



Обзорная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 678.674

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.034



## ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

Алина Анатольевна Васильева<sup>1</sup>, Алексей Геннадьевич Туйсов<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения РАН»

<sup>1</sup> kiir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0701-9786>

<sup>2</sup> tagg@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

**Аннотация.** Ненасыщенные полиэфирные смолы являются одним из необходимых связующих материалов в производстве композитов. Хотя в последнее время наблюдается небольшое снижение объемов их применения, полиэфирные смолы сохраняют свое лидерство как основной связующий компонент и в мировом производстве композитов, и на рынке Российской Федерации. В данном обзоре проведен анализ научно-технической литературы по наномодификации и получения гибридных смол на основе смешения терморективных смол. Установлено, модификация винилэфирной смолы нанонаполнителями разной природы происхождения зависит от способов введения и их совмещения, также от химических свойств поверхности наночастицы. Оптимальные показатели прочности на разрыв, модуля упругости, твердости, термостабильности и устойчивости к УФ-старению нанокompозитов в смоле достигаются при добавлении в интервале 0,08-0,50 мас. % нанонаполнителей. Благоприятное межфазное взаимодействие между нанонаполнителем и матрицей посредством ковалентной сшивки уменьшило межфазные дефекты поверхности композитного материала. Таким образом, синергетический усиливающий эффект даёт основание ожидать многообещающее будущее в получении высокоэффективных материалов на основе модифицированной винилэфирной смолы.

Исследованы особенности получения смешанных смол, структуры и физико-механические свойства композитов на их основе. Выявлено, что развитая взаимопроникающая полимерная сеть, образованная в результате смешивания олигомеров, привела к улучшению свойств гибридного композита при растяжении, изгибе и межламинарном сдвиге по сравнению исходными композитами.

Также приведены результаты исследований последних перспективных реакционноспособных антипиренов для терморективных олигомеров на основе фосфорорганических соединений, которые способствуют снижению горючести композитов конструкционного назначения, но не понижают значительно их теплостойкость и эксплуатационные свойства.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, антипирены, винилэфирные смолы, нанонаполнители, сополимеризации, физико-механические свойства, функционализация, эпоксидная смола, межфазные свойства.

**Для цитирования:** Васильева А. А., Туйсов А. Г., Обзор физико-механических свойств на основе винилэфирных смол // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 228 – 235. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.034, EDN: <https://elibrary.ru/LIGAJI>.

## REVIEW OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BINDERS BASED ON VINYL ESTER RESINS

Alina A. Vasileva<sup>1</sup>, Alexey G. Tuisov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Federal State Budgetary Educational Institution Federal Research Center "Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"

<sup>1</sup> kiir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0701-9786>

<sup>2</sup> tagg@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

© Васильева А. А., Туйсов А. Г., 2024

**Abstract.** Unsaturated polyester resins are one of the essential binding materials in the production of composites. In spite of the fact that a slight decrease in the volume of their use is observed, polyester resins still maintain their leadership as the main binding component, both in the global production of composites and in the market of the Russian Federation. In this review we have analyzed scientific and technical literature on nanomodification and obtaining of hybrid resins on the basis of blending thermosetting resins. It is established, modification of vinyl ester resin with nanofillers of different nature of origin depends on the methods of their introduction and their combination, also on chemical properties of nanoparticle surface. Optimal indices of tensile strength, elastic modulus, hardness, thermal stability and UV-aging stability of nanocomposites in resin are reached when nanofillers are added in the range of 0.08-0.50 wt.%. The favorable interfacial interaction between nanofiller and matrix by means of covalent cross-linking reduced the interfacial surface defects of the composite material. Thus, the synergistic reinforcing effect gives reason to expect a promising future in obtaining high-performance materials on the based on modified vinyl ester resin.

The specific features of obtaining mixed resins, structures and physical and mechanical properties of composites based on them have been investigated. It is revealed that the developed interpenetrating polymer network formed as a result of oligomer mixing led to the improvement of hybrid composite properties in tension, bending and interlaminar shear compared to the original composites.

The results of research of the last promising reactive additives for thermosetting resins on the basis of organophosphorus compounds are also given, which contribute to the reduction of flammability of composites of various purposes from them without significant reduction of their heat resistance and strength properties.

**Keywords:** polymer composite materials, flame retardants, vinyl ester resins, nanofillers, copolymerizations, physical and mechanical properties, functionalization, epoxy resin, interfacial properties.

**For citation:** Vasileva A. A. & Tuisov A. G. Review of physico-mechanical properties of binders based on vinyl ester resins. *Polzunovskiy vestnik.* (4), 228-235. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.034, EDN: <https://elibrary.ru/LIGAJI>.

## ВВЕДЕНИЕ

Термореактивные эпоксидные смолы, винилэфирные и эпоксидные новолачные винилэфирные связующие широко используются в многочисленных секторах промышленности в силу своих непревзойденных физико-механических и химических свойств, адгезионной прочности и термической стабильности. Эти полимеры наиболее часто применяются в качестве матриц для изготовления полимерных композиционных материалов, таких как армированные стекловолокном, углеродными и базальтовыми волокнами. Основными потребителями этих материалов являются автомобильная, строительная, ветроэнергетическая, авиационная и космическая отрасли. В экспериментальных исследованиях последних 10 лет были убедительно обоснованы преимущества ненасыщенных полиэфирных смол, которые обладают превосходной коррозионной стойкостью, химической стойкостью, огнестойкостью, быстрым сшиванием и размерной стабильностью. Однако относительно низкие физико-механические и термические свойства ненасыщенных полиэфирных смол ограничивают их использование в современных композитах. По результатам последних исследований продемонстрированы возможности улучшения их характеристик путем модификации химического состава, конфигурации и конформации макромолекул, изменения степени кристалличности материала и фазового разделения.

В данной обзорной статье изучены основные способы повышения технологических и физико-механических характеристик композитов на основе смешанных олигомеров и модифициро-

*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4 2024*

ванных отвержденных винилэфирных олигомеров. Исследованы и показаны влияние перспективных реакционноспособных антипиренов, способствующих снижению горючести ненасыщенных полиэфирных смол.

## МЕТОД

Поиск и подбор материалов по предлагаемой теме исследования производился путем изучения российских и зарубежных литературных источников с использованием академической поисковой системы научных журналов Google и объединенных библиографических реферативных баз данных рецензируемой научной литературы "ResearchGate, ArXiv и Elsevier". Наряду с этим, был применен поиск информации, по ключевым словам, в научной электронной библиотеке "Elibrary.ru". Для поиска материалов по выбранной теме в первоочередном порядке рассматривались научные публикации за последние десять лет. Предыдущие научные статьи были изучены для понимания основополагающих исследований и не заключали в себе новых выводов по изучавшимся аспектам выбранной темы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полиэфирных смол могут быть улучшены путем добавления неорганических наполнителей, особенно нанопополнителей с

контролируемым размером, формой и текстурными свойствами, что улучшает реологические, оптические, электрические, механические и термические свойства, повышает огнестойкость [1, 2, 10, 12].

Масштабные исследования проводятся по модифицированию винилэфирных смол расслаивающимися силикатными добавками, неорганическими и металлическими наночастицами, оксидами металлов. Ниже рассмотрены некоторые результаты этих исследований. В работе [2] в винилэфирное связующее углепластика добавляли 0,5% нанокремнезема с средним размером частиц 10 нм повысились физико-механические свойства композита: прочность при растяжении на 33%, при изгибе и ударной вязкости 17,8% и 10%, соответственно, по сравнению с исходным винилэфирным связующим, также опытным путем доказано, что нанокремнезем не влияет на термическую стабильность и температуру стеклования смолы. В работах зарубежных исследователей [4-12] проведены исследования по наномодификации систем винилэфирных смол для улучшения их взаимодействия с армированным волокном, что приводит к получению улучшенных композитов из армированного непрерывного волокна. Благодаря значительной прочности и промышленной доступности небольшие количества многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) использовались для улучшения прочности и жесткости полимерных композитных материалов. Поверхностная функционализация МУНТ с использованием активных химических групп может быть выполнена для образования ковалентных связей с полимерной матрицей [4]. Авторами [5] исследованы армирующие композитные стержни изготовленные пултрузионным способом на основе исходной винилэфирной смолы и модифицированной винилэфирной смолы, содержащего 0,50 мас.% СООН-МУНТ. В результате исследований установлено, что функционализация - СООН улучшила дисперсию МУНТ в смоле, также при введении 0,50 мас.% карбоксилированных СООН-МУНТ в смоле повысилась прочность на растяжение на 20% и прочность на сдвиг на 111% по сравнению с исходными стержнями. Кроме того, наблюдалось значительное изменение способа разрушения стержней, что указывает на улучшенную межслойную связь между волокном и модифицированной матрицей. Улучшение адгезионной связи можно объяснить химической реакцией СООН-МУНТ с функциональной группой винилэфирной смолы и образо-

вавшейся связью с силановым покрытием поверхность стеклянных волокон.

В работе [8] исследованы свойства винилэфирных связующих, модифицированных нанокремнеземными нанонаполнителями, такие как графен, оксид графена (ОГ), многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и одностенной углеродной нанотрубки (ОСУНТ). На основе проведенных исследований установлено, что добавление нанокремнеземных наполнителей увеличивает вязкость полученных связующих в последовательности МУНТ, графен, ОГ и ОСУНТ. Нанонаполнитель графен демонстрирует наилучший армирующий эффект на ВЭС среди четырех нанокремнеземных наполнителей. Модифицированная винилэфирная смола, содержащая 0,2 мас.% графена, демонстрирует увеличение критического коэффициента интенсивности  $K_{Ic}$  и критической скорости высвобождения энергии деформации  $G_{Ic}$  на 45 и 54% соответственно. Добавление ОСУНТ оказывает наименьшее влияние на механические свойства матрицы. Методом электронной микроскопии установлено, что модифицированная винилэфирная смола, содержащая 0,2 мас.% графена, имеет трещины и увеличенное количество трещин на поверхности излома, что согласуется с превосходящим армирующим эффектом графена.

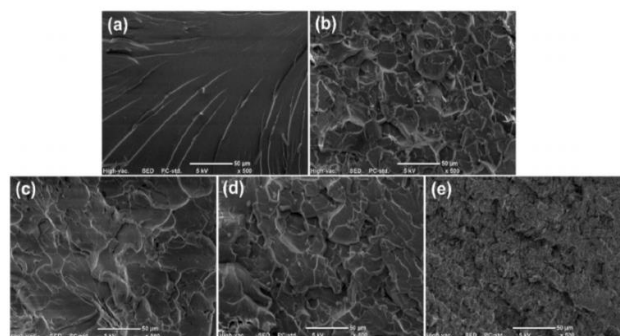


Рисунок 1 - СЭМ-изображение поверхности образцов контрольной винилэфирной смолы (а) и четырех композитов, содержащих графен (б), ОГ(в), МУНТ (г) и ОСУНТ (д) [8].

Масштабная линейка 50 мкм

Figure 1- SEM micrographs of the control vinyl ester resin (a) and four composites containing graphene (b), GO (c), MWCNTs (d), and SWCNTs (e) [8]. The scale bars in the micrographs are 50  $\mu\text{m}$

Кроме того, выявлено по результатам данных измерений динамо-механического анализа, что добавление четырех разных нанокремнеземных наполнителей различной морфологией структур, не оказывает существенного влияния на значения  $T_{ст}$  полученных от-

## ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

вержденных модифицированных винилэфирных смол. Интересным представляется двумерный наноматериал, разработанный авторами исследования [9], состоящий материал на основе карбидов и/или транзитные металлические нитриды, известные как MXene, привлекли внимание исследователей к полимерным композитам благодаря своей уникальной слоистой структуре, высокому соотношению аспектов, исключительной непроницаемости и выдающимся механическим характеристикам. Механические и антикоррозионные свойства полимерных композитов на основе MXene, существенно зависят от дисперсности MXene и межфазных свойств между MXene и полимерной матрицей. В данном исследовании новые двумерные нанолиты MXene были функционализированы 3-метакрилоксипропилтриметоксисилоном (3-МПС) с последующим введением в ВЭС методом смешивания в растворе для улучшения антикоррозионных свойств композитных покрытий. Результаты электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) показывают, что введение нанолитов  $\gamma$ -МПС-MXene в винилэфирную смолу значительно улучшило антикоррозионные свойства композитного покрытия, а также был выявлен антикоррозионный механизм. Благоприятное межфазное взаимодействие между  $\gamma$ -МПС-MXene и матрицей ВЭС посредством ковалентной сшивки уменьшило межфазные дефекты композитного покрытия, а также способствовало улучшению совместимости. Кроме того, однородно диспергированный  $\gamma$ -МПС-MXene в смоле создал плотную среду, что продлило путь диффузии коррозионной среды к подложке из углеродистой стали. Это исследование предлагает многообещающую стратегию изготовления тяжелых антикоррозионных покрытий из наномодифицированных смол, которые могут обеспечить долговременную защиту от коррозии металлических подложек.

Одним из ключевых преимуществ винилэфирных смол является ее теплостойкость, поэтому часто используют в качестве матрицы для изготовления деталей в судостроении. В работе [13] было установлено, что физико-механические свойства стеклопластиков, которые были созданы на основе трудногорючих полиэфирных смол марок Полимер 3088ТА и Аркпол 40М, ориентировочно, соответствуют свойствам материалов, прежде использовавшихся в изготовлении объемных элементов конструкций в судостроении (различаются на величину не более 10%), однако предел прочности при межслойном сдвиге таких стеклопластиков ниже 30 МПа..

Эпоксивинилэфирные смолы на основе бисфенола А могут эксплуатироваться при интервале температур 105-120 °С, смолы Degakane 8084 применяют в качестве матрицы для футеровки газоходов и дымовых труб с постоянной рабочей температурой до 300 °С, ВЭС на основе новолака обладают отличной термостойкостью в течение длительного времени и при температуре до 150° С.

В течение нескольких последних лет компания «ДУГАЛАК» сохраняет лидерство на отечественном рынке в производстве и реализации ненасыщенных полиэфирных смол. Номенклатура «ДУГАЛАК» включает такие марки смол, как Девинил 950ТГ, Депол П-120, Депол СР-700 РМП и другие для выпуска композитных материалов. Винилэфирные смолы Девинил 950ТГ часто применяются для производства лопастей ветрогенераторов, в авиации, строительстве и транспорте. Смола Депол П-150 ПТ с низкой эмиссией стирола, ненасыщенная полиэфирная смола на основе ортофталевой кислоты, с маленьким экзотермическим пиком. В отличие от полиэфирной смолы депол П-120 ПТ которая является не дорогой смолой, обладает повышенной адгезией к базальто-стеклопластику, ПВХ, поэтому применяется для контактного формования, намотки ровингов и применений, требующих климатической стойкости при циклических колебаниях температуры. Дополнительно, следует отметить, из-за своей высокой реактивности смола используется в процессах пултрузии, где демонстрирует свое высокое температурное сопротивление и хорошие электроизоляционные свойства.

Однако воспламеняемость и сильное дымовыделение делают ВЭС менее конкурентоспособным среди огнестойких композитных материалов [14-20]. Горючесть ВЭС ограничивает его применение в строительстве, авиации и других специальных областях, поэтому крайне важно повысить огнестойкость ВЭС. Одним из наиболее действенных способов уменьшить горючесть полимерных материалов является добавление в их состав специальных веществ — антипиренов. Среди них большое внимание привлекают фосфорсодержащие антипирены, особенно 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (DOPO) и его производные. По сравнению с другими линейными низкомолекулярными фосфонатами, соединениями фосфора, DOPO и его производные обладают высокой термической стабильностью, отличной огнестойкостью и низкой токсичностью благодаря присутствию циклических фосфат-

ных групп с дифенильной структурой. В работе [15] разработан новый фосфорсодержащий антипирен PBDOO, синтезированный на основе DOPO и ацетофенона. Исследование показало, что при добавлении 15 масс.% PBDOO композит на основе ВЭС прошел тест UL-94 на уровень класс V-0 и кислородный индекс 31,5%. По результатам сравнения с исходным ВЭС, скорость тепловыделения ВЭС-15 снизились на 76,71%. Результаты ИК-спектров показали, что добавление PBDOO значительно снижает образование ароматических соединений и препятствует выделению горючих газов. Кроме того, добавление PBDOO снизило прочность на разрыв композитов ВЭС, тогда как удлинение при разрыве практически не изменилось. Механический анализ подтверждает, что добавление PBDOO способствует формированию коксового слоя, который играет важную роль в ранней изоляции воздуха и тепла. Кроме того, фосфорсодержащие радикалы, образующиеся при расщеплении групп DOPO, могут быстро захватывать свободные радикалы в области пламени, задерживая или прерывая горение.

В данной работе [19] получен ряд огнестойких виниловых эфирных смол (ВЭС) путем сополимеризации фосфор-азотсодержащего акрилата [1,3,5-триглицидил изоцианурат (ТГИЦ) - акриловая кислота (АК)-9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO)] и широко используемую ВЭС марки 901. Результаты опытов свидетельствуют о том, что при введении наполнителя 30 и 40 % ТГИЦ-АА-DOPO кислородный индекс термореактивных материалов составляет 30,8 и 31,7 %, а также достигли степени вертикального горения V-1 и V-0 по тесту UL-94, соответственно. Кроме того, значительно снизились пиковые скорости тепловыделения, средние скорости тепловыделения, общие значения тепловыделения, средние эффективные теплоты сгорания и общее дымообразование. Кроме того, вместе с ненасыщенными фосфорсодержащими олигомерами в качестве химически активных модификаторов ВЭС при получении ПКМ перспективно применение хлорсодержащих, фенолформальдегидных смол или моноглицидиловые эфиры различных бромфенолов, где происходит галогенированные соединения действуют следующим образом: они подавляют реакции, происходящие в газовой фазе пламени, таким образом снижая тепловыделение и эффективность горения [20]. Нельзя не упомянуть, что использование низкомолекулярных добавок в качестве антипиренов в композитах, хотя и представляет собой простой способ снижения горючести, может ухудшить некоторые эксплуатационные свойства материалов, затруднить процесс про-

изводства полимерных изделий и не гарантировать длительное сохранение высоких прочностных характеристик.

За последние несколько лет выполнен существенный объем исследований, касающихся в получении смесей термореактивных смол с заданной фазовой структурой, который заключается в синтезировании новых термореактивных материалов или модифицировании известных смол. Создание композиций термореактивных смол не является сложной задачей, так как, в отличие от пластиков или каучуков, смолы обладают относительно низкой вязкостью и их смешение не требует вспомогательного технологического оборудования. Для термореактивных смол могут обнаруживаться сложности в получении полимерных композиционных смол с заданными свойствами и структурами по причине, во-первых, смолы часто сопровождаются фазовым разделением; во-вторых, отверждение смол, значительно различающихся по химической природе, может проходить по различным механизмам. В работе [21] проанализированы адгезионные свойства и остаточные напряжения в композитных материалах при совмещении полиэфирной смолы к эпоксидному связующему. По результатам исследований определено оптимальное соотношение полиэфирной смолы Norsodyne O 12335 AL с эпоксидным олигомером марки ЭД-20. Полимеризовали композицию двумя отвердителями: изо-метилтетрагидрофталиевым ангидридным отвердителем (МТГФА) горячего отверждения и отвердителем для полиэфирных смол марки Бутанокс-М50. Разработана матрица с улучшенными адгезионными свойствами и незначительными показателями остаточных напряжений, которая состоит из следующих компонентов: ЭД-20 (100 масс.%), полиэфирная смола Norsodyne O 12335 AL (40-60 масс.%), отвердитель Бутанокс-М50 (1 масс.%) отвердитель ИЗО-МТГФА (50 масс.%). По результатам физико-механических испытаний отверждённых композиций получены следующие характеристики: адгезионная прочность при разрыве 64,3-69,1 МПа, адгезионная прочность при сдвиге 15,3-18,4 МПа, остаточные напряжения составляет 1,6-1,7 МПа. В.Н.В.С. Ganesh Gupta К с соавторами разработали композит на основе армированного стекловолокна и матрицы на основе смеси эпоксидной смолы и винилэфирной смолы [22]. Развитая взаимопроницающая полимерная сетка, образовавшаяся в результате смешивания смол, привела к улучшению свойств гибридного композита на растяжение, изгиб и межслойный сдвиг,

## ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

чем у композитов стекловолокно-эпоксидная смола (ЭС) и стекловолокно-винилэфирной смола (ВЭС). Композит с взаимопроникающей полимерной сеткой на основе матрицы смеси эпоксидной и винилполиэфирной смолы, армированный стекловолокном привел к улучшению межслойной прочности на сдвиг (ILSS), прочности на растяжение и изгиб на 21,83%, 22,54% и 13,43% соответственно по сравнению с композитом на основе стекловолокна и эпоксидной смолы при оптимальной температуре пост-отверждения. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что сильная межфазная связь между матрицей и волокном позволила композиту продемонстрировать повышенные механические свойства.

Авторами [23] представлены результаты исследований свойств отвержденных смеси термореактивных смол, армированных параарамидным волокном Кевлар и стеклотканью. Гибридная смола была синтезирована путем получения взаимопроникающей сети между эпоксидной смолой и виниловым эфиром. Показано, что прочность на растяжение и изгиб композитов на основе стекловолокна и гибридная смола (С-ГС) и на основе параарамидного волокна Кевлар и гибридная смола (К-ГС) повысилась на 8,33% и 23,65% и прогрессивное увеличение свойств при изгибе на 8,36% и 30,61% по сравнению с композитами на основе стекловолокна-эпоксидная смола (С-ЭС) и волокно Кевлар-эпоксидная смола (К-ЭС), соответственно.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики разработанных композитов [32]

Table 1 – Physical-Mechanical characteristics of developed composite materials [32]

Свойства	Стекловолокно/ Эпоксидная смола (ЭС)	Стекловолокно/ ЭС+ Поливинил- эфирная смола	Волокно Кевлар/ЭС	Волокно Кевлар/ЭС+ полиэфирная смола
Предел прочности при растяжении, МПа	90,99±2,61	98,58±0,76	380,84±13,62	470.93±6,21
Модуль упругости при растяжении, ГПа	6,17±0,70	6,80±0,18	8,61±0,20	9,11±0,16
Предел прочности при изгибе, МПа	111,55±11,33	120,88±5,59	130,66±7,62	170,66±26,15
Модуль упругости при изгибе, ГПа	9,27±1,67	10,55±1,12	7,57±0,06	14,83±3,39
Поглощение энергии $E_{a,кДж/моль}$	14,2±0,4	15,34±0,18	17,1±0,25	17,8±0,53
Максимальная температура деградации, °С	379,81	393,80	379,98	366
Водопоглощение, %	58,37	68,69	42,96	44,37

Данное повышение наблюдаются за счет химической реакции оксирановой группы эпоксидной смолы с гидроксильной группой винилового эфира, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и термогравиметрический анализа. Данное исследование показало, что предложенные гибридные композиты превосходят традиционные металлические материалы по прочности и модули упругости. Важно подчеркнуть, что композиты на основе новой гибридной смолы также продемонстрировали заметное влияние на ударную прочность. Энергия удара композитов на основе С-ГС и К-ГС оказалась выше на 8,03% и 4,09% по сравнению с композитами на основе эпоксидной смолы С-ЭС и К-ЭС. Такое заметное улучшение

свидетельствует о том, что эффект блокировки гибридной матрицы в этих двух образцах улучшил поглощаемую энергию удара, что требует более высокой энергии для разрушения образца.

В работе [25] была разработана гибридная термозастывающая смола на основе эпоксидной и полиэфирной смолы, которая была использована в качестве матрицы в однонаправленном композите, армированной углеродной тканью. На основании полученных результатов были отмечены улучшенные межламинарные свойства полученных композитов. В случае как смол, так и композитов прочность на изгиб почти на 10% выше показали гибридные смолы. Также в образцах компози-

тов со смешанной матрицей наблюдается повышение ударной вязкости до 7%, и эти композиты, содержащие смеси терморезактивных смол, выдерживают на порядок большее количество циклических нагрузок в случае испытаний на усталость. Композит со смешанной матрицей по сравнению композитов на основе эпоксидной смолы, показал более высокие статико-механические свойства, такие как прочность на изгиб и повышенную усталостную долговечность. Авторы считают, что помимо механического подхода, есть два важных преимущества гибридной смолы по сравнению с отдельными смолами: во-первых, это пониженное содержание стирола по сравнению с содержанием стирола в исходной полиэфирной смоле, во-вторых, пониженная стоимость по сравнению с исходной смолой.

### ВЫВОДЫ

Значительный объем научно-технических работ по способам получения модифицированных ненасыщенных полиэфирных смол, выполненных исследователями за последние годы, доказывает в перспективности и актуальности их применения для изготовления композитов различного назначения. В результате проведенного анализа многочисленных отечественных и зарубежных научных литературных данных можно сделать вывод, что в большинстве случаев исследователи разрабатывают смешанные системы связующих или предлагают способы модификации наполнителями для получения заданных свойств полимерных композиционных материалов. Разработанные смеси терморезактивных смол придают композитам высокие физико-механические свойства, химическую стойкость при воздействии щелочных и кислотных сред, повышенную ударопрочность при совмещении с армирующими материалами. Следует добавить, что превосходные качества композитов, получаемых на основе смесей терморезактивных смол, позволяют изготавливать на их основе композитные материалы в стратегических отраслях промышленности, строительстве, энергетике, дорожном строительстве и автомобильной промышленности. Отмечено, что физико-механические свойства гибридных терморезактивных смол и композитов на их основе определяются их фазовой структурой и ее изменением при отверждении. Также рассмотрен способ и механизм упрочнения винилэфирных связующих путем модификации нанонаполнителями. Подтвержден положительный эффект их введения в смолы, который приводит к изменению характера структурирования олигомера, способствует повышению механических, теплофизических свойств ком-

позитов, при этом снижаются внутренние напряжения и повышается адгезионная прочность. Применение новых перспективных реакционноспособных антипиренов для полиэфирных смол на основе галогенированных и фосфорорганических соединений даст возможность получать стойкие к горению полимерные композиционные материалы без существенного снижения их теплостойкости и физико-механических показателей. Антипирены на основе производных 10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO) при горении способствуют образованию коксового слоя на поверхности образцов полимерных композиционных материалов с образованием сшитых структур, формируемых за счет образования полифосфорной кислоты (ПФК) и реакции карбонизации с выделением воды, способствующей снижению горючести за счет разбавления образующихся газов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/ REFERENCES

1. Angaw C.P., Engidaw A.A., Betelie and Daniel Tilahun. Extraction and characterization of nano-silica particles to enhance mechanical properties of general-purpose unsaturated polyester resin // *Science and Engineering of Composite Materials* 31(1). 2024. doi:10.1515/secm-2024-0001.
2. Paczkowski, P., Puszka, A., Gawdzik, B. Investigation of Degradation of Composites Based on Unsaturated Polyester Resin and Vinyl Ester Resin. *Materials* **2022**, 15,1286. <https://doi.org/10.3390/ma15041286>.
3. A Comparison Study on Toughening Vinyl Ester Resins Using Different Nanocarbon Materials November 2023 *Polymers* 15(23):4536 15(23). DOI:10.3390/polym15234536.
4. Chakraborty, A.K.; Plyhm, T.; Barbezat, M.; Necola, A.; Terrasi, G.P. Carbon nanotube (CNT)–epoxy nanocomposites: A systematic investigation of CNT dispersion. *J. Nanoparticle Res.*2011,13, pp.6493–650.
5. Shreya Vemuganti, Rahulreddy Chennareddy, Amr Riad and Mahmoud M. Reda Taha. Pultruded GFRP Reinforcing Bars Using Nanomodified Vinyl Ester. *Materials* 13(24):5710. <https://doi.org/10.3390/ma13245710>.
6. Eklund, P.; Ajayan, P.; Blackmon, R.; Hart, A.J.; Kibng, J.; Pradhan, B.; Bao, A.; Rinzler, A. *International Assessment of Research and Development of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications*; World Technology Evaluation Center: Baltimore, MD, USA, 2007.
7. S. Yashiro, D. Nakashima, Y. Oya, T. Okabe, R. Matsuzaki // Particle simulation of dual-scale flow in resin transfer molding for process analysis. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 121 (2019), pp. 283-288, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.038>.
8. Yang, R.; Wang, Y.; Ran, X.; Liu, W. A Comparison Study on Toughening Vinyl Ester Resins Using Different Nanocarbon Materials. *Polymers* 2023,15, 4536. <https://doi.org/10.3390/polym15234536>.
9. Wei Chen. [et al.]. Achieving superior anti-

## ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

corrosion properties of vinyl ester resin coatings via compositing with 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane functionalized MXene nanosheets. *Polymer Testing*. Volume 127. 2023, pp. 256-260. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108203>.

10. Y. Zhang, J. Sun, X. Xiao, N. Wang. Graphene-like two-dimensional nanosheets-based anticorrosive coatings: a review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 129 (2022), pp. 139-

162. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.10.036>.

11. M. Sayer, N.B. Bektaş, O. Sayman. An experimental investigation on the impact behavior of hybrid composite plates. *Compos. Struct.*, 92 (2010), pp. 1256-1262. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.10.036>.

12. Ji, S.G.; Drzal, L.T.; Cho, D. Chemical modification of exfoliated graphite nanoplatelets with CTBN rubber and highly enhanced impact strength of vinyl ester resin by them. *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 102, 293–30. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.005>.

13. Трясунов В.С., Шульцева Е.Л., Баганик А.М., Полякова Ю.В. Свойства стеклопластиков на основе огнестойких полиэфирных смол российского производства марок Арпол 40 М и Полимер 3088 ТА. *Вопросы материаловедения*. 2022;(1(109)):147-156. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-109-1-147-156>.

14. Huo, S.; Wang, J.; Yang, S.; Cai, H.; Zhang, B.; Chen, X.; Wu, Q.; Yang, L. Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its application in unsaturated polyester resin. *Mater. Res. Express*. 2018. Volume 5. DOI 10.1088/2053-1591/aab2da.

15. Xiong Y, Jiang Z, Xie Y, Zhang X and Xu W 2013 Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products. *J. Appl. Polym. Sci.* 127 pp.4352–4358. <https://doi.org/10.1002/app.37635>.

16. Cascaval C. N., Ciobanu C., Rosu D., Rosu L., Polyurethane-epoxy maleate of bisphenol a semi-interpenetrating polymer networks. 2002. *Journal of Applied Polymer Science*. 83 (1), pp. 138-144.

17. Xu, Z.; Zhan, J.; Xu, Z.; Mao, L.; Mu, X.; Tao, R. A Bridge-Linked Phosphorus-Containing Flame Retardant for Endowing Vinyl Ester Resin with Low Fire Hazard. *Molecules* 2022, 27, 8783. <https://doi.org/10.3390/molecules27248783>.

18. J.S. Arrieta, E. Richaud, B. Fayolle, F. Nizeyimana /Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. *Polym. Degrad. Stabil.*, 129 (2016), pp. 142-155. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.003>.

19. Aurelio Bifulco [et al.]. Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive

DOPO based phosphorus additives. *Polymer Degradation and Stability*. Volume 200. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109962>.

20. Wang C.S., Lin C.H. Properties and curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. No. 7. P. 1635–1645.

21. Браило Н.В., Акимов А.В., Букетов А.В. Исследование адгезионных свойств композитных материалов на основе эпоксидных и полиэфирных смол. *Наукові Нотатки*. №52. 2015. С.10-14.

22. Ganesh G.K., Mritunjay M.H., Bankim C.R. Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-vinyl ester interpenetrating polymer network // *Polymer Testing*. Volume 93, January 2021, pp.123-129. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107008>.

23. Hammad Ahmad [et al.]. Development and characterization of kevlar and glass fibers reinforced epoxy/vinyl ester hybrid resin composites. 2024. *Polymer Composites* 45(9). <https://doi.org/10.1002/pc.28329>.

24. Arumugam S, Kandasamy J, Sultan MTH, Safri SNA. Investigations on fatigue analysis and biomimetic mineralization of glass fiber/sisal fiber/chitosan reinforced hybrid polymer sandwich composites. *J Mater Res Technol*. 2021.V10. P.512-525.

25. László Mészáros, Tamás Turcsán. Development and mechanical properties of carbon fibre reinforced EP/VE hybrid composite systems. 2018. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*. V58(2). pp.127-133. <https://doi.org/10.3311/PPme.7237>.

### Information about the authors

A. A. Vasilieva - Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Federal Research Center "YaSC SB RAS".

A. G. Tuisov - Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Federal Research Center "YaSC SB RAS".

### Информация об авторах

А. А. Васильева - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра ЯНЦ СО РАН.

А. Г. Туисов - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра ЯНЦ СО РАН.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.*

*The article was received by the editorial board on 21 Feb 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.*