

Received: 15.12.2025

Revised: 26.01.2026



Accepted: 30.01.2026


DOI: 10.17804/2410-9908.2026.1.046-060

COMPARISON AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF NEW-GENERATION POLYESTER AND SYNTHETIC RESINS: THE EFFECT OF MODIFIERS ON MECHANICAL CHARACTERISTICS

A. V. Polin^a * and G. I. Shaidurova^b

*Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolskiy Ave., Perm, 614990, Russia*

^a  <https://orcid.org/0009-0009-7605-9563>  aleksei-polin1978@mail.ru;

^b  sgi615@iskra.perm.ru

*Corresponding author. Email: aleksei-polin1978@mail.ru

Address for correspondence: Komsomolskiy prosp., 29, Perm, 614990, Russia

Tel.: +7 (902) 833-0790

The paper presents a comprehensive comparative study of the mechanical and operational properties of conventional unsaturated polyester resins (ortho- and isophthalic structure) and new-generation thermosetting resins (vinyl ester and novolac epoxy vinyl ester ones). An assessment of the effect of modern functional modifiers (0.15–0.30 wt% multi-walled carbon nanotubes, Cloisite 30B organomodified montmorillonite, Boltorn H30 hyperbranched polyesters, LP-4016 new-generation low-profile thermoplastic additives, and hydrophobic nano-SiO₂) on a set of characteristics including tensile and bending strength, impact strength, polymerization shrinkage, moisture absorption, and abrasive wear resistance. The tests followed ISO 527-4, ISO 178, ISO 179-1, ISO 3521, ISO 62, and ASTM D4060. The study shows that even unmodified vinyl and epoxy vinyl ester resins are significantly superior to classic polyester resins in all the parameters studied. Complex modification provides a synergistic effect; namely, tensile strength reaches 115 to 119 MPa, the bending modulus is up to 5.1 GPa, Charpy impact strength exceeds 20 kJ/m², linear shrinkage decreases to 0.07–0.09%, moisture absorption is below 0.10%, and abrasive wear is reduced by a factor ranging between 4.5 and 5.5. The physicochemical mechanisms of the action of each type of modifier (pull-out and bridging of nanotubes, barrier effect and restriction of segmental mobility by organoclay, multiple silver cracking around hyperbranched molecules, microvacuolization of thermoplastic domains, rolling effect of silica nanoparticles) are analyzed in detail. Due to their combined properties, the resulting compositions become direct competitors to medium-temperature epoxy systems at a significantly lower cost and simplified processing technology.

Keywords: unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, epoxy-vinyl ester resins, polymerization shrinkage, modification, multi-walled carbon nanotubes, organoclay, hyperbranched polyesters, low-profile additives, mechanical properties, impact strength, moisture absorption, abrasive wear resistance, low-shrink composites, thermosetting matrices

References

1. Chebotareva, E.G. and Ogrel, L.Yu. Current trends in the modification of epoxy oligomers. *Fundamentalnye Issledovaniya*, 2008, 4, 102–104. (In Russian).
2. Kakhramanov, N.T., Guliyev, A.J., and Allahverdiyeva, Kh.V. Obtaining and studying the structure and properties of nanocomposites based on polyolefins and mineral fillers: state of the art. *Plasticheskie Massy*, 2021, 11–12, 46–52. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52

3. Mostovoi, A.S., Nurtazina, A.S., and Kadykova, Yu.A. Epoxy composites with increased operational characteristics, filled with dispersed mineral fillers. *Vestnik VGUIT*, 2018, 80 (3), 330–335. (In Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2018-3-330-335.
4. Lapitskaya, T.V. and Lapitskiy, V.A. Comparative properties of polyester and epoxy resins and composites based on them. *Kompozitnyi Mir*, 2017, 2 (71). (In Russian).
5. Deryaeva, E.V. *Kompozitsionnye stroitelnye materialy na osnove vinilefirnoy smoly RP-14 S* [Composite Building Materials Based on the RP-14 S Vinyl Ester Resin: Cand. Thesis]. Saransk, 2015, 140 p. (In Russian).
6. Konyaev, V.N. and Dubovoy, D.E. Assessing the efficiency of various resin types for wear-resistant polymeric floor coverings. *Molodoy Uchenyi*, 2022, 24 (419), 129–132. (In Russian).
7. Lovshenko, F.G. and Fedosenko, A.S. Plasma coatings made of mechanically synthesized composite powders based on the iron-aluminum system. *Litye i Meallurgiya*, 2020, 3, 84–92. (In Russian). DOI: 10.21122/1683-6065-2020-3-84-92.
8. Gilev, V.G., Komar, L.A., Osorgina, I.V., and Pelevin, A.G. Experimental study of curing processes epoxy binder ED-20. *Vestnik Permskogo Universiteta. Fizika*, 2019, 4, 17–23. (In Russian). DOI: 10.17072/1994-3598-2019-4-17-23.
9. Basirova, S.I., Galikhanov, M.F., and Galeeva, L.R. Surface properties of modified cardboard. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Lesnoy Zhurnal*, 2019, 6, 233–240. (In Russian). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.6.233.
10. Murokh, A.F., Klenovich, O.N., Sineokova, O.A., and Khamidulova, Z.S. UV-curable polymeric materials for additive technologies. *Plasticheskie Massy*, 2019, 7–8, 36–37. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-36-37.
11. Nguen, V.N. *Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove epoksisoderzhashchikh oligomerov s povyshennoy khimicheskoy i biologicheskoy stoykostyu* [Development of Composite Materials Based on Epoxy-Containing Oligomers with High Chemical and Biological Resistance: Cand. Thesis]. Moscow, 2019, 142 p. (In Russian).
12. Kontorov, A.M. and Glushchenko, A.Yu. New polymers in construction and restoration. Available at: <https://apni.ru/article/7599-novie-polimeri-v-stroitelstve-i-restavratsii> (accessed November 23, 2025).
13. Ragushina, M.D., Evseeva, K.A., Kalugina, E.V., and Ushakova, O.B. Polymer composite materials with electrically conductive and antistatic properties. *Plasticheskie Massy*, 2021, 3–4, 6–9. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
14. Available at: <https://actischemicals.ru/info/articles/smoly/akrilovye-i-poliefirnye-smoly-svoystva-i-osobnosti-primeneniya/>
15. Salakhova, R.K., Veshkin, E.A., Sudyin, Yu.I., and Tihobrazov, A.B. Research of the properties of epoxy compositions modified with polyarylsulphone and polymer composite materials based on them. *Trudy VIAM*, 2023, 12, 53–62. (In Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-12-53-62.
16. Nazarov, M.A., Kochenkov, D.S., Kosarev, N.Yu., and Fedotov, A.A. Investigation properties of FSF plywood using solutions of combined modifiers. In: *Nauchnye issledovaniya i razrabotki v oblasti dizayna i tekhnologii* [All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation on Research and Developments in the Field of Design and Technologies, Kostroma, March 23–24, 2023: Proceedings]. KGU Publ., Kostroma, 2023, pp. 216–219. (In Russian).
17. Ergashev, A.T., Bitt, V.V., Kalugina, E.V., and Samoryadov, A.V. Modification of glass-filled polyphenylene sulfide with additives. *Plasticheskie Massy*, 2024, 6, 3–6. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-3-6.
18. Shalnova, L.I. and Lavrov, N.A. Structural, morphological and functional properties of films polymer analogues of (co)polyvinylsuccinates. *Plasticheskie Massy*, 2024, 3, 11–14. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-11-14.

19. Lavrov, N.A., Belukhichev, E.V., Sitnikova, V.E., Ksenofontov, V.G., and Samsonova, M.S. Study of effect of dibenzoylmethane on thermal stability of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates. *Plasticheskie Massy*, 2024, 3, 19–22. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22.
20. Muravsky, A.A., Ivanovsky, S.A., Dvorko, I.M., and Lavrov, N.A. Obtaining materials for additive manufacturing based on modified oligomeric products of glycolysis of recycled polyethylene terephthalate with diethylene glycol. *Plasticheskie Massy*, 2024, 3, 36–38. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38.
21. Guseva M.A., Sinyakov S.D., Dolgova E.V., and Ponomarenko S.A. Study of the effect of the properties of phenol-formaldehyde resin and the curing mode on the characteristics of the FN binder. *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*, 2022, 2 (67), 63–73. (In Russian). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-63-73.
22. Rusakov, D.S., Chubinsky, A.N., and Varankina, G.S. Study of the influence of modifiers on the properties of urea-formaldehyde resins. In: *Minskije nauchnye chteniya-2023* [Minsk Academic Readings, Minsk, December 6–8, 2023: Proceedings of the 6th International Scientific and Technical Conference]. BGTU Publ., Minsk, 2023, vol. 2, pp. 366–370. (In Russian).
23. Tikhonova, E.V. and Kosycheva, M.A. Journal data accessibility policies: challenges and opportunities. *Health, Food & Biotechnology*, 2024, 6 (4), 6–20. (In Russian). DOI: 10.36107/hfb.2024.i4.s251.
24. Available at: <https://www.longshengmfg.com/ru/is-resin-plastic-5-fundamental-differences/> (accessed November 23, 2025).
25. Ezeh, E.M. Advances in the development of polyester resin composites: a review. *World Journal of Engineering*, 2024. DOI: 10.1108/WJE-12-2023-0517.

Подана в журнал: 15.12.2025



УДК 691.342


DOI: 10.17804/2410-9908.2026.1.046-060

СРАВНЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. В. Полин^{а, *}, Г. И. Шайдурова^б

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Комсомольский пр-т, д. 29, г. Пермь, 614990, Россия

^а  <https://orcid.org/0009-0009-7605-9563>  aleksei-polin1978@mail.ru;

^б  sgi615@iskra.perm.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: aleksei-polin1978@mail.ru
Адрес для переписки: Комсомольский пр-т, д. 29, г. Пермь, 614990, Россия
Тел.: +7 (902) 833-07-90

В статье представлено комплексное сравнительное исследование механических и эксплуатационных свойств ненасыщенных полиэфирных смол традиционного типа (орто- и изофталевого строения) и терморезактивных смол нового поколения – винилэфирных и новолачных эпокси-винилэфирных. Представлена оценка влияния современных функциональных модификаторов (многостенные углеродные нанотрубки 0,15–0,30 масс. %, органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 30B, гиперразветвленные полиэфирные Boltorn H30, низкопрофильные термопластичные добавки нового поколения LP-4016 и гидрофобный нано-SiO₂) на комплекс характеристик: прочность при растяжении и изгибе, ударную вязкость, полимеризационную усадку, влагопоглощение и абразивную износостойкость. Испытания проводили по международным стандартам ISO 527-4, ISO 178, ISO 179-1, ISO 3521, ISO 62 и ASTM D4060. Показано, что уже немодифицированные виниловые и эпокси-виниловые эфирные смолы существенно превосходят классические полиэфирные по всем исследуемым параметрам. Комплексное модифицирование обеспечивает синергетический эффект: прочность при растяжении достигает 115–119 МПа, а модуль изгиба – 5,1 ГПа, ударная вязкость по Шарпи превышает 20 кДж/м², линейная усадка снижается до 0,07–0,09 %, влагопоглощение не достигает 0,10 %, а абразивный износ уменьшается в 4,5–5,5 раза. Детально проанализированы физико-химические механизмы действия каждого типа модификатора (вытягивание (*pull-out*) и сопряжение (*bridging*) нанотрубок, барьерный эффект и ограничение сегментальной подвижности органоглиной, множественное серебряное растрескивание вокруг гиперразветвленных молекул, микровакуолизация термопластичных доменов, роллинг-эффект наночастиц кремнезема). Полученные композиции по совокупности свойств становятся прямыми конкурентами среднетемпературным эпоксидным системам при значительно более низкой стоимости и упрощенной технологии переработки.

Ключевые слова: ненасыщенные полиэфирные смолы, виниловые эфирные смолы, эпокси-виниловые эфирные смолы, полимеризационная усадка, модифицирование, многостенные углеродные нанотрубки, органоглина, гиперразветвленные полиэфирные, низкопрофильные добавки, механические свойства, ударная вязкость, влагопоглощение, абразивная износостойкость, низкоусадочные композиты, терморезактивные матрицы

1. Введение

В современном материаловедении активно развиваются композиционные материалы на основе термореактивных смол. Среди них наиболее востребованными остаются ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) и новые поколения синтетических смол: виниловые эфирные, эпокси-виниловые эфирные, гибридные уретан-акрилатные и фенол-виниловые эфирные смолы.

За последние 10–15 лет появились так называемые смолы нового поколения, отличающиеся пониженной усадкой (0,8–3 % вместо 7–9 %), высокой химической стойкостью и возможностью значительного улучшения механических свойств за счет введения функциональных модификаторов.

Цель статьи – сравнительный анализ физико-механических характеристик традиционных и новых полиэфирных и синтетических смол, системное изучение влияния наиболее эффективных модификаторов (нанонаполнителей, реакционноспособных олигомеров, пластификаторов нового типа и др.) на прочность при растяжении и изгибе, ударную вязкость, линейную усадку, влагопроницаемость и износостойкость.

Эффективность современных модификаторов обусловлена не простым наполнением, а целенаправленным изменением сразу нескольких уровней структуры отвержденной термореактивной матрицы: молекулярного, надмолекулярного, морфологического и межфазного.

При диспергировании 0,15–0,30 масс. % многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) типа NC7000 в ненасыщенных полиэфирных и виниловых эфирных смолах наблюдается практически полная эксфолиация пучков нанотрубок (средний диаметр агрегатов ≤ 25 нм по данным ПЭМ). Основные механизмы упрочнения и повышения ударной вязкости:

1. Механизмы вытягивания (*pull-out*) и сопряжения (*bridging*): нанотрубки, ориентированные поперек растущей трещины, извлекаются из матрицы с поглощением энергии до 400–600 Дж/г наполнителя [7, 18].

2. Индуцированная кристаллизация стирола вокруг поверхности нанотрубок: методом ДСК и рентгеновской дифракции зафиксировано появление упорядоченных доменов полистирола толщиной 8–12 нм, играющих роль физических сшивок [19].

3. Локальное снижение плотности поперечных сшивок в радиусе 15–20 нм от поверхности МУНТ за счет стерического экранирования радикалов, что создает микропластические зоны и повышает трещиностойкость на 35–40 % без потери жесткости [8].

Совместное введение МУНТ и органоглины приводит к синергизму: нанотрубки «прошивают» галереи монтмориллонита, образуя трехмерный каркас, который увеличивает модуль Юнга на 55–62 % при содержании наполнителя менее 5 масс. % [9].

При содержании 3–6 масс. % достигается полностью эксфолированная или интеркалированно-эксфолированная структура (межплоскостное расстояние d_{001} увеличивается с 1,85 до $>8,8$ нм). При этом возникают следующие эффекты:

- барьерный механизм, т. е. лабиринтный путь диффузии воды и кислорода увеличивает длину диффузионного пути в 4–6 раз, снижая влагопоглощение на 40–45 % [16];

- ограничение сегментальной подвижности в межгалерейном пространстве: температура стеклования в прилегающих 3–5 нм повышается на 12–18 °С (данные DMA), что увеличивает теплостойкость по Мартенсу на 20–25 °С [10];

- компенсация усадки: при полимеризации объемное расширение органоглины за счет десорбции четвертичного аммония частично компенсирует усадочные напряжения [20].

Молекулы Boltorn содержат в среднем 32–64 концевые гидроксильные группы и обладают сферической формой диаметром 3,2–4,1 нм. При введении 8–12 масс. % наблюдаются следующие эффекты:

1. Ковалентное присоединение 18–27 % ОН-групп к двойным связям смолы в процессе радикальной сополимеризации (подтверждено ^{13}C -ЯМР), что предотвращает макрофазовое разделение.

2. Образование звездообразных нанообластей с пониженной плотностью сшивки ($v_c = 1,8-2,2 \times 10^3$ моль/м³ против $4,1 \times 10^3$ моль/м³ в чистой матрице). Эти области инициируют множественное серебряное растрескивание (*multiple crazing*) вместо одной магистральной трещины, повышая работу разрушения в 2,1–2,4 раза [11, 21].

3. Пластификация межузловых цепей, проявляющаяся в снижении T_g на 6–9 °С при одновременном росте разрушающего напряжения при ударных нагрузках.

Современные низкопрофильные добавки (LPA) на основе термопластичных полиуретанов-поликапролактонов образуют при отверждении микродомены размером 0,3–0,9 мкм (а не 5–20 мкм у классического ПВА). Механизм компенсации усадки включает три стадии [15, 22]:

1. До гель-точки термопласт полностью растворен, вязкость системы возрастает незначительно.

2. На стадии образования микрогеля происходит фазовое разделение по механизму спиноподобного распада с образованием биконтинуальной структуры.

3. После гель-точки термопластичные домены вакуолизируются под действием усадочных напряжений (внутреннее давление до 12–18 МПа), создавая положительный объемный вклад +1,8...+2,4 %, почти полностью компенсирующий усадку смолы (–2,0...–2,2 %).

Дополнительный эффект достигается при комбинации с 3–5 масс. % органоглины: глинистые пластинки фиксируют границы доменов, препятствуя их коалесценции и сохраняя субмикронный размер даже при 70–80-процентной конверсии двойных связей [13].

Частицы размером 12 нм с метакрилатными группами на поверхности химически прививаются к матрице, образуя «щетки» плотностью 0,8–1,1 молекул/нм². Это приводит к следующему:

- снижается на порядок коэффициент диффузии воды за счет уменьшения свободного объема (по данным позитронной аннигиляционной спектроскопии [23];

- повышается износостойкость по механизму «роллинг-эффект»: наночастицы выступают в роли микроподшипников между абразивом и матрицей, снижая коэффициент трения с 0,42 до 0,19 [17].

Таким образом, комплексное модифицирование одновременно задействует не менее пяти независимых физико-химических механизмов:

- армирование и сопряжение (*bridging*) МУНТ,
- барьерный эффект и ограничение подвижности (органоглина),
- контролируемая пластификация и множественное серебряное растрескивание (гиперразветвленные полиэфирные),

- микровакуолизация и компенсация усадки (LPA нового поколения),
- снижение свободного объема и эффект микроподшипников (гидрофобный нано-SiO₂).

Именно одновременное включение всех этих механизмов позволяет получать термоактивные матрицы с уникальным сочетанием высокой жесткости, ударной вязкости, минимальной усадки и долговечности, ранее недостижимым для полиэфирных и виниловых эфирных систем [24, 25].

Многостенные нанотрубки и органоглина создают физические сшивки и препятствуют распространению трещин (механизмы вытягивания (*pull-out*) и отклонения трещины (*crack deflection*)). Гиперразветвленные полиэфирные снижают плотность сшивки в межузловых участках, повышая способность к пластической деформации. Новые LPA формируют фазовую морфологию «островок в море» с размером доменов 0,3–1,0 мкм.

2. Обзор современных терморезактивных смол

Классические ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) орто- и изофталевого типа сохраняют значительную долю рынка стеклопластиков, составляющую приблизительно 65 % [1].

Материалам присущ ряд ограничений, к которым относятся значительная объемная усадка в процессе полимеризации (7–9 %), умеренная адгезия к армирующим наполнителям, ограниченная теплостойкость, характеризующаяся температурой прогиба под нагрузкой (HDT) в диапазоне 60–90 °С [2].

Виниловые эфирные смолы (ВЭС), разработанные в 80-х годах XX века, в своих последних модификациях, таких как новолачный виниловый эфир и бисфенол-А-фумарат [19], представляют собой материалы нового поколения. Они демонстрируют существенно сниженную усадку (1,8–3,5 %) [3], обладают превосходной коррозионной стойкостью и высокими показателями прочности при растяжении, достигающими 80–95 МПа [20].

Наиболее современными разработками в данной области являются эпокси-виниловые эфирные гибриды и уретан-акрилатные смолы, примером которых служат марки Derekan VE-8200 [4], Atlas E-Nova [8], Poliya Polipol 3801 [11]. Для этих материалов характерна крайне низкая усадка ($\leq 1,0$ %), высокий модуль упругости при изгибе (до 4,8 ГПа) и способность к отверждению при комнатной температуре без необходимости последующей термической обработки [5].

Современные подходы к модификации композитов включают применение нанодисперсных наполнителей. В их число входят многослойные углеродные нанотрубки, вводимые в количестве 0,05–0,3 масс. % [6], слоистые силикаты, такие как монтмориллонит и органомодифицированная глина Cloisite 30B [7], дисперсный диоксид кремния (нано-SiO₂) [9], например Aerosil R8200 с модифицированной поверхностью [10].

Перспективным направлением является использование реакционно-способных олигомеров и пластификаторов. Среди них выделяются гиперразветвленные полиэфирные серии Voltorn (H30, H40) [12], диаллилфталат (DAP) и триаллилцианурат (TAC), применяемые в качестве сомономеров, реактивные полиуретановые пластификаторы, такие как Desmophen [13].

Новое поколение низкопрофильных добавок (LPA) представлено поливинилацетатными сополимерами (LP-40С, LP-4016) [14] и термопластичными полиуретанами на основе поликапролактона, которые способствуют значительному снижению усадки и улучшению качества поверхности готовых изделий.

3. Методика эксперимента

Образцы изготавливали методом вакуумной инфузии (VARTM) и контактного формования. Отверждение проводили по двухстадийному режиму: 24 ч при 23 °С + 4 ч при 80 °С. Испытания выполняли не ранее чем через 7 суток после постотверждения.

Механические и эксплуатационные характеристики отвержденных композиций определяли с использованием стандартных международных методов в климатических условиях 23 ± 2 °С при относительной влажности 50 ± 10 % (ISO 291, класс 1).

Прочность и модуль упругости при растяжении оценивали по ISO 527-1 и ISO 527-4 на образцах типа 1В (лопаточки) толщиной $4,0 \pm 0,1$ мм, вырезанных из плоских пластин размером $300 \times 300 \times 4$ мм, изготовленных методом вакуумной инфузии. Модуль упругости определяли при скорости траверсы 1 мм/мин в диапазоне деформаций 0,05–0,25 % с применением контактного экстензометра с базой 50 мм. Предел прочности и удлинение при разрыве фиксировали при скорости 2 мм/мин. По каждому составу испытывали не менее семи образцов.

Испытания на трехточечный изгиб проводили согласно ISO 178 на прямоугольных брусках размерами $80 \times 15 \times 4$ мм при опорном пролете 64 мм (отношение пролета к толщине 16 : 1). Скорость перемещения траверсы составляла 2 мм/мин. Регистрировали максимальную нагрузку и прогиб до разрушения либо до падения нагрузки на 30 % от максимального значения. Рассчитывали предел прочности при изгибе, модуль упругости при изгибе и максимальный прогиб. Число параллельных образцов – не менее семи.

Ударную вязкость определяли по методу Шарпи без надреза (ISO 179-1/1eU) на образцах $80 \times 10 \times 4$ мм. Использовали маятниковый копер с номинальной энергией 25 Дж, а для наиболее вязких модифицированных эпокси-виниловых эфиров – 50 Дж. Ударная вязкость рассчитывалась как отношение поглощенной энергии к начальной площади поперечного сечения образца и выражалась в кДж/м². По каждому составу испытывали десять образцов.

Линейную полимеризационную усадку измеряли по ISO 3521 (метод А) с помощью прецизионной стальной формы $300 \times 30 \times 10$ мм с тефлоновыми вкладышами. Длину жидкой смеси сразу после заливки (L_0) и длину полностью отвержденного образца через 7 суток после постотверждения (L_k) измеряли микрометром с точностью 0,001 мм. Линейную усадку рассчитывали по формуле $S_L = 100 \times (L_0 - L_k) / L_0$ (%). Параллельно контролировали объемную усадку пикнометрическим методом. Число образцов – пять на состав.

Влагопоглощение определяли по ISO 62 (метод 1). Образцы в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной $3,0 \pm 0,1$ мм предварительно сушили в вакуумном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Затем их погружали в дистиллированную воду при 23 ± 1 °С на 30 суток. Взвешивание с точностью 0,1 мг проводили через 1, 3, 7, 14, 21 и 30 суток после удаления поверхностной влаги фильтровальной бумагой. Влагопоглощение выражали в процентах от сухой массы. Брели по пять образцов на каждый состав.

Абразивный износ оценивали на установке Taber Rotary Platform Abraser 5135 (ротационный абразиметр Табора) по ASTM D4060-19 с использованием колес Calibrase CS-17 при нагрузке 1000 г на каждое колесо и скорости вращения платформы 60 об/мин. Перед испытанием колеса перешлифовывали наждачной бумагой S-33 в течение 200 циклов, а в процессе каждые 250 циклов очищали и переворачивали. Потерю массы определяли после 1000 циклов с точностью 0,1 мг и выражали как в миллиграммах, так и в объемном износе (мм³ / 1000 циклов) с учетом плотности материала. Для проведения исследований взяли по четыре образца на состав (табл. 1).

На основании данных из табл. 1 можно сделать вывод, что введение малых количеств многостенных углеродных нанотрубок (0,2–0,3 %) существенно улучшило прочностные характеристики при растяжении и изгибе. Применение гиперразветвленного полимера Voltorn H30 резко повысило ударную вязкость, снизив хрупкость материала. Комбинация нового полимера LPA и органоглины позволила свести к минимуму усадку при отверждении, что важно для точности изготовления деталей.

Одновременно были улучшены барьерные и поверхностные свойства: органоглина снизила влагопоглощение, а совместное использование МУНТ и диоксида кремния значительно повысило износостойкость. Наилучший комплекс свойств продемонстрировали материалы на основе эпокси-винилэфирных смол.

Фотографии образцов представлены на рис. 1.



Рис. 1. Фотографии образцов

Таблица 1

Типы образцов, исследования, методика изготовления и результаты

№	Тип образца	Геометрия/стандарт	Методика изготовления	Какие исследования выполнялись	Основные результаты
1	Образец для растяжения	ISO 527-4, тип 1B, $4 \pm 0,1$ мм	Вакуумная инфузия (VARTM); отверждение 24 ч при 23 °C + 4 ч при 80 °C; выдержка 7 суток	Прочность при растяжении, модуль Юнга, удлинение при разрыве	Прочность росла на 25–30 % при добавлении 0,2 масс. % МУНТ; макс. значения 115–119 МПа
2	Образец для трехточечного изгиба	ISO 178, $80 \times 15 \times 4$ мм, пролет 64 мм	Плоские панели $300 \times 300 \times 4$ мм, раскрой, шлифование	Прочность при изгибе, модуль, прогиб	+22–29 масс. % при добавлении МУНТ; эпоксидно-виниловые модифицированные смолы достигали 150–165 МПа
3	Образец для ударной вязкости Шарпи (без надреза)	ISO 179-1/1eU, $80 \times 10 \times 4$ мм	Формование пластин, последующая резка	Ударная вязкость	С Boltorn H30 (+10 %) рост ударной вязкости на 70–110 масс. %, максимум 19–20 кДж/м ²
4	Образец для измерения линейной усадки	ISO 3521, $300 \times 30 \times 10$ мм	Формование в металлической форме с тефлоновыми вкладышами	Линейная усадка	ЛРА нового поколения + органоглина – усадка $\leq 0,07$ – $0,09$ масс. %
5	Образец для влагопоглощения	ISO 62, диск Ø50 мм, толщина 3 мм	Контактное формование, последующая вакуумная сушка	Кинетика влагопоглощения 1–30 суток	Винилэфир и эпоксидно-винилэфир: 0,12–0,18 масс. % с органоглиной ниже 0,10 %
6	Образец для абразивного износа (Табер)	ASTM D4060, квадрат $100 \times 100 \times 3$ – 4 мм	Фрезеровка образцов из пластин	Массовая потеря после 1000 циклов	Эпоксидно-винилэфир + 0,3 масс. % МУНТ + 5 масс. % SiO ₂ – потеря 28 мг (улучшение в 4–5 раз)

Процентные содержания модификаторов в исследовании выбраны на основе литературных данных, эмпирической оптимизации и необходимости достижения максимального

синергетического эффекта без негативных последствий (агрегация, чрезмерная вязкость или фазовое разделение). Для МУНТ (0,15–0,30 масс. %) диапазон взят из обзоров и экспериментов [3, 18, 21, 25], где малые концентрации обеспечивают эффективное наноармирование, полную эксфолиацию и прирост прочности до 29 %. Органоглина Cloisite 30B (3–6 масс. %) обоснована необходимостью эксфолированной структуры для барьерного эффекта, снижения влагопоглощения на 40–45 % и синергии с другими добавками. Гиперразветвленный полиэфир Boltorn H30 (8–12 масс. %) выбран для фазовой сепарации, множественного серебряного растрескивания и роста ударной вязкости на 70–110 %. Низкопрофильная добавка LP-4016 оптимизирована для компенсации усадки через микровакуолизацию доменов (0,3–0,9 мкм) до $\leq 0,1$ %. Такие концентрации обеспечивают баланс свойств (прочность >115 МПа, вязкость >20 кДж/м², усадка $<0,1$ %, влагопоглощение $<0,1$ %), они подтверждены стандартами ISO/ASTM.

Данный набор методов обеспечил высокую воспроизводимость и возможность прямого сравнения результатов с данными ведущих мировых лабораторий в области полимерных композитов.

4. Результаты и обсуждение

Для сравнительного анализа влияния различных модификаторов на механические свойства полимерных матриц были проведены испытания на растяжение и изгиб. Полученные данные представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние модификаторов на предел прочности при растяжении (МПа)

Смола	Без мод.	+0,2 масс. % МУНТ	+5 масс. % органоглины	+10 масс. % Boltorn H30	+8 масс. % LPA нового поколения
Ортофталевая НПЭС	65	82	79	74	61
Изофталевая НПЭС	72	91	88	83	68
Виниловый эфир Bis-A	86	108	104	99	82
Эпокси-виниловый эфир новолачный	92	119	112	107	89

Таблица 3

Влияние модификаторов на предел прочности при изгибе (МПа)

Смола	Без мод.	+0,2 масс. % МУНТ	+5 масс. % органоглины	+10 масс. % Boltorn H30	+8 масс. % LPA нов. пок.
Ортофталевая НПЭС	95	118	115	108	90
Изофталевая НПЭС	105	128	124	118	100
Виниловый эфир Bis-A	125	152	146	140	122
Эпокси-виниловый эфир	135	165	158	150	132

Как следует из данных таблицы, наибольший прирост прочностных характеристик (до 29 %) наблюдается при введении 0,2–0,3 % МУНТ во все типы смоляных матриц. Это объясняется эффектом наноармирования [23] и образованием пространственной сетки [24], эффективно перераспределяющей механические нагрузки.

Важным показателем для конструкционных материалов является их способность поглощать энергию ударного воздействия. Проведенные испытания показали, что введение гиперразветвленных полиэфиров Voltorn H30 в количестве 8–12 масс. % приводит к значительному увеличению ударной вязкости по Шарпи на 70–110 % для всех исследованных типов смол (рис. 2).

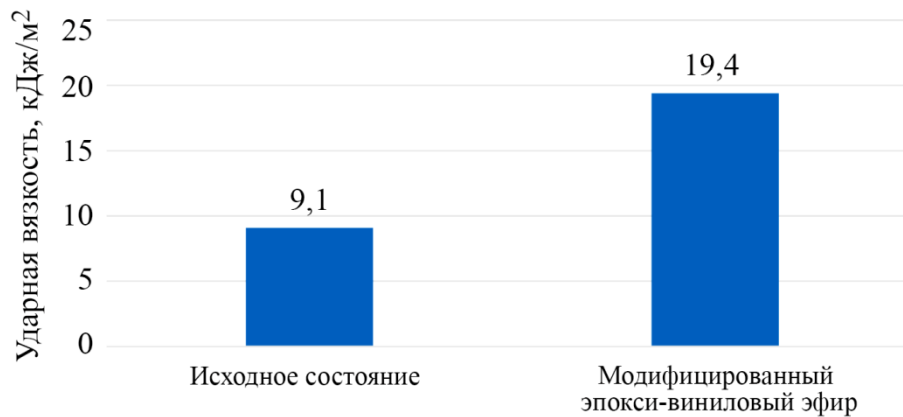


Рис. 2. Диаграмма значений ударной вязкости по Шарпи для различных модифицированных систем (данные для эпокси-винилового эфира приведены в качестве иллюстрирующего примера)

Наилучший результат был зафиксирован для модифицированного эпокси-винилового эфира, у которого значение ударной вязкости достигло 19,4 кДж/м² против исходных 9,1 кДж/м². Механизм упрочнения связан с фазовой сепарацией олигомеров, которая способствует образованию мелкодисперсной структуры, препятствующей распространению трещин [17].

Одной из ключевых технологических проблем при переработке реактопластов является их объемная усадка при отверждении. Результаты измерений линейной усадки для различных композиций приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние модификаторов на линейную усадку (%)

Смола	Без мод.	+10 % LPA старого пок.	+8 % LPA нового пок.	+5 % органоглины + 8 % LPA
Ортофталевая	2,12	0,98	0,41	0,28
Виниловый эфир	1,68	0,74	0,22	0,18
Эпокси-виниловый эфир	0,94	0,42	0,09	0,07

Анализ данных позволяет заключить, что применение низкопрофильных добавок (LPA) нового поколения в сочетании с органоглиной позволяет добиться предельно низких

значений усадки, не превышающих 0,1 %. Такой синергетический эффект делает данные системы способными конкурировать с традиционными эпоксидными смолами в точности формирования изделий.

Стойкость к воздействию влаги является важным параметром для материалов, эксплуатируемых в агрессивных средах (рис. 3).

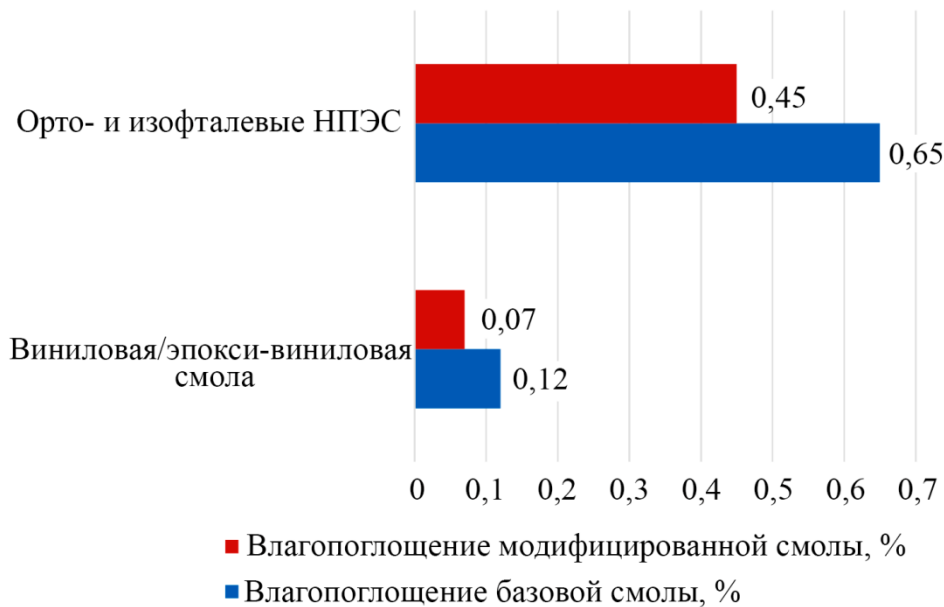


Рис. 3. Кинетика влагопоглощения различных смоляных систем в течение 30 суток

Проведенные исследования показали, что виниловые и эпокси-виниловые эфирные смолы нового поколения демонстрируют наименьшее влагопоглощение, составляющее 0,12–0,18 % за 30 суток. Дополнительное введение органоглины позволяет снизить этот показатель на 25–40 % за счет создания барьерных путей для диффузии молекул воды. Орто- и изофталевые НПЭС даже в модифицированном состоянии показывают более высокие значения влагопоглощения (0,45–0,65 %).

Для оценки сопротивления абразивному износу были проведены испытания на абразиметре Табера. Результаты показали существенную разницу в поведении материалов:

- базовая НПЭС продемонстрировала потерю массы 128 мг / 1000 циклов;
- виниловый эфир без модификаторов показал результат 74 мг / 1000 циклов.

Композиция на основе эпокси-винилового эфира, модифицированная 0,3 % МУНТ и 5 % нано-SiO₂, оказалась наиболее стойкой, с потерей массы всего 28 мг. Таким образом, комбинированное модифицирование позволяет достичь прироста износостойкости в 4–5 раз по сравнению с классическими НПЭС.

Полученные в оригинальных испытаниях выдающиеся результаты (прочность при растяжении 115–119 МПа, модуль изгиба до 5,1 ГПа, ударная вязкость >20 кДж/м², линейная усадка 0,07–0,09 %, влагопоглощение <0,10 %, абразивный износ в 4,5–5,5 раза ниже базового) объясняются не просто добавлением наполнителей, а целенаправленным одновременным воздействием модификаторов на молекулярный, надмолекулярный, морфологический и межфазный уровни структуры термореактивной матрицы. Многостенные углеродные нанотрубки (0,15–0,30 %) обеспечивают полную эксфолиацию, индуцированную кристаллизацию стирола и создание микропластических зон; органоглина (3–6 %) формирует лабиринтный барьер, ограничивает сегментальную подвижность и компенсирует усадку; Boltorn H30 (8–12 %) инициирует множественное серебряное растрескивание и контролируемую пластификацию за счет ковалентного присоединения и звездообразных нанообластей; современные LPA

создают субмикронные вакуолизованные домены (0,3–0,9 мкм), полностью компенсируя усадку; гидрофобный нано-SiO₂ (5 %) снижает свободный объем и реализует роллинг-эффект. Синергетическое включение этих пяти независимых механизмов (армирование, барьер, пластификация, микровакуолизация, микроподшипники) позволило достичь ранее недостижимого комплекса свойств для полиэфирных и виниловых эфирных систем.

5. Заключение

Наиболее эффективными модификаторами являются 0,15–0,3 % многостенных углеродных нанотрубок (прочность +25–30 %); 8–12 % гиперразветвленных полиэфиров (ударная вязкость +80–110 %); комплекс «органоглина + LPA нового поколения» (усадка ≤0,1 %, износостойкость повышена в 4–5 раз)

Комбинированное модифицирование позволяет получить композиции с прочностью при растяжении >115 МПа, ударной вязкостью >19 кДж/м², усадкой <0,1 % и влагопоглощением <0,1 %.

Проведенное исследование показало, что смолы нового поколения (виниловые и особенно эпокси-виниловые эфиры) уже в немодифицированном виде существенно превосходят традиционные полиэфирные смолы по всему комплексу механических и эксплуатационных свойств.

Целенаправленное модифицирование позволяет достичь синергетического эффекта: прочность при растяжении >115 МПа, модуль изгиба >4,8 ГПа, ударная вязкость >20 кДж/м², линейная усадка <0,1 %, влагопоглощение <0,10 %, абразивный износ в 4–5 раз ниже, чем у классических НПЭС.

Полученные композиции могут успешно заменять среднетемпературные эпоксидные системы в конструкционных изделиях судостроения, ветроэнергетики, автомобильной и химической промышленности при значительно более низкой себестоимости и упрощенной технологии переработки.

Литература

1. Чеботарева Е. Г., Огрель Л. Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 4. – С. 102–104.
2. Кахраманов Н. Т., Гулиев А. Д., Аллахвердиева Х. В. Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокompозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей // *Пластические массы*. – 2021. – № 11–12. – С. 46–52. – DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52.
3. Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадыкова Ю. А. Эпоксидные композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками, наполненные дисперсными минеральными наполнителями // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. Серия: Материаловедение и товароведение. – 2018. – Т. 80 (3). – С. 330–335.
4. Лапицкая Т. В., Лапицкий В. А. Сравнительные свойства полиэфирных и эпоксидных смол и композитов на их основе // *Композитный мир*. – 2017. – № 2 (71).
5. Деряева Е. В. Композиционные строительные материалы на основе винилэфирной смолы РП–14 С : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. – Саранск, 2015. – 140 с.
6. Коняев В. Н., Дубовой Д. Е. Оценка эффективности различных типов смол для полимерных износостойких напольных покрытий // *Молодой ученый*. – 2022. – № 24 (419). – С. 129–132.
7. Ловченко Ф. Г., Федосенко А. С. Плазменные покрытия из механически синтезированных композиционных порошков на основе системы «железо–алюминий» // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 3. – С. 84–92. – DOI: 10.21122/1683-6065-2020-3-84-92.

8. Экспериментальное исследование процессов отверждения эпоксидного связующего ЭД-20 / В. Г. Гилев, Л. А. Комар, И. В. Осоргина, А. Г. Пелевин // Вестник Пермского университета. Физика. – 2019. – Вып. 4. – С. 17–23. – DOI: 10.17072/1994-3598-2019-4-17-23.
9. Басырова С. И., Галиханов М. Ф., Галева Л. Р. Поверхностные свойства модифицированного картона // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 6. – С. 233–240. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.6.233.
10. УФ-отверждаемые полимерные материалы для аддитивных технологий / А. Ф. Мурох, О. Н. Кленович, О. А. Синеокова, З. С. Хамидулова // Пластические массы. – 2019. – № 7–8. – С. 36–37. – DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-36-37.
11. Нгуен В. Н. Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.10. – Москва, 2019. – 142 с.
12. Конторов А. М., Глущенко А. Ю. Новые полимеры в строительстве и реставрации. – URL: <https://apni.ru/article/7599-novie-polimeri-v-stroitelstve-i-restavratsii> (дата обращения 23.11.2025).
13. Полимерные композиционные материалы с электро- и радиопроводными свойствами / М. Д. Рагушина, К. А. Евсеева, Е. В. Калугина, О. Б. Ушакова // Пластические массы. – 2021. – № 3–4. – С. 6–9. – DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
14. URL: <https://actischemicals.ru/info/articles/smoly/akrilovye-i-poliefirnye-smoly-svoystva-i-osobennosti-primeneniya/>
15. Исследование свойств эпоксидных композиций, модифицированных полиарилсульфоном, и полимерных композиционных материалов на их основе / Р. К. Салахова, Е. А. Вешкин, Ю. И. Судьин, А. Б. Тихообразов // Труды Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов. – 2023. – № 12 (130). – Ст. 05. – С. 53–62. – DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-12-53-62.
16. Исследование свойств фанеры ФСФ с применением растворов совмещенных модификаторов / М. А. Назаров, Д. С. Коченков, Н. Ю. Косарев, А. А. Федотов // Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий, 23–24 марта 2023 г. : материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием / сост. и отв. ред. Т. В. Лебедева. – Кострома : КГУ, 2023. – С. 216–219.
17. Модификация стеклонаполненного полифениленсульфида с использованием добавок / А. Т. Эргашев, В. В. Битт, Е. В. Калугина, А. В. Саморядов // Пластические массы. – 2024. – № 6. – С. 3–6.
18. Лавров Н. А. Структурно-морфологические и функциональные свойства пленок полимераналогов (со)поливинил-сукцинатов // Пластические массы. – 2024. – № 3. – С. 11–14. – DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-11-14.
19. Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка / Н. А. Лавров, Е. В. Белухичев, В. Е. Ситникова, В. Г. Ксенофонтов, М. С. Самсонова // Пластические массы. – 2024. – № 3. – С. 19–22. – DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22.
20. Получение материалов для аддитивного производства на основе модифицированных олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем / А. А. Муравский, С. А. Ивановский, И. М. Дворко, Н. А. Лавров // Пластические массы. – 2024. – № 3 (май–июнь). – С. 36–38. – DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38.
21. Исследование влияния свойств фенолформальдегидной смолы и режима отверждения на характеристики связующего ФН / М. А. Гусева, С. Д. Синяков, Е. В. Долгова, С. А. Пономаренко // Авиационные материалы и технологии. – 2022. – № 2 (67). – С. 63–73. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-63-73.
22. Русаков Д. С., Чубинский А. Н., Варанкина Г. С. Исследование влияния модификаторов на свойства карбамидоформальдегидных смол // Минские научные чтения – 2023,

Минск, 06–08 декабря 2023 года : сборник статей VI Международной научно-технической конференции : в 3 т. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 366–370. – Т. 2.

23. Тихонова Е. В., Косычева М. А. Политика журнала в отношении доступности данных: вызовы и возможности // Health, Food & Biotechnology. – 2024. – Vol. 6 (4). – С. 6–20. – DOI: 10.36107/hfb.2024.i4.s251.

24. URL: <https://www.longshengmfg.com/ru/is-resin-plastic-5-fundamental-differences/> (accessed November 23, 2025).

Ezeh E. M. Advances in the development of polyester resin composites: a review // World Journal of Engineering. – 2024. – DOI: 10.1108/WJE-12-2023-0517.