanical and Fracture Properties of Long Fiber Reinforced Geopolymer Composites / K. Korniejenko, B. Figiela, K. Miernik, C. Ziejewska, J. Marczyk, M. Hebda, A. Cheng, W.-T. Lin. // Materials. – 2021. – V. 14, N. 18. – P. 5183.

84. Abu Obaida, F. Bond behavior of carbon fabric-reinforced matrix composites: Geopolymeric matrix versus cementitious mortar / F. Abu Obaida, T. El-Maaddawy, H. El-Hassan. // Buildings. – 2021. – V. 11, N. 5. – P. 207.

85. Cholostiakow, S. Geopolymer versus cement-based textile-reinforced mortar: Diagonal compression tests on masonry walls representative of infills in RC frames

/ S. Cholostiakow, L. N. Koutas, C. G. Papakonstantinou. // Construction and Building Materials. – 2023. – V. 373. – P. 130836.

86. Wasel, M. Flexural Behaviour of Reinforced Concrete Beams Strengthened with Textile-Reinforced Strain Hardening Geopolymer Composites (TR-SHGC) / M. Wasef, A. Hassan, N. M. Kassem. // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2025. – V. 19, N. 1. – P. 38.

87. Zhao, J. Temperature-dependent pullout behavior of geopolymer concrete reinforced with polymer-or mineral-impregnated carbon fiber composites: an experimental and numerical study / J. Zhao, D. Zhao, M. Liebscher, B. Yin, M. Mohammadi, M. Butler, T. Köberle, M. Kaliske, V. Mechtcherine. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2023. – V. 11, N. 23. – P. 8474-8486.

88. Alexander, A.E. Behavior of RC beams rehabilitated using carbon textile reinforced geopolymer mortar in flexure / A. E. Alexander, A. Shashikala. // Structures. – 2024. – V. 69. – P. 107522.

89. Alexander, A.E. Experimental investigations on the uniaxial tensile behaviour of carbon textile reinforced geopolymer mortar / A. E. Alexander, A. Shashikala. // Recent Advances in Materials, Mechanics and Structures: Select Proceedings of ICMMS. – 2022.10.1007/978-981-19-3371-4_25. – P. 277-289.

90. Duan, H. A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties / H. Duan, Y. Chen, S. Ji, R. Hu, H. Ma. // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 375. – P. 121916.

91. Zhu, Z. Influence of a novel P/N-containing oligomer on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame-retardant epoxy resin / Z.-M. Zhu, L.-X. Wang, L.-P. Dong. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V. 162. – P. 129-137.

92. Zou, J. AP/N/S-containing high-efficiency flame retardant endowing epoxy resin with excellent flame retardance, mechanical properties and heat resistance / J. Zou, H. Duan, Y. Chen, S. Ji, J. Cao, H. Ma. // Composites Part B: Engineering. – 2020. – V. 199. – P. 108228.

93. Huo, S. A hyperbranched P/N/B-containing oligomer as multifunctional flame retardant for epoxy resins / S. Huo, T. Sai, S. Ran, Z. Guo, Z. Fang, P. Song, H. Wang. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – V. 234. – P. 109701.

94. Zhang, Y. Non-aromatic Si, P, N-containing hyperbranched flame retardant on reducing fire hazards of epoxy resin with desirable mechanical properties and lower curing temperature / Y. Zhang, H. Yan, G. Feng, R. Liu, K. Yang, W. Feng, S. Zhang, C. He. // Composites Part B: Engineering. – 2021. – V. 222. – P. 109043.

95. Salmeia, K. A. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications / K. A. Salmeia, S. Gaan. // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – V. 113. – P. 119-134.

96. Liu, Y. L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac / Y. L. Liu. // Polymer. – 2001. – V. 42, N. 8. – P. 3445-3454.

97. Howell, B. Isosorbide as a Platform for the Generation of New Biobased Organophosphorus Flame Retardants / B. Howell, Y. Daniel. // Insights Chem. Biochem. – 2020. – V. 1, N. 1.

98. Howell, B.A. 1-Dopyl-1, 2-(4-hydroxyphenyl) ethene: A flame retardant hardner for epoxy resin / B. A. Howell, G. W. Lienhart, V. J. Livingstone, D. Aulakh. // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – V. 175. – P. 109110.

99. Zhang, Q. A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: curing behavior, thermal degradation and flame retardancy / Q. Zhang, S. Yang, J. Wang, J. Cheng, Q. Zhang, G. Ding, Y. Hu, S. Huo. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V. 167. – P. 10-20.

100. Jian, R.-K. Organophosphorus heteroaromatic compound towards mechanically reinforced and low-flammability epoxy resin / R.-K. Jian, Y.-F. Ai, L. Xia, Z.-P. Zhang, D.-Y. Wang. // Composites Part B: Engineering. – 2019. – V. 168. – P. 458-466.

101. Wen, Y. A novel oligomer containing DOPO and ferrocene groups: synthesis, characterization, and its application in fire retardant epoxy resin / Y. Wen, Z.

Cheng, W. Li, Z. Li, D. Liao, X. Hu, N. Pan, D. Wang, T. R. Hull. // Polymer Degradation and Stability. – 2018. – V. 156. – P. 111-124.

102. Jin, S. High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin / S. Jin, L. Qian, Y. Qiu, Y. Chen, F. Xin. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V. 166. – P. 344-352.

103. Bifulco, A. Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives / A. Bifulco, C. D. Varganici, L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu, S. Gaan. // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – P. 109962.

104. Gu, L. Preparation and characterization of DOPO-functionalized MWCNT and its high flame-retardant performance in epoxy nanocomposites / L. Gu, C. Qiu, J. Qiu, Y. Yao, E. Sakai, L. Yang. // Polymers. – 2020. – V. 12, N. 3. – P. 613.

105. Zhang, F. Flame retardation of vinyl ester resins and their glass fiber reinforced composites via liquid DOPO-containing 1-vinylimidazole salts / F.-Q. Zhang, Y.-Z. Zhao, Y.-J. Xu, Y. Liu, P. Zhu. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – V. 234. – P. 109697.

106. Zhou, C. Epoxy resin modified with chitosan derivatives and DOPO: Improved flame retardancy, mechanical properties and transparency / C. Zhou, X. Wang, J. Wang, Z. Pan, H. Zhou. // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – V. 199. – P. 109931.

107. Varganici, C. Recent advances in flame retardant epoxy systems from reactive DOPO–based phosphorus additives / C.-D. Varganici, L. Rosu, A. Bifulco, D. Rosu, F. Mustata, S. Gaan. // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – P. 110020.

108. Li, S. Liquid oxygen compatibility of epoxy matrix and carbon fiber reinforced epoxy composite / S. Li, J. Li, Y. Cui, J. Ye, D. Chen, Y. Yuan, X. Liu, M. Liu, C. Peng, Z. Wu. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2022. – V. 154. – P. 106771.

109. Jiang, G. A novel phosphorus-, nitrogen-and sulfur-containing macromolecule flame retardant for constructing high-performance epoxy resin composites / G.

Jiang, Y. Xiao, Z. Qian, Y. Yang, P. Jia, L. Song, Y. Hu, C. Ma, Z. Gui. // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 451. – P. 137823.

110. Sun, J. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics / J. Sun, X. Wang, D. Wu. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – V. 4, N. 8. – P. 4047-4061.

111. Liang, W. Bisphenol-S bridged penta (anilino) cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy / W.-j. Liang, B. Zhao, P.-h. Zhao, C.-y. Zhang, Y.-q. Liu. // Polymer Degradation and Stability. – 2017. – V. 135. – P. 140-151.

112. Yang, G. Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin / G. Yang, W.-H. Wu, Y.-H. Wang, Y.-H. Jiao, L.-Y. Lu, H.-Q. Qu, X.-Y. Qin. // Journal of hazardous materials. – 2019. – V. 366. – P. 78-87.

113. Wang, T.-S. Syntheses, structure, reactivity, and thermal properties of epoxy–imide resin cured by phosphorylated triamine / T. S. Wang, J. F. Yeh, M. D. Shau. // Journal of applied polymer science. – 1996. – V. 59, N. 2. – P. 215-225.

114. Cho, C.-S. Novel flame retardant epoxy resins I: Synthesis, characterization, and properties of aryl phosphinate epoxy ether cured with diamine / C.-S. Cho, L.-W. Chen, Y.-S. Chiu. // Polymer bulletin. – 1998. – V. 41, N. 1. – P. 45-52.

115. Toldy, A. Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications / A. Toldy, B. Szolnoki, G. Marosi. // Polymer degradation and stability. – 2011. – V. 96, N. 3. – P. 371-376.

116. Wang, C.-S. Synthesis and properties of epoxy resins containing bis (3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate / C.-S. Wang, J.-Y. Shieh. // European polymer journal. – 2000. – V. 36, N. 3. – P. 443-452.

117. Huo, S. A liquid phosphorus-containing imidazole derivative as flame-retardant curing agent for epoxy resin with enhanced thermal latency, mechanical, and flame-retardant performances / S. Huo, S. Yang, J. Wang, J. Cheng, Q. Zhang,

Y. Hu, G. Ding, Q. Zhang, P. Song. // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 386. – P. 121984.

118. Xu, Y. Latent curing epoxy system with excellent thermal stability, flame retardance and dielectric property / Y.-J. Xu, L. Chen, W.-H. Rao, M. Qi, D.-M. Guo, W. Liao, Y.-Z. Wang. // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 347. – P. 223-232.

119. Xu, Y. A novel and feasible approach for one-pack flame-retardant epoxy resin with long pot life and fast curing / Y.-J. Xu, J. Wang, Y. Tan, M. Qi, L. Chen, Y.-Z. Wang. // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 337. – P. 30-39.

120. Shao, Z.-B. A novel multi-functional polymeric curing agent: synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency / Z.-B. Shao, M.-X. Zhang, Y. Li, Y. Han, L. Ren, C. Deng. // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 345. – P. 471-482.

121. Zhao, W. Synthesis of a novel PEPA-substituted polyphosphoramide with high char residues and its performance as an intumescent flame retardant for epoxy resins / W. Zhao, J. Liu, H. Peng, J. Liao, X. Wang. // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – V. 118. – P. 120-129.

122. Yang, X. Study on synthesis of novel phosphorus-containing flame retardant epoxy curing agents from renewable resources and the comprehensive properties of their combined cured products / X. Yang, C. Wang, J. Xia, W. Mao, S. Li. // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V. 110. – P. 195-203.

123. Varley, R. J. Investigation of the reaction mechanism of different epoxy resins using a phosphorus-based hardener / R. J. Varley, W. Liu, G. P. Simon. // Journal of applied polymer science. – 2006. – V. 99, N. 6. – P. 3288-3299.

124. Stepashkina, L. Synthesis and properties of 2, 3-epoxypropyl esters of phosphorus acids / L. Stepashkina, N. Rizpolozhenskii. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1967. – V. 16, N. 3. – P. 584-587.

125. Jia, D. An anti-melt dripping, high char yield and flame-retardant polyether rigid polyurethane foam / D. Jia, X. Guo, J. He, R. Yang. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V. 167. – P. 189-200.

126. Amirova, L.M. Cure of glycidyl esters of phosphorus acids with diamines at high conversions / L. Amirova. // Polymer science. Series A. – 2003. – V. 45, N. 6. – P. 524-529.

127. Wang, S. Performance properties of self-curing aqueous-based PU system with tri-glycidyl phosphate curing agent / S.-C. Wang, P.-C. Chen, J.-Z. Hwang, J.-T. Yeh, C.-Y. Huang, K.-N. Chen. // Journal of Polymer Research. – 2012. – V. 19. – P. 1-10.

128. Wang, H. Synthesis and thermal degradation behaviors of hyperbranched polyphosphate / H. Wang, Q. Wang, Z. Huang, W. Shi. // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – V. 92, N. 10. – P. 1788-1794.

129. Amirova, L.M. Gradient polymeric materials based on poorly compatible epoxy oligomers / L. Amirova, K. Andrianova. // Journal of applied polymer science. – 2006. – V. 102, N. 1. – P. 96-103.

130. Müller-Pabel, M. Measuring and understanding cure-dependent viscoelastic properties of epoxy resin: A review / M. Müller-Pabel, J. A. R. Agudo, M. Gude. // Polymer Testing. – 2022. – P. 107701.

131. Bekhta, A. Viscosimetric and rheological properties of epoxy resin TGEUBA and their composite (TGEUBA/MDA/TGEMDA+ TSP) / A. Bekhta, R. Hsissou, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Elharfi. // Results in Engineering. – 2019. – V. 4. – P. 100058.

132. Saseendran, S. Evolution of viscoelastic behavior of a curing LY5052 epoxy resin in the glassy state / S. Saseendran, M. Wysocki, J. Varna. // Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science. – 2016. – V. 2, N. 2. – P. 74-82.

133. O'Brien, D.J. Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure / D. J. O'Brien, P. T. Mather, S. R. White. // Journal of composite materials. – 2001. – V. 35, N. 10. – P. 883-904.

134. Courtois, A. Viscoelastic behavior of an epoxy resin during cure below the glass transition temperature: Characterization and modeling / A. Courtois, M. Hirsekorn, M. Benavente, A. Jaillon, L. Marcin, E. Ruiz, M. Lévesque. // Journal of Composite Materials. – 2019. – V. 53, N. 2. – P. 155-171.

135. Fulcher, G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses / G. S. Fulcher. // Journal of the American Ceramic Society. – 1925. – V. 8, N. 6. – P. 339-355.

136. Vogel, H. The temperature dependence law of the viscosity of fluids / H. Vogel. // Phys. Z. – 1921. – V. 22, N. 35. – P. 645-646.

137. Angell, C. Strong and fragile liquids / C. Angell. // Relaxations in complex systems. – 1985. – P. 3-11.

138. Deng, S. Preparation and properties of aluminum phosphate/organosilicon resin organic–inorganic hybrid materials and fiber reinforced composites / S. Deng, C. Wang, Y. Zhou, F. Huang, L. Du. // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 477, N. 1-2. – P. 96-99.

139. Niu, Y. Fabrication and properties of aluminum phosphate framework/bismaleimide composites with double-crosslinking structures / Y. Niu, B. Song, Z. Shi, S. Zheng, X. Cao, X. Zhang. // Polymer Composites. – 2022. – V. 43, N. 11. – P. 8095-8104.

140. Niu, Y. Self-reinforced aluminum phosphate framework/bismaleimide composites with double cross-linking hybrid structures / Y. Niu, S. Zhao, B. Song, C. Wang, X. Cao, X. Zhang. // Materials & Design. – 2023. – V. 233. – P. 112260.

141. Sun, Z. Mechanical enhancement of carbon fiber-reinforced polymers: from interfacial regulating strategies to advanced processing technologies / Z. Sun, Y. Luo, C. Chen, Z. Dong, G. Jiang, F. Chen, P. Ma. // Progress in Materials Science. – 2023. – P. 101221.

142. Dang, J. Interfacial strengthening and processing of carbon fibers reinforced poly (ether-ether-ketone) composites: A mini-review / J. Dang, J. Sun, Z. Liu. // Polymer Composites. – 2024.

143. Zhang, H. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review / H. Zheng, W. Zhang, B. Li, J. Zhu, C. Wang, G. Song, G. Wu, X. Yang, Y. Huang, L. Ma. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – V. 233. – P. 109639.

144. Liu, L. Construction of hierarchical “organic-inorganic” structure by self-assembly to enhance the interfacial properties of epoxy composites / L. Liu, F. Yan, H. Liu, M. Zhang, L. Jin, L. Xiao, Y. Ao. // Composites Science and Technology. – 2021. – V. 210. – P. 108802.

145. Yamamoto, T. Enhancement of bending strength, thermal stability and recyclability of carbon-fiber-reinforced thermoplastics by using silica colloids / T. Yamamoto, S. Yabushita, T. Irisawa, Y. Tanabe. // Composites Science and Technology. – 2019. – V. 181. – P. 107665.

146. Xu, N. A mussel-inspired strategy for CNT/carbon fiber reinforced epoxy composite by hierarchical surface modification / N. Xu, Y. Li, T. Zheng, L. Xiao, Y. Liu, S. Chen, D. Zhang. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – V. 635. – P. 128085.

147. Zou, H. Construction of polydopamine and carbon nanotube on carbon fiber surfaces to improve the mechanical properties of CF/PLA composite / H. Zuo, L. Zou, W. Jing, H. Wang, H. Wang, X. Wang, H. Yin, F. Ruan, Z. Xu, D. Li. // Materials Letters. – 2024. – V. 357. – P. 135665.

148. Du, H. Effect of fiber surface treatment with silane coupling agents and carbon nanotubes on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyamide 6 composites / H. Du, G. Xian, J. Tian, Z. Ma, C. Li, M. Xin, Y. Zhang. // Polymer Composites. – 2025. – V. 46, N. 2. – P. 1267-1283.

149. Zheng, H. Improving the Tribological Performance of Phosphate-Bonded Coatings Reinforced by Carbon Fiber/Graphene Oxide / H. Zheng, J. Li, D. Bian, Z. Ni, S. Qian, Y. Zhao. // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – V. 6, N. 14. – P. 13374-13384.

150. Cai, Y. Ti3C2Tx MXene/carbon composites for advanced supercapacitors: Synthesis, progress, and perspectives / Y. Cai, X. Chen, Y. Xu, Y. Zhang, H. Liu, H. Zhang, J. Tang. // Carbon Energy. – 2024. – P. e501.

151. Duan, N. Effect of adding reinforcing phase to the interface and matrix on the interlaminar shear properties of multilayer-structured composites / N. Duan, Y. Li, Z. Shi, J. Wang, C. Zhang, X. Tang, G. Wang. // Materials Letters. – 2024. – V. 360. – P. 135947.

152. Sun, Z. Synergistically enhancing weavability and interface behavior by applying PDMS/MXene on carbon fiber surface through ultrasound assistance / Z. Sun, B. Zheng, C. Chen, Z. Dong, P. Ma. // Composites Part B: Engineering. – 2023. – V. 267. – P. 111071.

153. Xu, N. A hybrid 1D/2D coating strategy with MXene and CNT towards the interfacial reinforcement of carbon fiber/poly (ether ether ketone) composite / N. Xu, S. Chen, Y. Li, N. Jiang, T. Zheng, N. Goossens, J. Vleugels, D. Zhang, D. Seveno. // Composites Part B: Engineering. – 2022. – V. 246. – P. 110278.

154. Huang, L. L-Cysteine-Encapsulated MXene Nanosheet Possessing Ultra-Antioxidation in Aqueous Suspension for Electrophoretic Deposition Assisted Carbon-Fiber-Surface Modification / L. Huang, Z. Du, Y. Tian, J. Sun, J. Li, Y. Xing, X. Liang, X. Zhang. // Advanced Materials Interfaces. – 2024. – V. 11, N. 7. – P. 2300851.

155. Hu, S. Layer-by-layer assembling MXene/poly (3-glycidyloxypropyldimethoxymethylsilane) hierarchical structure onto carbon fibers for high-performance carbon fiber/epoxy composites / S. Hu, P. Han, S. Zhang, J. Wang, C. Meng, G. Wei, Z. Gu. // Composites Science and Technology. – 2023. – V. 241. – P. 110149.

156. Ayyagari, S. Metal organic frameworks modification of carbon fiber composite interface / S. Ayyagari, M. Al-Haik, Y. Ren, A. Abbott, E. Trigg, B. Zheng, H. Koerner. // Composites Part B: Engineering. – 2021. – V. 224. – P. 109197.

157. Liu, Y. A hydrophilic Lignin-Based carbon fiber sizing agent assembled with CNTs towards strengthening epoxy resin / Y. Liu, X. Zhao, C. Zhang, B. Liu, H. Zhang, Z. Sun, Y. Men, W. Hu, Z.-B. Shao. // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 476. – P. 146624.

158. Quan, G. Polydopamine-induced biomimetic mineralization strategy to generate hydroxyapatite for the preparation of carbon fiber composites with excellent mechanical properties / G. Quan, Y. Wu, P. Wang, W. Li, D. Li, Z. Yan, Y. Ao, L. Xiao, Y. Liu. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – V. 277. – P. 134529.

159. Wu, Q. Dopamine concentration-dependent surface modification for gaining carbon fiber composites with enhanced interfacial adhesion / Q. Wu, A. Razzak, H. Bai, H. Deng, Z. Ye, J. Zhu. // Composites communications. – 2022. – V. 29. – P. 101047.

160. Wu, Q. Remarkably improved interfacial adhesion of pitch-based carbon fiber composites by constructing a synergistic hybrid network at interphase / Q. Wu, Q. Wan, X. Yang, F. Wang, H. Bai, J. Zhu. // Composites Science and Technology. – 2021. – V. 205. – P. 108648.

161. Wang, T. A non-destructive strategy to construct ZIF-8 interface layer of carbon fiber/hydroxyapatite-epoxy composites / T. Wang, L. Zhang, X. Shen, X. Wan, C. Yang, H. Sheng, H. Li. // Polymer. – 2024. – V. 311. – P. 127533.

162. Quan, G. Bio-inspired interfacial crosslinking reinforcement strategy to construct “soft-hard” structure for improving the interfacial properties of carbon fiber composites / G. Quan, Y. Wu, B. Gong, X. Liu, Y. Liu, W. Wang, Y. Ao, L. Xiao, Y. Liu. // Applied Surface Science. – 2024. – V. 669. – P. 160583.

163. Yan, F. Learning from nature: constructing “rigid-soft” structure on carbon fibers surface by self-assembly to improve the performance of epoxy composites / F. Yan, Q. Zhou, Y. Xu, G. Wang, G. Li, C. Ma, G. Su, X. Zhan, L. Liu. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – V. 176. – P. 107888.

164. Feng, P. Constructing a novel moderately modulus “rigid-flexible” structure with synergistic reinforcement on the carbon fiber surface to enhance the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites at elevated temperatures / P. Feng, L. Ma, M. Zhang, Y. Quan, M. Li, X. Zhou, X. Liu, X. Jian, J. Xu. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – V. 16, N. 17. – P. 22747-22758.

165. Tan, Y. Constructing a new multiscale “soft-rigid-soft” interfacial structure at the interphase to improve the interfacial performance of carbon fiber reinforced polymer composites / Y. Tan, J. Liu, Y. Li, Q. Wang, W. Zhou, Y. Ao, M. Li. // Composites Science and Technology. – 2024. – V. 248. – P. 110458.

166. Chen, X. Constructing a porous structure on the carbon fiber surface for simultaneously strengthening and toughening the Interface of composites / X. Chen, Y. Hui, S. Cheng, K. Wen, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, X. Wang, B. Li, J. Shao. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – V. 15, N. 1. – P. 2437-2448.

167. Chmielewski, M. Metal-ceramic functionally graded materials–manufacturing, characterization, application / M. Chmielewski, K. Pietrzak. // Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences. – 2016. – V. 64, N. 1. – P. 151--160.

168. Almasi, D. Functionally graded polymeric materials: A brif review of current fabrication methods and introduction of a novel fabrication method / D. Almasi, M. Sadeghi, W. J. Lau, F. Roozbahani, N. Iqbal. // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – V. 64. – P. 102-107.

169. Amirova, L.M. Processing method, properties and application of functionally graded polymer materials based on the mixtures of poorly compatible epoxy resins / L. Amirova, K. Andrianova, L. Amirova. // Polymers and Polymer Composites. – 2021. – V. 29, N. 9_suppl. – P. S611-S621.

170. Josyula, T. Fundamentals and applications of surface wetting / T. Josyula, L. Kumar Malla, T. M. Thomas, S. S. Kalichetty, P. Sinha Mahapatra, A. Pattamatta. // Langmuir. – 2024. – V. 40, N. 16. – P. 8293-8326.

171. Cai, J. Numerical modeling of multiphase flow in porous media considering micro-and nanoscale effects: A comprehensive review / J. Cai, X. Qin, X. Xia, X. Jiao, H. Chen, H. Wang, Y. Xia. // Gas Science and Engineering. – 2024. – V. 131. – P. 205441.

172. Hamieh, T. New Progress on London Dispersive Energy, Polar Surface Interactions, and Lewis's Acid–Base Properties of Solid Surfaces / T. Hamieh. // Molecules. – 2024. – V. 29, N. 5. – P. 949.

173. Johnson, O.M. Effect of Camera Parallax Angle on the Accuracy of Static Contact Angle Measurements / O. M. Johnson, F. Mangolini. // Langmuir. – 2024. – V. 40, N. 10. – P. 5090-5097.

174. Alghunaim, A. Techniques for determining contact angle and wettability of powders / A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B.-m. Z. Newby. // Powder technology. – 2016. – V. 287. – P. 201-215.

175. Cai, J. Lucas–Washburn equation-based modeling of capillary-driven flow in porous systems / J. Cai, T. Jin, J. Kou, S. Zou, J. Xiao, Q. Meng. // Langmuir. – 2021. – V. 37, N. 5. – P. 1623-1636.

176. Vuckovac, M. Uncertainties in contact angle goniometry / M. Vuckovac, M. Latikka, K. Liu, T. Huhtamäki, R. H. Ras. // Soft Matter. – 2019. – V. 15, N. 35. – P. 7089-7096.

177. Khoeini, M.H. A novel application of inverse gas chromatography for estimating contact angles in porous media / M. H. Khoeini, T. Vukovic, A. van der Net, A. Luna-Triguero, M. Rücker. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2025. – V. 680. – P. 98-106.

178. Georgiev, G.A. Addressing the apparent controversies between the contact angle-based models for estimation of surface free energy: A critical review / G. A. Georgiev, S. Baluschev, P. Eftimov, M. Bacheva, K. Landfester. // Colloids and Interfaces. – 2024. – V. 8, N. 6. – P. 62.

179. Dutta, S. Adsorption and imbibition of binary liquids in nanoporous solids / S. Dutta // 2016.

180. Yanagihara, H. Adsorption–desorption and transport of water in two-dimensional hexagonal mesoporous silica / H. Yanagihara, K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117, N. 42. – P. 21795-21802.

181. Chen, S. A Novel Composite Design Optimization Method for Minimized Manufacturing Cost with Improved Performances / S. Chen, D. Li, J. Xiang. // Applied Composite Materials. – 2022. – V. 29, N. 4. – P. 1479-1505.

182. Kumar, K. Modern Manufacturing Processes. / K. Kumar, J. P. Davim: Woodhead Publishing, 2020.

183. Lionetto, F. Effect of binder powders added to carbon fiber reinforcements on the chemoreology of an epoxy resin for composites / F. Lionetto, A. Moscatello, A. Maffezzoli. // Composites Part B: Engineering. – 2017. – V. 112. – P. 243-250.

184. Geng, Z. Self-extinguishing resin transfer molding composites using non-fire-retardant epoxy resin / Z. Geng, S. Yang, L. Zhang, Z. Huang, Q. Pan, J. Li, J. Weng, J. Bao, Z. You, Y. He. // Materials. – 2018. – V. 11, N. 12. – P. 2554.

185. Pomázi, Á. Development of fire retardant epoxy-based gelcoats for carbon fibre reinforced epoxy resin composites / Á. Pomázi, A. Toldy. // Progress in Organic Coatings. – 2021. – V. 151. – P. 106015.

186. Burchenkova, T. Modern technologies for the production of composites Based on inorganic binders / T. Burchenkova, V. Slavkina, V. Nelyub. // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V. 11. – P. 112-117.

187. Zakharov, I. Wasteless technology for production of fiberglass laminate based on aluminophosphate binder / I. Zakharov. // Glass and ceramics. – 1998. – V. 55. – P. 292-294.

188. Deng, S. Preparation and characterization of fiber-reinforced aluminum phosphate/silica composites with interpenetrating phase structures / S. Deng, C. Wang, Y. Zhou, F. Huang, L. Du. // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – V. 8, N. 2. – P. 360-365.

189. He, P. Effects of Fiber Surface Pretreatment and Composite Post-treatment on Mechanical Properties of 2D-C f/Phosphate Geopolymer Matrix Composites [J] /

P. He, Z. Jia, S. Fu, J. Wang, X. Duan, Z. Yang, D. Jia, Y. Zhou. // Journal of Harbin Institute of Technology (New Series). – 2020. – V. 27, N. 3. – P. 233-242.

190. Gorodetskii, M. Technology of forming and the properties of reinforced composites based on an inorganic binder / M. Gorodetskii, V. Nelyub, G. Malysheva, A. Y. Shaulov, A. Berlin. // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – P. 1195-1198.

191. Amirov, R.R. The interaction of triglycidyl phosphate with europium nitrate and properties of obtained metal-containing polymer / R. Amirov, K. Akhmadiev, A. Gaifutdinov, K. Andrianova, A. Shmelev, A. Gatiatulin, A. Zagidullin, V. Milyukov, L. Amirova. // Materials Today Chemistry. – 2023. – V. 29. – P. 101464.

192. Andrianova, K.A. Features of the rheological behavior of aqueous solutions of alumino-, aluminoboro-and aluminochromophosphates / K. Andrianova, A. Gaifutdinov, R. Amirov, L. Amirova. // Materials Today Communications. – 2023. – V. 35. – P. 106151.

193. Gaifutdinov, A.M. Optimizing the manufacturing technology of high-strength fiber reinforced composites based on aluminophosphates / A. Gaifutdinov, K. Andrianova, L. Amirova, R. Amirov. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – V. 185. – P. 108310.

194. Andrianova K.A. Organic-inorganic matrices for carbon fiber reinforced polymers based on aluminophosphates and organophosphorus epoxy monomers / K. Andrianova, A. Gaifutdinov, L. Amirova, R. Amirov. // Surfaces and Interfaces. – 2026. – V. 86. – P. 108691.

195. Gaifutdinov, A.M. Low-flammability carbon fiber reinforced composites based on low-viscosity phosphorus-containing epoxy binders for transfer molding methods / A. Gaifutdinov, K. Andrianova, L. Amirova, V. Milyukov, A. A. Zagidullin, R. Amirov. // Materials Today Communications. – 2024. – V. 40. – P. 109340.

196. Budelmann, D. Interaction of process parameters and material properties with regard to prepreg tack in automated lay-up and draping processes / D. Budelmann,

H. Detampel, C. Schmidt, D. Meiners. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2019. – V. 117. – P. 308-316.

197. Etchegaray, B. Lab-scale experimental analysis of the cyclic compaction-recovery characteristics of uncured thermoset prepreg / M. Etchegaray Bello, R. Engelhardt, D. Bublitz, K. Drechsler. // Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science. – 2022. – V. 8, N. 2. – P. 56-67.

198. Stejskal, J. Determination of the coefficients of selective sorption in the system polymer–ternary solvent by the density and refractive index increments method / J. Stejskal, P. Kratochvíl. // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1975. – V. 13, N. 4. – P. 715-725.

199. Inoue, M. High hexane sorption capacity of loosely crosslinked PDMS rubbers at low temperatures: Macromolecular and physicochemical elucidation for VOC recovery / M. Inoue, E. Ismail, S. Samitsu, H. Kanoh, I. Ichinose. // Separation and Purification Technology. – 2023. – V. 306. – P. 122634.

200. Гайфутдинов А.М. Контроль вязкости и отверждения эпоксидных связующих методом диэлектрического анализа / А. Гайфутдинов, К. Андрианова, Л. Амирова, Р. Амиров. // Вестник Казанского государственного технического университета им. АН Туполева. – 2019. – Т. 75, №. 3. – С. 77-80.

201. Arbter, R. Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercise / R. Arbter, J.-M. Béraud, C. Binetruy, L. Bizet, J. Bréard, S. Comas-Cardona, C. Demaria, A. Endruweit, P. Ermanni, F. Gommer. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – V. 42, N. 9. – P. 1157-1168.

202. Vernet, N. Experimental determination of the permeability of engineering textiles: Benchmark II / N. Vernet, E. Ruiz, S. Advani, J. B. Alms, M. Aubert, M. Barburski, B. Barari, J. M. Beraud, D. C. Berg, N. Correia. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – V. 61. – P. 172-184.

203. Zhao, X. Controllable preparation of SiC coating protecting carbon fiber from oxidation damage during sintering process and SiC coated carbon fiber reinforced

hydroxyapatite composites / X. Zhao, X. Wang, H. Xin, L. Zhang, J. Yang, G. Jiang. // Applied Surface Science. – 2018. – V. 450. – P. 265-273.

204. Goracek, H. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds / H. Horacek, R. Grabner. // Polymer Degradation and Stability. – 1996. – V. 54, N. 2-3. – P. 205-215.

205. Nesse, F. The ORCA program system / F. Neese. // WIREs Computational Molecular Science. – 2011. – V. 2, N. 1. – P. 73-78.

206. Yanai, T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy. // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 393, N. 1-3. – P. 51-57.

207. Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone. // Journal of computational chemistry. – 2003. – V. 24, N. 6. – P. 669-681.

208. Washburn, E.W. The dynamics of capillary flow / E. W. Washburn. // Physical review. – 1921. – V. 17, N. 3. – P. 273.

209. Jurin, J. II. An account of some new experiments, relating to the action of glass tubes upon water and quicksilver / J. Jurin. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1717. – V. 30, N. 363. – P. 1083-1096.

210. Пат. RU 2808804, C1 Российская федерация. Композиционный материал из углеткани и фосфатного связующего и способ его получения / Л. М. Амирова, К. А. Андрианова, А. М. Гайфутдинов, Б. Р. Таишев. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ». – № 2023108776, заявл. 07.04.2023. опубл. 05.12.2023. Бюл. 34.

211. Гайфутдинов А.М. Получение и свойства композита на основе щелочеактивированного алюмосиликата, армированного углетканью / А. М. Гайфутдинов, Л. М. А. Амирова, К.А., А. В. Герасимов. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 83, №. 9. – С. 38-46.

212. Пат. RU 2792488, C1 Российская федерация. Способ получения композиционного материала на основе алюмосиликатного связующего / Л.

М. Амирова, К. А. Андрианова, А. Зайцева, А. М. Гайфутдинов. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ». – № 2022128476, заявл. 02.11.2022. опубл. 22.03.2023. Бюл. 9.

213. Gaifutdinov, A.M. Promising low-viscosity phosphorus-containing epoxy compounds: Features of interaction with aromatic amines / A. Gaifutdinov, K. Andrianova, L. Amirova, V. Milyukov, A. Zagidullin, R. Amirov. // Results in Engineering. – 2022. – V. 14. – P. 100421.

214. Navech, J. Reactivite de quelques phosphor (III) adamantanes et de quelques analogues tricycliques / J. Navech, R. Kraemer, J.-P. Majoral. // Tetrahedron Letters. – 1980. – V. 21, N. 15. – P. 1449-1452.

215. Muthiah, C. New phosphoranes with five-and seven-membered rings: influence of the nature of the substituents on hydrogen bonding / C. Muthiah, M. A. Said, M. Pülm, R. Herbst-Irmer, K. K. Swamy. // Polyhedron. – 2000. – V. 19, N. 1. – P. 63-68.

216. Prolongo, S. The curing process of epoxy/amino-functionalized MWCNTs: calorimetry, molecular modelling, and electron microscopy / S. Prolongo, M. Gude, A. Ureña. // Journal of Nanotechnology. – 2010. – V. 2010.

217. Rozenberg, B. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines / B. A. Rozenberg. // Epoxy resins and composites II. – 1986. – P. 113-165.

218. Horie, K. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines / K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe. // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1970. – V. 8, N. 6. – P. 1357-1372.

219. Guthrie, J.P. Hydration and dehydration of phosphoric acid derivatives: free energies of formation of the pentacoordinate intermediates for phosphate ester hydrolysis and of monomeric metaphosphate / J. P. Guthrie. // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – V. 99, N. 12. – P. 3991-4001.

220. Cadenato, A. Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques: TTT diagram / A. Cadenato, J. Salla, X. Ramis, J. Morancho, L. Marroyo, J. Martin. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1997. – V. 49, N. 1. – P. 269-279.

221. Amirova, L.M. A new perspective on the glass transition, tack and rheology of oligomeric epoxy resins / L. Amirova, K. Andrianova, A. Gaifutdinov, R. Amirov. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2024. – V. 646. – P. 123261.

222. Zheng, Q. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry / Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J. C. Mauro, E. D. Zanotto, Y. Yue. // Chem Rev. – 2019. – V. 119, N. 13. – P. 7848-7939.

223. Angell, C. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions / C. Angell. // Chemical reviews. – 2002. – V. 102, N. 8. – P. 2627-2650.

224. Lapuk, S.E. Glass transition kinetics and physical aging of polyvinylpyrrolidones with different molecular masses / S. E. Lapuk, M. A. Ponomareva, A. V. Galukhin, T. A. Mukhametzyanov, C. Schick, A. V. Gerasimov. // Macromolecules. – 2022. – V. 55, N. 11. – P. 4516-4522.

225. Budelmann, D. Tack of epoxy resin films for aerospace-grade prepregs: Influence of resin formulation, B-staging and toughening / D. Budelmann, C. Schmidt, D. Meiners. // Polymer Testing. – 2022. – V. 114. – P. 107709.

226. C. Housecroft, A. Sharpe. Inorganic chemistry third edition // Book Inorganic chemistry third edition / EditorPearson Education Limited England, 2005.

227. Гайфутдинов А.М. Анализ межфазного взаимодействия на границе алюмофосфатных покрытий и эпоксидных связующих, содержащих триглицидилфосфат / А. Гайфутдинов, Л. Амирова, К. Андрианова, Р. Амиров. // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, №. 7. – С. 64-69.

228. Wang, X. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in epoxy/polyetherimide system and properties of the conductive composites / X. Wang, W. Li, Z. Zhang, K. Chen, W. Gan. // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – V. 136, N. 35. – P. 47911.

229. Yu, Y. Layer-by-layer assembling boron nitride/polyethyleneimine/MXene hierarchical sandwich structure onto basalt fibers for high-performance epoxy composites / Y. Yu, S. Han, H. Wang, G. Wei, Z. Gu, P. Han. // Composites Science and Technology. – 2025. – V. 259. – P. 110931.

230. Dong, K. Temperature-dependent thermal expansion behaviors of carbon fiber/epoxy plain woven composites: Experimental and numerical studies / K. Dong, X. Peng, J. Zhang, B. Gu, B. Sun. // Composite Structures. – 2017. – V. 176. – P. 329-341.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

СОГЛАСОВАНО
Директор ООО «СК «Континент»
_____ В.С. Тихонов
«13» _____ 2026 г.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. проректора по научной деятельности и цифровизации, к.т.н., доцент
_____ С.А. Матвеев
«15» _____ 2026 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители кафедры производства летательных аппаратов Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева–КАИ, д.х.н., профессор Амирова Л.М., к.т.н. доцента Андрианова К.А., аспирант Гайфутдинов А.М. и директор ООО «СК «Континент» Тихонов В.С., составили настоящий акт о том, что разработанная Гайфутдиновым А.М. под руководством Андриановой К.А. и Амировой Л.М. на кафедре производства летательных аппаратов КНИТУ-КАИ технология получения органо-неорганического композита огнезащитного назначения, а также изготовленные по данной технологии опытные образцы были использованы при выполнении работ, направленных на повышение пожарной безопасности элементов и узлов систем газоснабжения, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности.

От КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева
_____ Амирова Л.М.
_____ Андрианова К.А.
_____ Гайфутдинов А.М.

От ООО «СК «Континент»
_____ В.С. Тихонов