

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА

На правах рукописи

ПЕТРЕНКО ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИЭФИРОВ  
2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат  
технических наук  
Клушин Виктор Александрович

## **Перечень сокращений**

5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол

$\beta$ -ГЭМАк –  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилат

БГМФ – 2,5-бисгидроксиметилфуран

ГФКК – 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой кислоты

ДМА – динамичный механический анализ

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ДФФ – 2,5-диформилфуран

ДЭГ – диэтиленгликоль

ИК – инфракрасный

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КМ – композиционные материалы

КЧ – кислотное число

МА – малеиновый ангидрид

МДИ – метилендифенилдиизоцианат

ММА – метилметакрилат

НПС – непредельные полиэфирные смолы

ПКМ – полимерные композиционные материалы

ПЭМ – полиэфирмалеинат

ПЭТ – полиэтилентерефталат

ПЭУА – полиэвир-уретанакрилат

ПЭФ – полиэтиленфураноат

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТДИ – толуилендиизоцианат

ФДКК – 2,5-фурандикарбоновая кислота

ФФКК – 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

<b>Содержание</b>	
<b>Перечень сокращений</b> .....	2
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	14
<b>2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ МАТРИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ</b>	43
<b>2.1. Получение матриц и композиционных материалов</b> .....	43
2.1.1. Методика синтеза полиэфирмалеината.....	43
2.1.2. Методика синтеза полиэфир-уретанакрилата .....	43
2.1.3. Методика создания композиционных материалов .....	44
<b>2.2. Методы исследования свойств матриц и композиционных материалов</b> .....	45
2.2.1. Определение кислотного числа.....	45
2.2.2. Определение массовой доли свободных изоцианатных групп.....	46
2.2.3. Определение вязкости .....	47
2.2.4. Определение предела прочности при разрыве и изгибе.....	47
2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия .....	51
2.2.6. Термические свойства .....	51
2.2.7. Исследование структуры методом ЯМР .....	52
2.2.8. Исследование структуры методом ИК-спектроскопии .....	52
2.2.9. Определение водопоглощения .....	53
2.2.10. Определение плотности .....	54
<b>3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ МАТРИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)</b> .....	55
<b>3.1. Полиэфирмалеинатное связующее</b> .....	55
<b>3.2. Полиэфир-уретанакрилатное связующие</b> .....	60
<b>4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИР- УРЕТАНАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЕЕ ОСНОВЕ</b> .....	83

<b>4.1. Технология синтеза полиэфир-уретанакрилата.....</b>	<b>83</b>
<b>4.2. Технология пропитки тканевого армирующего материала .....</b>	<b>87</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>89</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>92</b>
<b>Приложение 1 .....</b>	<b>129</b>
<b>Приложение 2 .....</b>	<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время современный мир стал полностью зависим от полимерных и композиционных материалов. Они глубоко вошли в нашу повседневную и профессиональную жизнь. Без них немислимы все отрасли современной промышленности, такие как машино-, судо- и авиастроение, сельское хозяйство, бытовая техника и электроника и т. д. Закономерно, что производство данных материалов занимает огромную долю промышленности. По данным исследования компании NeoAnalytics, проведенного в феврале-марте 2024 года, по итогам 2023 года объём российского рынка композитных материалов составил более 110 млрд рублей, годовые темпы роста оценивались в районе 10-15 %.

В то же время, глубоко проникнув во все сферы нашей жизни, полимерные и композиционные материалы оказывают большое негативное воздействие на природу и создают немало экологических проблем. Проявляется это в том, что природа обильно загрязняется как отходами на стадии производства полимерных соединений, так и при их дальнейшей переработке и утилизации. Полимеры имеют длительное время распада и содержат в своем составе некоторые токсичные вещества, выделяющиеся в окружающую среду при деструкции. Для производства полимеров используются природные ископаемые, такие как нефть, газ и уголь, являющиеся основным источником углеродосодержащего сырья. Эти источники являются не только невозобновляемыми, но их использование для производства полимеров способствует ускоренному накоплению диоксида углерода в атмосфере.

Исходя из вышесказанного, уже сейчас стоит задуматься о поиске возобновляемых источников углеродного сырья и производстве на их основе более экологичных полимеров и композиционных материалов. Одним из путей решения сложившейся проблемы может стать использование растительной биомассы, поскольку она является основным источником возобновляемого углерода, а также натуральных волокон, применяемых в

качестве армирующих наполнителей полимерных композиционных материалов (ПКМ). Полученные на основе натуральных компонентов ПКМ называются биопластиками. Армированные натуральными волокнами биопластики давно уже имеют свою нишу в различных отраслях промышленности, например, в автомобильной: во внутренней отделке машин, различных панелях, сидениях, бамперах и т. д. Однако, при производстве подобных материалов все так же используются связующие на основе соединений, полученных в результате переработки нефтяного сырья. Поэтому, исследования, направленные на получение связующих на основе возобновляемого углеродного сырья, прежде всего, растительной биомассы, имеют высокую актуальность и способствуют продвижению концепции замкнутого углеродного цикла.

**Степень разработанности темы исследования.** С конца 19 века было известно о 5-гидроксиметилфурфуроле (5-ГМФ) как о промежуточном продукте, получаемом при синтезе леволиновой кислоты из природных сахаров, но способов его получения с приемлемыми выходами в то время разработано не было. В начале нашего столетия 5-ГМФ стал активно исследоваться как возможная альтернатива ископаемому сырью для получения различных химических веществ (A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, Y. Su, H.M. Brown, X. Huang, X. Zhou). В России исследования по получению, модификации и применению 5-ГМФ связаны с именами академика В.П. Ананикова, профессоров О.А. Кравченко, В.М. Чернышева, Н.В. Смирновой, В.Е. Тарабанько и др. Одним из продуктов переработки 5-ГМФ является 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК). Научное сообщество увидело в ней природную замену терефталевой кислоты (S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, E. Gubbels, L. Jasinska, C.E. Koning, A.F. Sousa, C. Vilela, A.C. Fonseca, M. Matos, J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie). ФДКК в основном использовали для получения предельных полиэфиров, таких как полиэтиленфураноат (ПЭФ) в качестве альтернативы полиэтилентерефталату (ПЭТ). Малоизученным остается вопрос использования ФДКК для получения

новых связующих, в частности, непредельных полиэфирных смол, для композиционных материалов, а также изучение свойств ПКМ на основе этих связующих, что и стало объектом исследования в данной работе.

**Целью работы** является разработка научно-технологических основ получения непредельных полиэфирных смол с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовление волокнистых композиционных материалов конструкционного назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование процесса полиэтерификации 2,5-фурандикарбоновой кислоты при синтезе непредельных полиэфирных смол, таких как полиэфирмалеинат и полиэфир-уретанакрилат и определение оптимальных технологических параметров, для получения материалов с высокими физико-механическими свойствами;
- Исследование химической структуры полученных связующих и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфир-уретанакрилата методами ЯМР и ИК-спектроскопии;
- Изготовление композиционных материалов на основе синтезированных полиэфирмалеинатов и полиэфир-уретанакрилатов, армированных непрерывным волокнистым наполнителем;
- Выявление зависимости физико-механических свойств полученных композиционных материалов от типа армирующих волокон и природы связующего;
- Разработка принципиальной технологической схемы получения полиэфир-уретанакрилатного связующего на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
- Разработка принципиальной технологической схемы пропитки тканевого армирующего материала полиэфир-уретанакрилатным связующим.

### **Научная новизна работы**

1. Предложен новый подход и разработаны научно-обоснованные технологические решения синтеза непредельных полиэфиров, таких как

полиэфирмалеинат и полиэфир-уретанакрилат, а именно, впервые для этой цели была использована 2,5-фурандикарбоновая кислота, полученная из возобновляемого растительного сырья, что способствует продвижению концепции экономики замкнутого цикла;

2. Установлены химические структуры полиэфир-уретанакрилата и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях его синтеза, на основании чего предложена последовательность химических процессов формирования полимерной цепи, что позволяет варьировать свойства связующего;

3. Выявлены зависимости физико-механических свойств композиционных материалов на основе полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата от типа армирующих волокон: добавление к стекло- и углеволокну хлопковой ткани, обладающей повышенной адгезией к связующему, увеличивает прочность при разрыве композиционных материалов, полученных с применением полиэфир-уретанакрилата, на 11 % и 53 % соответственно;

4. Установлено, что полимерные композиционные материалы на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата, армированные натуральными, синтетическими и минеральными наполнителями превосходят в 1,3-2,8 раз по прочности при разрыве и в 2,2-5,1 раза по прочности при изгибе аналогичные характеристики материалов, изготовленных с применением неопределенных полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида, что является следствием повышения прочности матрицы за счет наличия уретановых связей, а также повышенной адгезии наполнителя к разработанному связующему.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Ценность научных работ состоит в выявлении принципиальной возможности синтеза и разработке научных и технологических основ получения новых связующих на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты с варьируемыми свойствами, такими как вязкость и прочность при разрыве и

изгибе, что позволяет создавать на их основе композиты с высокими эксплуатационными характеристиками и решать очень важную проблему получения экологичных материалов с использованием возобновляемого сырья, что способствует продвижению концепции экономики замкнутого цикла.

Установленные оптимальные параметры и разработанные технологические рекомендации получения полиэфир-уретанакрилатного связующего, а также выявленные закономерности влияния типа наполнителя на эксплуатационные характеристики материала и предложенный способ комбинирования разных наполнителей могут послужить основой для последующего применения в промышленных масштабах и оптимизации процессов производства материалов с заданными свойствами.

Разработанные технологические рекомендации по получению полиэфир-уретанакрилата на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты внедрены в производственном процессе ООО «ХимИнжиниринг» в качестве связующего для изготовления компаундов для укладки наливных покрытий для пола.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Для диссертационного исследования методологической основой послужили современные теоретические представления о непредельных полиэфирных смолах и композиционных материалах на их основе, экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей, такие как исследования реологических и физико-механических свойств непредельных полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе. В соответствии с поставленной целью и задачами данной диссертационной работы структуру и физико-механические свойства непредельных полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе исследовали с помощью следующих методов, таких как ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ,

сканирующая электронная микроскопия, изучение водопоглощения и прочностных характеристик при разрыве и изгибе.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Результаты исследования процесса полиэтерификации 2,5-фурандикарбоновой кислоты и оптимального соотношения исходных компонентов, с получением материалов с необходимыми физико-механическими свойствами;
- Результаты определения химической структуры полученных связующих и промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях синтеза;
- Результаты исследования влияния типа наполнителя и связующего на физико-механические свойства композиционных материалов на основе неперелых полиэфинов 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
- Разработанные технологические основы и принципиальная схема синтеза ПЭУА на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты.
- Разработанные технологические рекомендации и принципиальная схема пропитки тканевого армирующего материала неперелым полиэфирным связующим, синтезированным на основе возобновляемого сырья.

**Степень достоверности полученных результатов** Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы базируется на большом объеме экспериментальных исследований, согласованности с основными научными положениями, разработанными ведущими учеными в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений, в частности, полиэфирных смол, и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности, а также широким обсуждением результатов исследований на научных конференциях различного уровня. При проведении исследований использовались современные физико-химические методы с применением сертифицированного оборудования, в том числе оборудования

ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ), НИИ «Нанотехнологии и новые материалы».

**Личный вклад соискателя.** Лично автором работы проведены: анализ научной литературы по теме исследований, разработка и реализация методик синтеза непердельных полиэфирных смол с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты, получение на их основе композиционных материалов, исследование физико-механических свойств разработанных непердельных полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе, интерпретация полученных результатов, подготовка материалов к опубликованию. Постановка целей и задач исследования, анализ полученных результатов, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

Лично соискателем получены следующие научные результаты:

1. Предложен новый подход получения непердельных полиэфиров с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
2. Исследована химическая структура полученных связующих и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфируретан-акрилата методами ЯМР и ИК-спектроскопии;
3. Изготовлены композиционные материалы на основе синтезированных полиэфирмалеинатов и полиэфир-уретанакрилатов, армированных непрерывным волокном наполнителем;
4. Исследованы физико-механические свойства полученных композиционных материалов (прочность при разрыве и изгибе, плотность, водопоглощение, термические свойства);
5. Разработаны технологические рекомендации и принципиальная схема синтеза ПЭУА на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты и пропитки тканевого армирующего материала полученным связующим.

#### **Плановый характер работы**

Диссертация выполнялась в соответствии с научным направлением университета «Теоретические основы ресурсосберегающих химических

технологий, создания перспективных материалов, способов преобразования энергии и защиты окружающей среды», утвержденного ученым советом ЮРГПУ (НПИ) 29 декабря 2021 г. протокол № 5, со стратегией научно-технологического развития Российской Федерации утвержденной указом Президента РФ от 28 февраля 2024 г. № 145), пункт 21 (б) «переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии способов ее передачи и хранения».

Исследования по теме диссертационной работы поддержаны Минобрнауки России в рамках государственного задания (соглашение № 075-03-2024-152/1 от 15 февраля 2024 года, шифр FENN 2024-0003).

**Публикации и апробация работы.** Результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 научных работах (общим объемом 4,06 п. л., вклад соискателя 2,32 п. л.), из них работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК – 3 и зарубежных изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 2; патент Российской Федерации – 2; материалов всероссийских и международных конференций – 13.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, Россия, 2021), XVIII-XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, Россия, 2022-2025 г.).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы по данной теме, содержащий 225 наименования литературных источников. Общий объем работы составляет 130 страниц машинописного текста, включая 39 рисунка, 17 таблиц и 2 приложения.

## **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в получении научных и практических результатов и подготовке диссертационной работы научному руководителю к.т.н., Клушину В. А. и д.т.н., доценту Кашпаровой В. П., за помощь в организации и проведении экспериментальных исследований – коллективу НИЛ «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами» и ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Полимерные композиционные материалы

Композиционные материалы (КМ) вносят неоценимый вклад в развитие человеческой цивилизации от древних времен до сегодняшнего дня. Композиционные материалы состоят из двух или более материалов, причем конечный продукт обладает свойствами, превосходящими свойства каждого из составляющих материалов [1–6]. Таким образом, КМ представляет собой гетерогенную систему, состоящую из одной или нескольких дисперсных фаз, распределенных в непрерывной фазе. В случае наличия нескольких разнородных фаз КМ называют гибридным [7–9]. Непрерывная фаза в композиционном материале выполняет функцию матрицы, тогда как прерывистая фаза выступает в роли армирующего элемента [10–12]. Таким образом, КМ представляют собой системы, в которых компоненты взаимодействуют, усиливая друг друга благодаря различиям в физических и механических свойствах [4, 13–15]. Армирующие материалы отвечают за физико-механические характеристики, в то время как матрица обеспечивает связь между армирующими элементами и равномерное распределение нагрузки. Такие материалы зачастую неоднородны и анизотропны [16–18]. Композиционные материалы представляют собой сложную систему, состоящую из множества взаимосвязанных компонентов, включающую химический состав и физико-механические свойства компонентов, микро- и макроструктуру, распределение и ориентацию армирующих элементов, а также механизмы взаимодействия между матрицей и наполнителем. Эти параметры в совокупности определяют эксплуатационные характеристики конечного изделия [19–27].

В последние несколько десятилетий полимеры стали заменять многие металлические и керамические материалы в различных областях применения благодаря простоте их обработки, коррозионной стойкости, лёгкости и экономичности. Однако неармированные полимеры обладают

недостаточными механическими свойствами, что ограничивает их применение в критически важных областях промышленности.

Полимерные композиционные материалы обладают рядом технологических преимуществ, включая возможность производства изделий сложной геометрии с низкой плотностью. Это способствует снижению массы конечного продукта, что особенно актуально для авиационной и автомобильной промышленности, где уменьшение веса конструкции приводит к снижению расхода топлива. В спортивных дисциплинах использование таких материалов позволяет увеличить скорость, а в ракетной технике – повысить дальность полета и полезную нагрузку при транспортировке [28–31]. Поэтому ПКМ широко применяются в различных отраслях промышленности и сферах деятельности, включая автомобилестроение, авиационную и судостроительную индустрии, производство легких конструкций, гражданское строительство, спортивные сооружения, биомедицинскую отрасль, упаковочную промышленность, изготовление термомеханических компонентов, а также в железнодорожной и военно-космической сферах [32–34].

К наиболее широко применяемым полимерным матрицам в ПКМ относят эпоксидные, фенольные, полиэфирные и винилэфирные полимеры, в то время как в качестве армирующих компонентов используют стекло- и углеволокно, арамиды и натуральные волокна [35]. ПКМ с использованием стекловолокна и непределенных полиэфирных, фенольных или эпоксидных смол составляют более 95 % общего объема производства и востребованы в таких отраслях, как транспортная промышленность (автомобильная, авиационная, железнодорожная, судостроительная) и электротехническое строительство. В качестве армирующих волокон для композиционных материалов также используются углеродные, арамидные, базальтовые и натуральные волокна.

ПКМ, армированные натуральными волокнами, демонстрируют более высокие показатели экологичности и устойчивости по сравнению с

композиционными материалами, в которых используются синтетические волокна. Благодаря комплексу улучшенных свойств и характеристик, ПКМ с натуральными волокнами представляют собой оптимальное решение для применения в автомобильной промышленности. Не высокие прочностные характеристики ПКМ с натуральными волокнами могут быть компенсированы путём комбинирования натуральных и синтетических волокон в структуре материала [36].

## **1.2. Армирующие волокна**

Армирование – это процесс создания пространственной структуры, которая придает материалу или конструкции механические свойства, такие как прочность при разрыве и жесткость. Армирующие элементы имеют волокнистую природу, которая может быть органической или неорганической. Они преобразуются из удлиненных частиц в непрерывные волокна, что обеспечивает их эффективное распределение в объеме материала и повышает его механические характеристики [7, 37].

### **1.2.1. Синтетические и минеральные волокна**

**Стекловолокно** является наиболее широко применяемым армирующим компонентом в современных композиционных материалах, используемых в различных отраслях промышленности [38–42]. Популярность стеклянных волокон обусловлена их экономической доступностью и сочетанием эксплуатационных характеристик. При низкой плотности они демонстрируют высокую механическую прочность, устойчивость к термическим и химическим воздействиям, а также высокие диэлектрические свойства.

В статье [43] для ПКМ, армированных стекловолокном, были измерены прочность при разрыве, прочность при изгибе и ударная вязкость по Изоду, которые сравнивались с показателями полиэфирной смолы без армирования.

Таблица 1.1. Механические свойства полиэфирной смолы и стеклопластика на ее основе [43]

Испытание	Результат	
	Полиэфирная смола	Стеклопластик
Прочность при разрыве, МПа	52,6±6.2	87,3±4,9
Модуль Юнга, МПа	2639±540	5526±174
Прочность при изгибе, МПа	62,9±10.5	155±20
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	5,82±2.02	207,46±15,37

**Базальтовые волокна** представляют собой перспективную современную альтернативу стеклянным волокнам, активно исследуемую и внедряемую в различных отраслях промышленности [44–48]. Базальтовые волокна обладают более высокой химической стойкостью по сравнению с волокнами из Е-стекла.

Таблица 1.2. Термические свойства базальтовых волокон в сравнении со стекловолокном [49]

Тепловые свойства	Базальтовое волокно	Стекловолокно
Максимальная рабочая температура, К	1255	923
Устойчивая рабочая температура, К	1093	753
Минимальная рабочая температура, К	15	210
Теплопроводность, Вт/м·К	0,031–0,038	0,034–0,04
Температура плавления, К	1720	1390
Коэффициент теплового расширения, 1/К	$8,0 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$

В отличие от стеклянных волокон, для достижения необходимых характеристик при производстве базальтовых волокон не требуется введение специальных добавок, влияющих на их свойства при переработке. Ресурсы базальтовой породы, являющейся основным сырьем для производства волокон, практически не ограничены. Базальтовые волокна могут эффективно заменять стеклянные и асбестовые волокна.

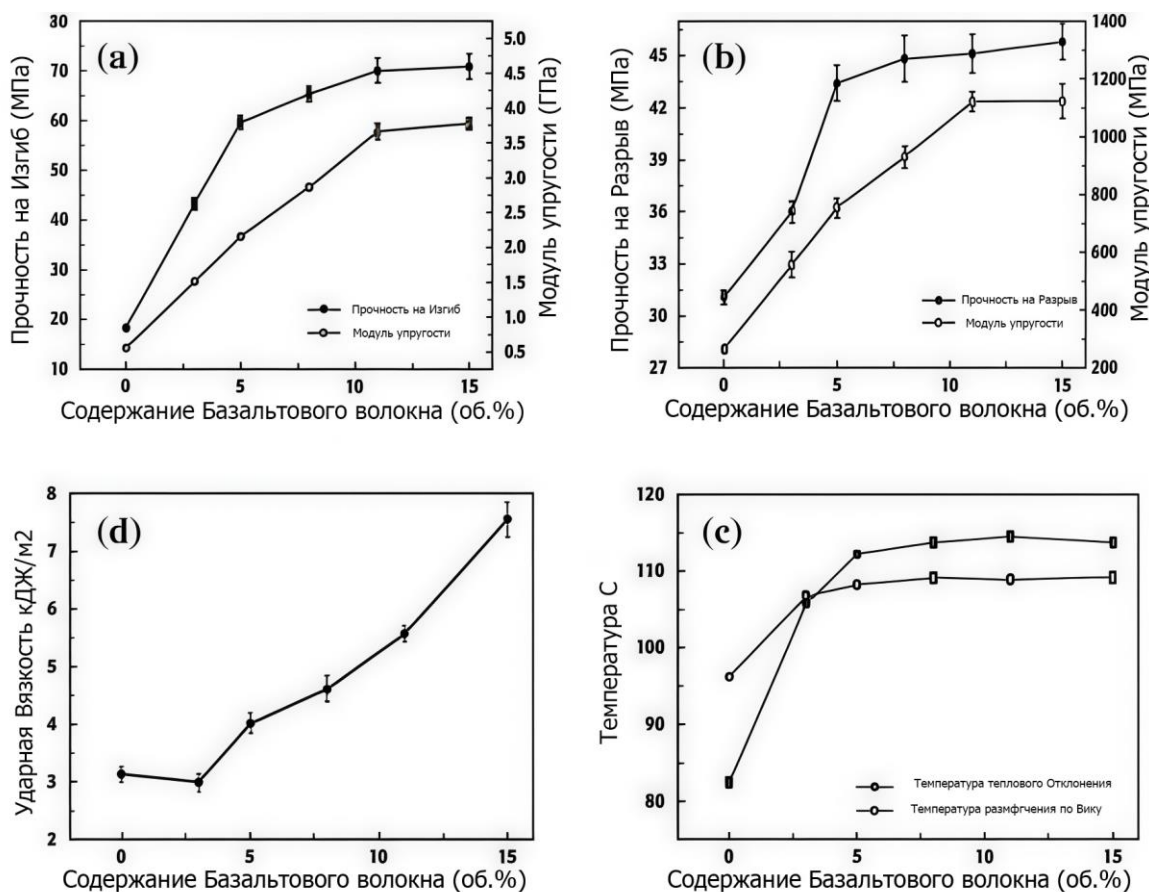


Рисунок 1.1. Прочность при изгибе (а), прочность при разрыве (б), тепловое отклонение (с) и ударопрочность (д) композиционного материала, армированного базальтовым волокном [50]

**Углеродные волокна** находят широкое применение в производстве композиционных материалов, что обусловлено их высокими эксплуатационными характеристиками. Эти материалы востребованы в таких высокотехнологичных отраслях, как автомобилестроение, авиационная промышленность и космическое строительство [15, 51–53]. Углеродные

волокна характеризуются высокой механической и термической стабильностью, обладают исключительной прочностью при разрыве и сжатии, а также высокой жесткостью.

Таблица 1.3. Свойства углеродных волокон при растяжении в осевом направлении [54].

Прекурсор	Прочность при разрыве, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Относительное удлинение, %
Полиакрилонитрил	2,5-7	250-400	0,6-2,5
Мезофазный пек	1,5-3,5	200-800	0,3-0,9
Вискоза	≈1	≈50	≈2,5

**Арамидные волокна**, известные под торговой маркой кевлар, используются в производстве высокопрочных и высокомодульных КМ [55, 56]. Эти волокна характеризуются уникальным набором свойств: высоким пределом прочности при растяжении и модулем упругости, термостабильностью, обеспечивающей возможность эксплуатации изделий в широком диапазоне температур, высокой ударопрочностью, низкой плотностью и увеличенным сроком службы [7, 57, 58].

Таблица 1.4. Свойства арамидных волокон [59]

Наименование	Модуль Юнга, ГПа	Прочность при разрыве, ГПа	Относительное удлинение, %
Nomex	17	0,5	22
Fiber B	128	-	5
Kevlar 29	70	2,9	4
Kevlar 49	135	2,9	2,8
Kevlar 100	60	-	3,9
Kevlar 119	55	3,1	4,4
Kevlar 129	99	3,4	3,3
Kevlar 149	143	2,3	1,5
Twaron	79	3	3,3
Twaron HM	123	-	2
Technora	70	3,3	4,3
Trevar V106	77	-	3,7
Ekonol	136	3,8	2,6
Vectran	91	3,8	-
Armos	140-145	4,5	3

Арамидные волокна характеризуются низкой плотностью, что обеспечивает им высокие показатели удельной прочности по сравнению с любыми известными армирующими волокнами и металлическими сплавами. Однако по удельному модулю упругости они уступают углеродным и борным волокнам.

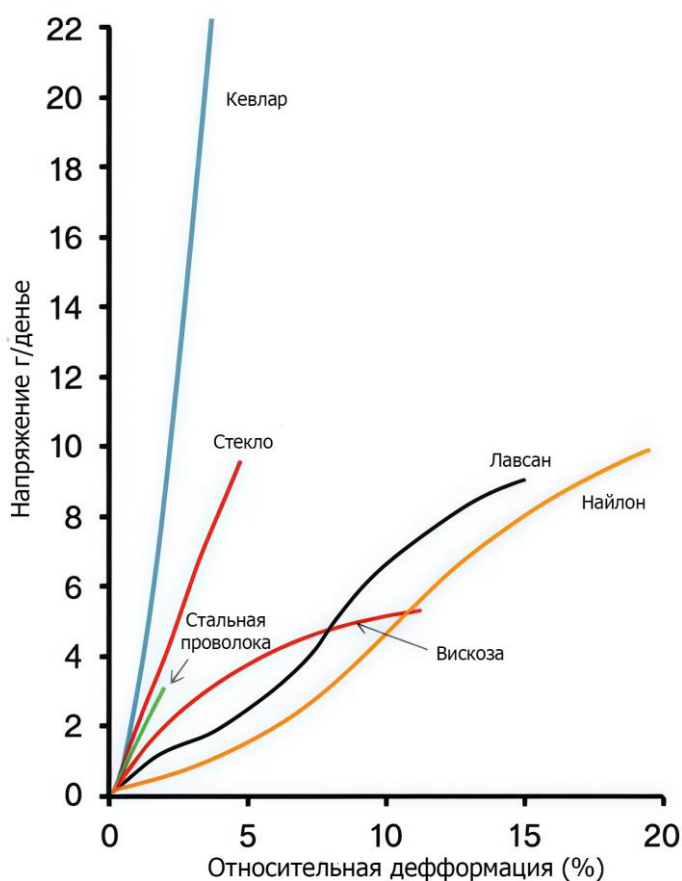


Рисунок 1.2. Зависимость напряжения от деформации кевлара в сравнении с другими волокнами [59]

### 1.2.2. Натуральные волокна

В последние годы наблюдается тенденция к увеличению интереса к армированию полимерных материалов волокнами растительного происхождения. Применение композиционных материалов, армированных натуральными волокнами, расширяется в различных областях, включая конструкционные и неконструкционные изделия, автомобилестроение, судостроение, ветроэнергетику, аэрокосмическую промышленность, а также

биомедицинские устройства [60–66]. Растительные волокна характеризуются наименьшими значениями прочностных характеристик среди всех армирующих волокнистых материалов. Однако они представляют значительный интерес с экономической точки зрения, поскольку обладают постоянно возобновляемой сырьевой базой и низкой себестоимостью по сравнению с альтернативными волокнами. Композиционные материалы на основе натуральных волокон отличаются меньшей плотностью, неабразивностью, меньшей степенью загрязнения, более низкой стоимостью, высокой ударной вязкостью, высокой демпфирующей способностью, широкой доступностью и пригодностью для вторичной переработки [67–72]. Пористая структура растительных волокон способствует их эффективной пропитке полимерной матрицей, обеспечивая высокую прочность на границе раздела фаз "полимер-волокно".

Биокомпозиционные материалы, включающие полимерную матрицу и наполнитель, созданный на основе сырья растительного происхождения, отличаются низкой стоимостью, экологичностью, малой плотностью и хорошими удельными прочностными характеристиками [73]. Однако использование таких материалов, как правило, ограничивается сферой производства декоративных изделий и изготовления конструкций с низкой нагрузкой для внутреннего применения. Это обусловлено проблемами, связанными с их долговечностью, влагопоглощением и недостаточными механическими характеристиками [74, 75].

### 1.2.3. Гибридизация натуральных и синтетических волокон

Перспективы использования биокомпозиционных материалов значительно возрастают за счет создания гибридных композиционных материалов путем введения в полимерную матрицу двух или более типов армирующих волокон [74, 76].

В работе [77] авторами было описано существенное уменьшение стоимости (до 20 %) и массы (до 23 %) гибридных композиционных

материалов на основе стекловолокна и природных волокон (кенаф, конопля и лен). При этом удалось сохранить достаточный уровень механической прочности, позволяющий использовать данные композиционные материалы для производства изогнутых труб.

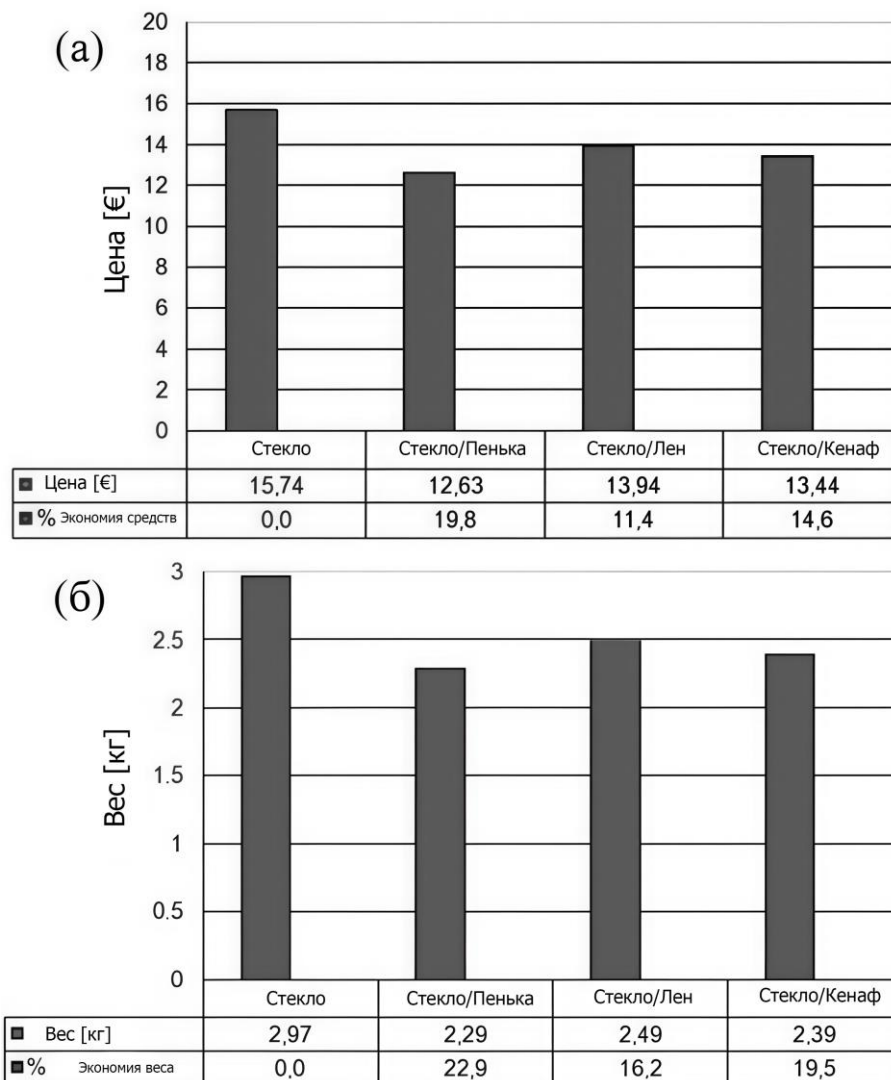


Рисунок 1.3. Сравнение стоимости (а) и веса (б) композиционных материалов [77]

В исследовании [78] было изучено влияние содержания стекловолокна в композиционном материале с конопляным волокном. Было установлено, что прочность композиционного материала увеличивается с ростом содержания стекловолокна и достигает максимума при содержании стекловолокна 15 %. Авторами был сделан вывод о том, что гибридные композиционные материалы из конопли, стекловолокна и полипропилена,

полученные методом литья под давлением, обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками и могут найти применение в технических областях, например для изготовления деталей салона автомобиля.

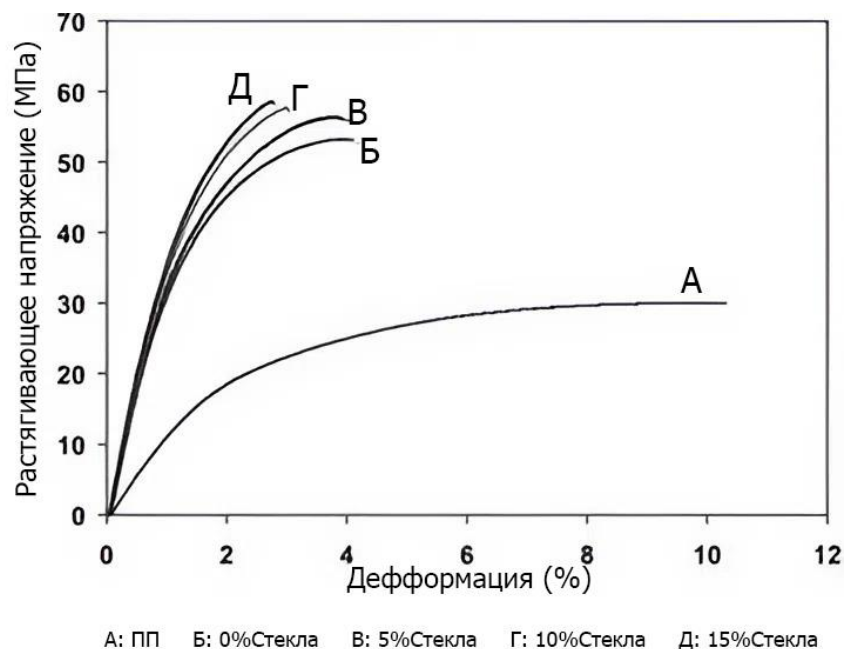


Рисунок 1.4. Кривые растяжения для композиционных материалов из полипропилена, конопля/полипропилена и конопля/стекла/полипропилена [78]

### 1.3. Полимерные матрицы

Полимерная матрица может быть классифицирована как терморезистивная, термопластичная или эластомерная. Ее функции включают объединение армирующих волокон, равномерное распределение связующих компонентов, обеспечение химической устойчивости структуры и придание целевой формы конечному изделию [8, 52, 53, 79–82]. Выбор матрицы композиционного материала определяется его функциональным назначением.

Эластомеры, подобно резинам, характеризуются высокой эластичностью. В состоянии покоя они представляют собой макромолекулярные структуры, состоящие из длинных полимерных цепей,

которые находятся в свернутом состоянии. При механическом воздействии молекулы могут перемещаться относительно друг друга, вызывая деформацию материала. Для улучшения эластичности эластомеров применяется процесс вулканизации, представляющий собой химическую модификацию, в результате которой формируется трехмерная сетчатая структура с сохранением гибкости макромолекулярных цепей. В процессе вулканизации в состав эластомера вводятся такие компоненты, как сера, углерод, а также различные добавки и сшивающие агенты [9, 83, 84]. Многообразие рецептур позволяет синтезировать каучуки, адаптированные под конкретные технические задачи. Эластомеры находят применение в производстве подушек, изоляционных материалов, подошв обуви и шин. Бутадиен-стирольный каучук является типичным представителем эластомеров, получаемых методом сополимеризации стирола и бутадиена [85, 86].

Термопластичные матрицы представляют собой обширный класс полимерных материалов, способные переходить в вязко-текучее состояние при нагревании. В процессе производства они подвергаются нагреву, последующему формованию методами литья под давлением, экструзии или термоформования и охлаждению, что обеспечивает сохранение заданной формы готового изделия. Данный процесс является обратимым, что позволяет многократно использовать полимерные материалы. Современные термопласты обладают широким спектром свойств, включая гибкость, жесткость и прозрачность. Они характеризуются высокой химической стойкостью, в частности, к окислению и коррозии, а также отличными теплоизоляционными и электроизоляционными характеристиками. Благодаря своим физико-механическим свойствам, таким как низкая плотность, высокая прочность и устойчивость к воздействию внешних факторов, термопласты находят широкое применение в различных отраслях промышленности. К термопластичным матрицам относят: полиэтилен низкой и высокой плотности, полипропилен, поливинилхлорид, полиакрилаты и полистирол

[2, 81, 87–90]; поликарбонат [14, 91, 92]; полиамиды [57, 93, 94]; полиэфирсульфон [95, 96]; полиэфирэфиркетон [80, 97–100]; полиэфиркетонкетон [99, 100]; полиэфиримид [101, 102].

Термореактивные полимерные матрицы представляют собой жидкие материалы, способные переходить в твердое состояние под воздействием отвердителей, внешнего теплового источника или ультрафиолетового излучения. В процессе отверждения происходит химическая реакция полимеризации, сопровождающаяся образованием пространственной структуры за счет межмолекулярной сшивки. Этот процесс является необратимым, в результате чего образуется неплавкий и нерастворимый в большинстве органических растворителей материал. Термореактивные полимеры обладают более высокой жесткостью по сравнению с термопластами, демонстрируют улучшенную устойчивость к ползучести и находят применение в производстве крупногабаритных изделий из композиционных материалов на основе волокон и тканей [72, 80, 103–105]. Наиболее распространёнными термореактивными полимерными матрицами являются: эпоксидные смолы [19, 82, 106–109]; фенолформальдегидные смолы [110–113]; полиуретаны [114–118]; полиэфирные смолы [119–121].

#### **1.4. Полиэфирные смолы**

Сложные полиэфиры представляют собой класс полимеров с широким спектром применения. Они находят широкое использование в промышленности в качестве волокон, пластмасс, композиционных материалов, а также для формирования покрытий [122, 123]. Гетероцепные макромолекулы, содержащие карбоксилатные сложноэфирные группы, известны как сложные полиэфиры. Они привлекли значительное внимание после исследований *Карозерса*, изучавшего различные процессы полимеризации [124]. В рамках исследования им были синтезированы сополимеры на основе А-В  $\omega$ -гидроксикислот, а также проведены реакции полимеризации некоторых лактонов и этерификации линейных диолов А-А с

концевыми алифатическими дикарбоновыми кислотами В-В. Полученные материалы характеризовались низкой молекулярной массой (8000-10000 г/моль), имели кристаллическую структуру и могли быть переработаны в волокна из расплава.

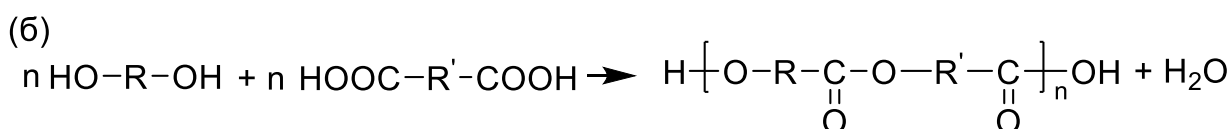
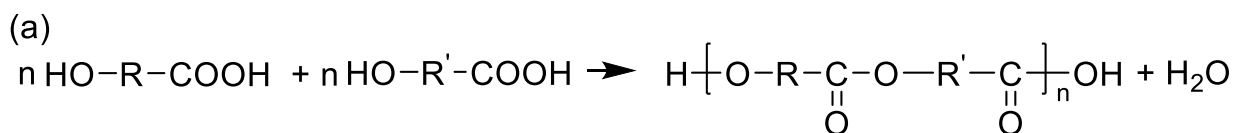


Рисунок 1.5. Схемы самоконденсации ω-гидроксикислоты (а) и конденсации многоосновной кислоты с полигидроксильным соединением (б) [125]

*Карозерс* исследовал алифатические полиэфиры с прямой цепью, характеризующиеся растворимостью в органических растворителях, низкой температурой плавления и низкой устойчивостью к гидролизу. Дальнейшее развитие этих концепций привело к синтезу нейлона-6,6 в 1935 году, а также к разработке полиэтилентерефталата (ПЭТ) *Уинфилдом* и *Диксоном* в 1941 году [126]. Для достижения температуры плавления выше 250 °С потребовалось внедрение частично ароматической органической структуры. В настоящее время в промышленной практике широко применяются полиэфирные структуры, характеризующиеся разнообразным комплексом физико-химических свойств и областей применения.

Непредельные полиэфирные смолы (НПС) представляют собой продукты конденсации непредельных кислот, их ангидридов и диолов. В процессе отверждения, инициируемом пероксидными системами, происходит радикальная полимеризация, при которой непредельные связи полимерных цепей взаимодействуют с реактивными мономерами, приводя к образованию трехмерной пространственной структуры [125, 127–129].

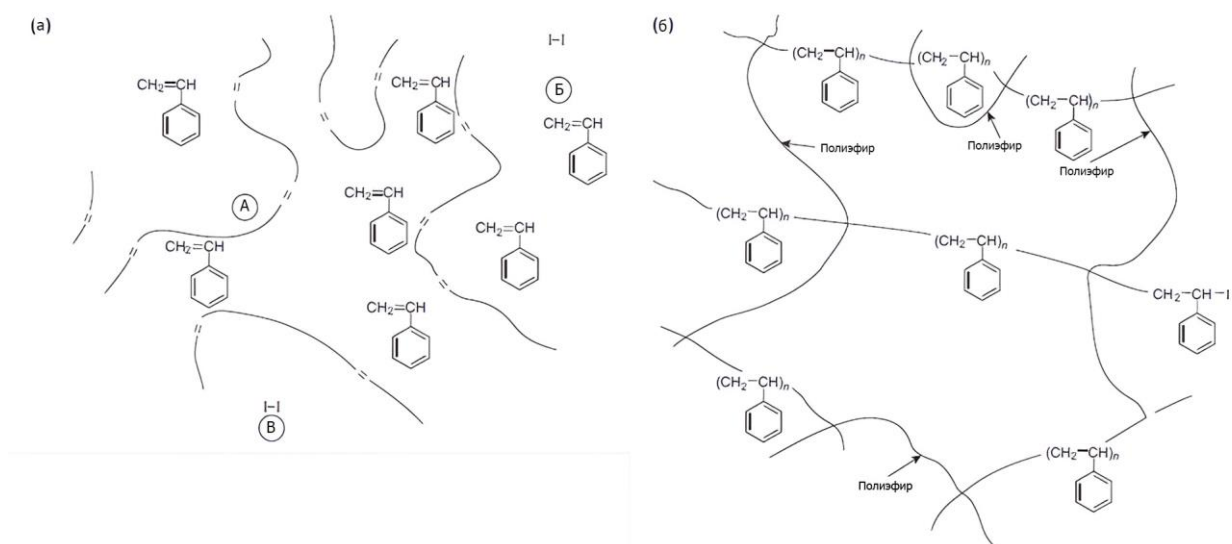


Рисунок 1.6. Схемы структуры неотверждённой неопределённой полиэфирной смолы (а), содержащей неопределённый полиэфирный олигомер (А) реакционноспособный разбавитель - стирол (В) и фрагмент «катализатора» - инициатора «I» (С), структура отверждённой смолы (б), иллюстрирующая «простую» модель сетки  $n = 2-3$  [125]

В 1929 году *Арвином* и *Карозерсом* были синтезированы неопределённые полиэфирные смолы на основе малеиновой кислоты и этиленгликоля [130]. В 1937 году были опубликованы исследования, посвященные полимеризуемым композициям, содержащим малеиновый ангидрид [131–133]. В 1940 году было установлено, что малеиновые полиэфирные смолы способны к сополимеризации с мономером стиролом. В 1947 году было продемонстрировано, что фталевый ангидрид и малеиновый ангидрид при взаимодействии с гликолем образуют некристаллизуемый неопределённый полиэфир, обладающий повышенной совместимостью со стиролом [134, 135].

К 1946 году в США стали коммерчески доступны неопределённые полиэфирные смолы на основе диэтиленгликольмалеата и стирола. В Великобритании для производства первых композиционных материалов из стекловолокна применяли смесь метакриловой кислоты, фталевого ангидрида, этиленгликоля и *n*-бутилметакрилата [136].

Комбинация полиэфирных смол со стекловолокном привела к созданию первых стекловолоконных композиционных материалов и технологии контактного формования ламинатов без применения давления. Однако эти материалы имели два существенных недостатка: высокую температуру отверждения (не менее 100 °С) и ингибирование процесса отверждения на поверхности при контакте с воздухом, что вызывало её "липкость". Внедрение холодного отверждения при комнатной температуре стало возможным благодаря открытию способности вторичных аминов, таких как диметиламин, ускорять реакцию отверждения пероксидом бензоила [137]. Вторая проблема была устранена путем добавления небольшого количества парафина, который создает барьер для кислорода на формообразующих поверхностях [138]. Несмотря на продолжающееся использование данной системы в настоящее время, продолжают поиски альтернативных технологических решений.

В период с конца 1950-х по начало 1960-х годов были синтезированы винилэфирные смолы с целью улучшения эксплуатационных характеристик эпоксидных смол при сохранении их технологических свойств. Эти материалы были получены путем взаимодействия бифункциональных эпоксидов, таких как глицидилакрилат и глицидилметакрилат, с бисфенолом А, а также посредством модификации эпоксидных смол непредельными монокарбоновыми кислотами [139, 140].

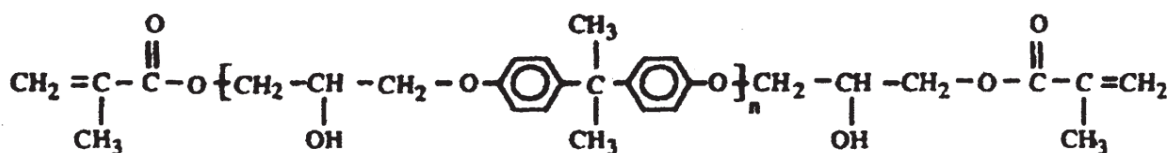


Рисунок 1.7. Структура винилэфирной смолы [141]

Винилэфирные смолы характеризуются высокой реакционной способностью и малым сроком хранения. Они объединяют в себе превосходные физические и химические свойства эпоксидных смол с характеристиками непредельных полиэфирных смол. После отверждения

винилэфирные смолы демонстрируют улучшенные физические характеристики по сравнению с традиционными полиэфирными смолами, включая повышенную коррозионную стойкость. Эти смолы находят все более широкое применение в современных промышленных отраслях, таких как производство покрытий, печатных плат, строительных материалов, автомобильных компонентов, жестких пенопластов и композиционных материалов, армированных волокном [141–145].

В 1965 году компания Ford Motor Co. Ltd. осуществила синтез непердельной полиэфирной смолы посредством реакции малеинового ангидрида и фталевого ангидрида с пропиленгликолем [146]. В 1980 году *Коррадо* и его коллеги осуществили синтез непердельных полиэфирных смол с низкой вязкостью посредством реакции малеинового ангидрида, фталевого ангидрида и дипропиленгликоля при температуре 200 °С [147]. В 1981 году *Оксенбейн* и *Олливер* разработали метод синтеза непердельной полиэфирной смолы с повышенной стабильностью при хранении. Процесс включал реакцию малеинового ангидрида с пропиленгликолем и дипропиленгликолем при температуре 185 °С в инертной атмосфере [148]. Неperдельные полиэфирные смолы общего назначения были синтезированы с применением малеинового ангидрида (МА), фталевого ангидрида (ФА) и пропиленгликоля (ПГ) в мольном соотношении ФА к МА от 1:2 до 2:1 [149, 150].

Неperдельные полиэфирные смолы обладают широким спектром применения благодаря уникальным физико-химическим характеристикам, включающим высокую механическую прочность, диэлектрические свойства, химическую стойкость, высокую пластичность, технологичность и относительно низкую стоимость по сравнению с эпоксидными смолами. Эти свойства делают их одной из наиболее значимых терморепактивных полимерных систем [151–153]. Смолы подвергаются смешению с различными наполнителями, а затем отверждаются с применением свободнорадикальных инициаторов. Это позволяет создавать материалы с широким диапазоном химических и механических характеристик, которые

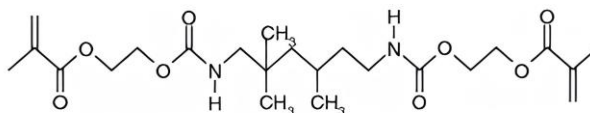
зависят от выбора дикарбоновых кислот, диолов, сшивающих агентов, инициаторов и других модифицирующих добавок [154–156].

Анализ научной литературы показал наличие разнообразных методов синтеза и модификации неперелых полиэфирных смол, направленных на улучшение их физико-механических характеристик. Основные направления включают повышение прочности и армирование, обеспечение огнестойкости, увеличение термостойкости и устойчивости к воздействию внешних факторов, снижение усадки при отверждении [155, 157–169].

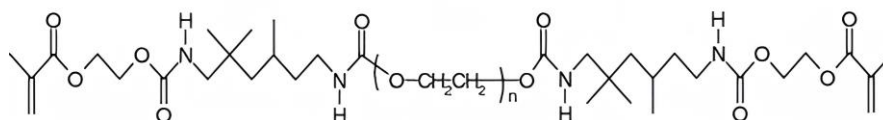
Неперелые полиэфирные смолы изготавливают из гликолей, насыщенных и неперелых кислот и их ангидридов. Малениновый ангидрид чаще используют из-за меньших затрат на удаление воды, но фумаровые смолы ценятся за термомеханические свойства. Для улучшения ударопрочности и вязкости регулируют плотность поперечных связей с помощью гликолей и соотношения кислот. В синтезе применяют ортофталевою, изофталевою и терефталевою кислоты. Ортофталевый ангидрид выгоднее из-за меньших затрат на удаление воды, а терефталевая кислота используется в специализированных случаях из-за высокой температуры синтеза. Изофталааты обладают лучшими эксплуатационными характеристиками, особенно при воздействии воды и химических веществ [125].

Гликоли повышают эластичность полимерных цепей, а их смеси оптимизируют свойства отвержденных смол. Пропиленгликоль, благодаря своим характеристикам, является наиболее распространенным компонентом. Этиленгликоль увеличивает жесткость цепи, но его высокие концентрации снижают растворимость в стироле. Диэтиленгликоль, в свою очередь, вводит простые эфирные группы, что повышает гибкость цепи и растяжимость отвержденной смолы. Для улучшения термостойкости, долговечности и химической устойчивости, сравнимой с эпоксидными смолами, может быть использован этоксилированный бисфенол А [125].

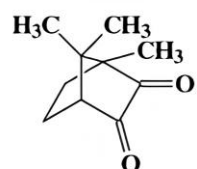
Сложные эфирные группы в полимерах подвержены гидролизу, что снижает прочность. Для улучшения характеристик используют винилуретановые компоненты, такие как метакрилатвинилуретан (Atlas 580), который обеспечивает высокую плотность сшивок и химическую стойкость.



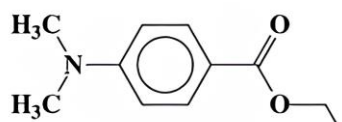
Уретан диметакрилат (УДМА): Мм = 470



Поли(этиленгликоль) - 400 (ПЭГ 400) модифицированный УДМА (ПЭГ-У): Мм ≈ 1414



Камфорхинон (КХ)



Этил-(4-диметиламинобензоат)  
(4ЭДМАБ)

Рисунок 1.8. Химическая структура мономеров/олигомеров и фотоотверждающих агентов [171]

Уретанметакрилатные смолы [170, 171] это полимеры на основе уретана с метакрилатными группами, растворяющиеся в стироле или метилметакрилате. Отверждение происходит через радикальную полимеризацию, что позволяет быстро создавать композиционные материалы. Эти смолы обладают высокой светопропускаемостью и применяются в производстве композиционных материалов на основе углеродного волокна, где текстильный рисунок выполняет функциональную и эстетическую роль. Компании Ashland (Modar) и Scott Bader (Crestapol) выпускают такие смолы с вязкостью 50-200 МПа·с при 20 °С, используемые в системах автоматической инфузии для создания прочных материалов с равномерным распределением волокон.

Модифицированная акриловыми мономерами непердельная полиэфирная смола характеризуется высокой устойчивостью к

растрескиванию, повышенной эластичностью и тиксотропными свойствами [155, 157, 169]. Химически устойчивые термореактивные непредельные полиэфирные смолы для ламинатных материалов с низким содержанием летучих органических соединений были синтезированы на основе изофталевой кислоты, малеинового ангидрида и пропиленгликоля с использованием 35 % стирола в качестве реакционноспособных разбавителей [158]. Непредельная полиэфирная смола, синтезированная на основе изофталевой кислоты, малеинового ангидрида, неопентилгликоля или тетрабромбисфенола-А (в качестве замены фталевого ангидрида и пропиленгликоля), была смешана с дициклопентадиеновой смолой и стиролом. Также в состав полиэфирных смол были введены различные добавки. Полученный компаунд обладает диэлектрическими свойствами и предназначен для использования в электрических машинах, печатных платах, электроприборах и электронном оборудовании [159–164, 172].

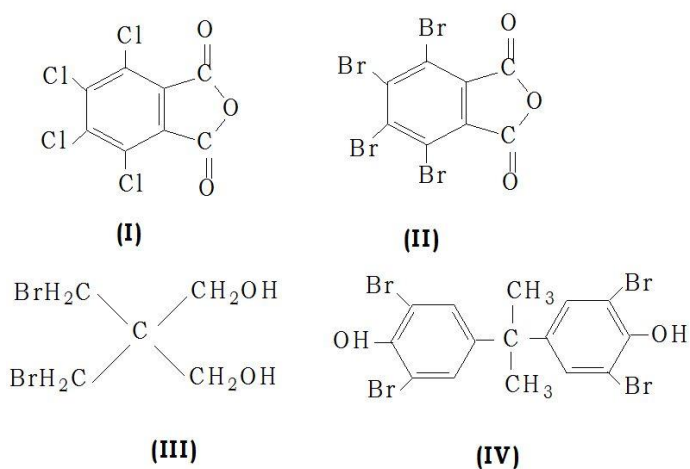


Рисунок 1.9. Структурные формулы тетрахлорфталевого ангидрида (I), тетрабромфталевого ангидрида (II), дибромнопентилгликоля (III) и тетрабромбисфенола-А (IV) [173]

Применение галогенированных двухосновных ангидридов, таких как тетрахлорфталевого ангидрид, тетрабромфталевого ангидрид, дибромнопентилгликоль или тетрабромбисфенол-А, вместо фталевого ангидрида или пропиленгликоля, в сочетании с огнестойкими добавками,

включая трифенилфосфат и триоксид сурьмы, обеспечивает синтез огнестойких полиэфирных смол [165–168, 172].

Эти типы смол находят широкое применение в системах вытяжной вентиляции, электротехнических устройствах, строительных панелях, а также в конструкциях кораблей военно-морского флота.

## **1.5. Полиэфирные смолы на основе возобновляемого сырья**

### **1.5.1. Получение 2,5-фурандикарбоновой кислоты из биомассы**

Большое разнообразие используемых реагентов, зачастую в немалых количествах, частое явление на крупных химических производствах. В связи с чем существует большой спрос на вещества и материалы, синтезируемые из невозобновляемого углеродного сырья - нефти [174]. Это приводит к быстрому истощению мировых запасов полезных ископаемых. По прогнозам ученых, нефтяная промышленность не сумеет прожить еще хотя бы одно столетие. В связи с этим ведутся поиски источников возобновляемого сырья, которые обеспечат устойчивое развитие химической промышленности. Таким альтернативным источником углеродсодержащего сырья рассматривается растительная биомасса [175]. Она считается важнейшим углеродсодержащим возобновляемым ресурсом и наиболее многообещающей альтернативой нефти, природному газу и углю. В последние годы активно разрабатываются эффективные и экологически безопасные технологии преобразования биомассы в ценные химические продукты и топливо [176, 177].

Углеводы, полученные из растительного сырья, подвергаются дегидратации в производные фурана, что является одним из наиболее быстро развивающихся путей превращения биомассы. Среди таких производных большое значение имеет такое соединение как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [178]. Это вещество может быть преобразовано из гексауглеродных сахаров, таких как глюкоза и фруктоза полученных из растительной биомассы (рисунок 1.10). Наиболее изучен способ синтеза 5-ГМФ из

фруктозы. Она может быть использована как в очищенной, так и в неочищенной форме при осуществлении многостадийного синтеза в однореакторной системе, известной как "one-pot" метод [179]. Известно, что с 2014 г. его получают в промышленных масштабах путем кислотно-каталитической дегидратации фруктозы [180].

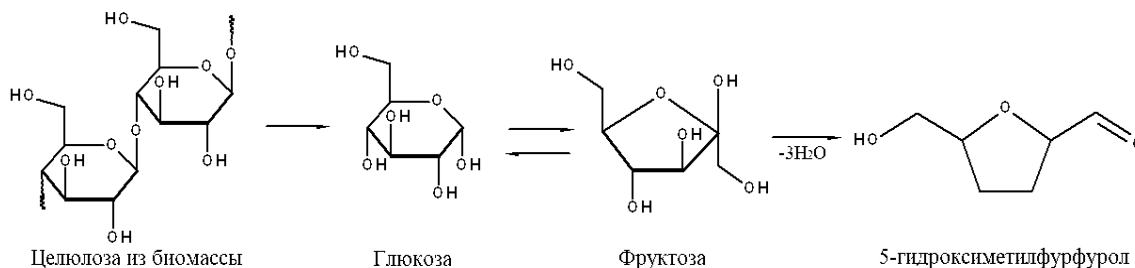


Рисунок 1.10. Схема превращения гексоз в 5-гидроксиметилфурфурол

5-ГМФ обладает потенциалом в качестве перспективного исходного реагента для разработки новых экологически безопасных материалов и полимерных композиций. Поскольку молекула 5-гидроксиметилфурфура содержит две неэквивалентные функциональные группы (формильную и гидроксильную), требуется начальная модификация этого соединения. Наиболее ценными строительными блоками на основе 5-ГМФ для химии материалов являются симметрично функционализированные фурановые соединения, такие как ФДКК, 2,5-диформилфуран (ДФФ) и 2,5-бисгидроксиметилфуран (БГМФ) [175].

В пользу того, что полимеры из возобновляемого сырья, в частности полиэтиленфураноат, сумеют заменить нынешние пластики из нефтепродуктов, говорит и тот факт, что ПЭФ имеет отличительные свойства, такие как низкая газопроницаемость и более хорошие теплофизические и механические свойства в сравнении с широко используемым полиэтилентерефталатом ПЭТ, так модуль прочности ПЭФ в 1,5 раза выше чем у ПЭТ [179].

Исходя из вышесказанного, 2,5-фурандикарбоновая кислота является важнейшим мономером, который, как предполагается, в ближайшем

будущем заменит получаемые из нефти терефталевую, изофталевую и адипиновую кислоты, широко используемые для производства ключевых полимеров, таких как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат и т.п.

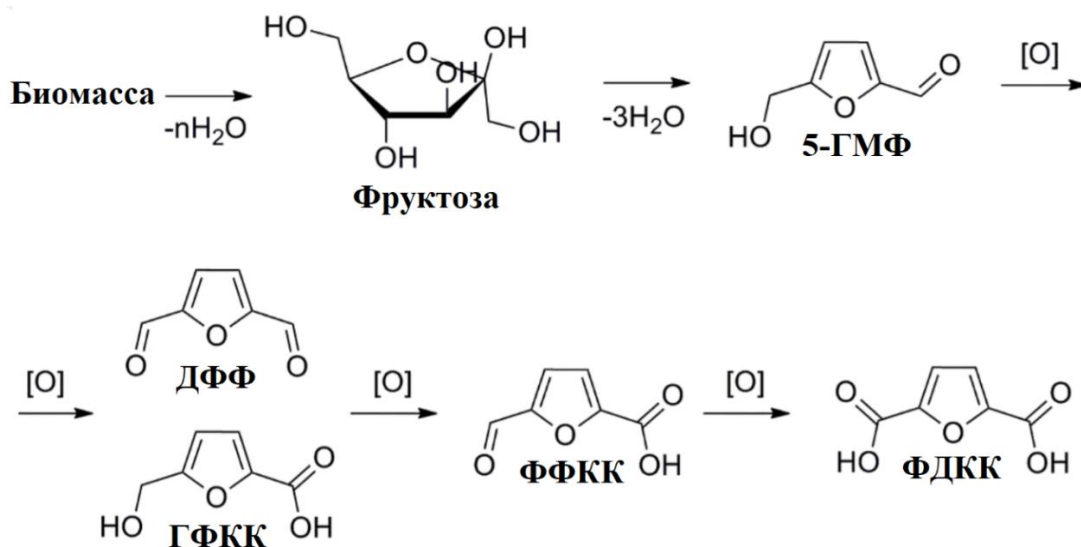


Рисунок 1.11. Обобщённая схема получения 5-ГМФ и ценных продуктов его окисления из сырья растительного происхождения

В настоящий момент известен ряд способов окисления 5-ГМФ до ФДКК с применением гомогенных (соли переходных металлов) или гетерогенных (благородные металлы) катализаторов и окислителей в воде и в органических растворителях. Однако, наиболее эффективным на сегодня является использование сильных окислителей, таких как  $HNO_3$ ,  $N_2O_4$  и  $KMnO_4$ , хотя этот подход имеет свои ограничения.

Окисление 5-ГМФ до ФДКК протекает постадийно (рисунок 1.11) с образованием в качестве промежуточных продуктов ДФФ, 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой (ГФКК) и 5-формил-2-фуранкарбоновой кислот (ФФКК) [181].

Во многих опубликованных работах показано, что алифароматические полиэфиры на основе ФДКК обладают свойствами, схожими с наиболее часто используемой термопластичной смолой - полиэтилентерефталатом (ПЭТ) [182]. Поскольку фурановые полиэфиры являются перспективными экологичными материалами, создание других биополиэфиров на основе

ФДКК и композиционных материалов, содержащих фуран, привлекло внимание многих исследователей [183].

### 1.5.2. Применение 2,5-фурандикарбоновой кислоты для синтеза неперелых полиэфигов.

В статье [184] авторы изучали синтез неперелых полиэфигов на основе глицерина, изосорбида, 1,3-пропандиола, 2,5-фурандикарбоновой кислоты, адипиновой кислоты и метакрилового ангидрида.

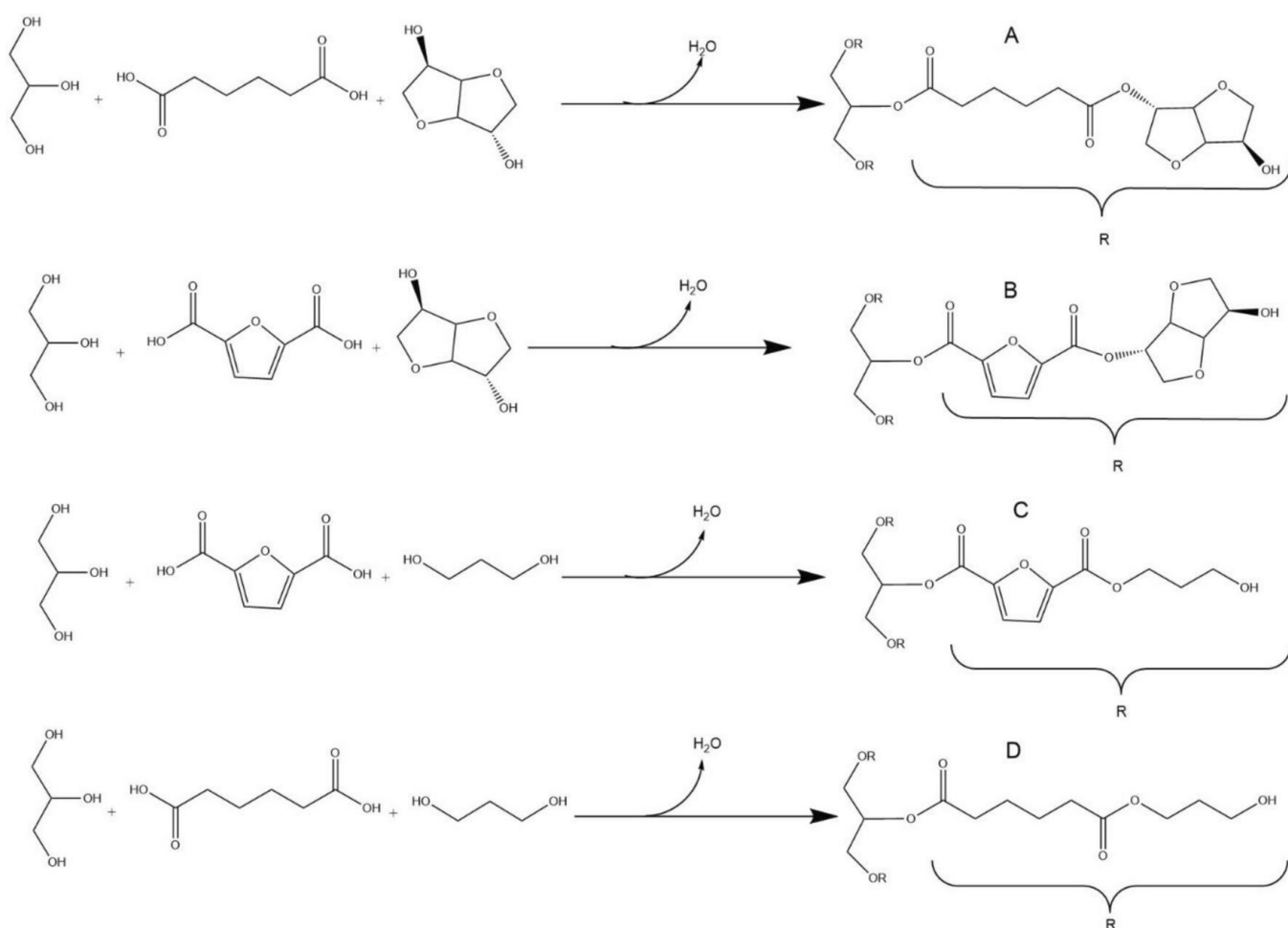


Рисунок 1.12. Структура синтезированных звездообразных промежуточных соединений [184]

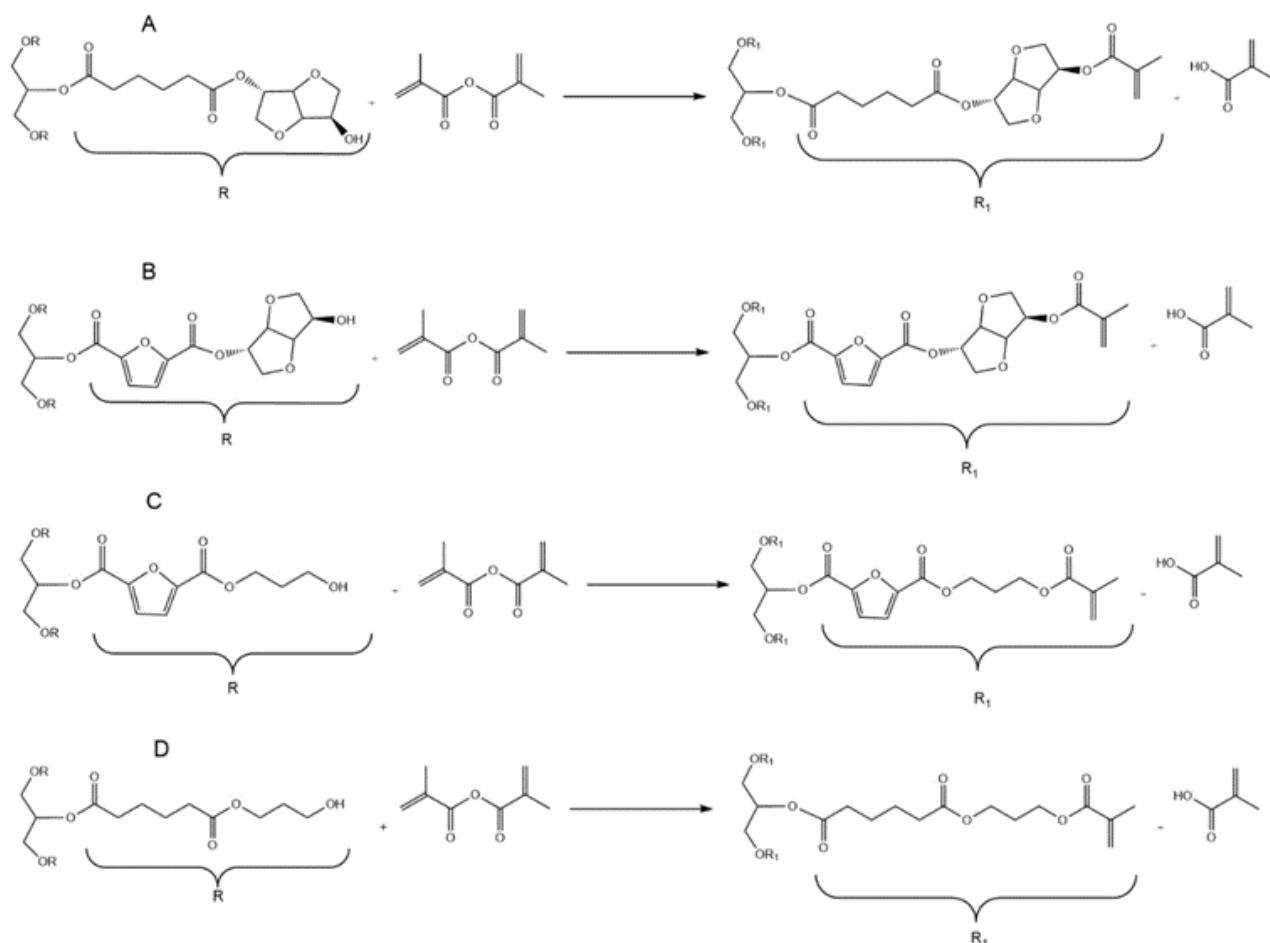


Рисунок 1.13. Структура смол, функционализированных метакриловым ангидридом [184]

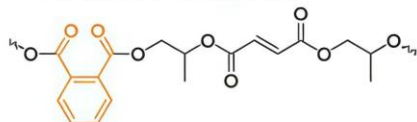
Авторами [184] было установлено, что смолы на основе ФДКК демонстрируют улучшенные термомеханические характеристики по сравнению с коммерческими непредельными полиэфирными смолами, что делает их перспективными кандидатами для применения в высокотемпературных композиционных материалах. В частности, смолы на основе ФДКК, модифицированные изосорбидом и 1,3-пропандиолом, демонстрируют температуры стеклования 173 °С и 148 °С соответственно. Несмотря на более высокую вязкость (22,7 Па·с) при комнатной температуре по сравнению с традиционными непредельными полиэфирами (0,4-0,5 Па·с), предварительное нагревание смол позволяет использовать их для производства композиционных материалов с армированием волокнами, обладающих повышенной термостойкостью.

В статье [185] рассматриваются неперелеченные полиэфирные смолы на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Авторами были синтезированы три различных типа смол, которые потенциально могут применяться в следующих областях:

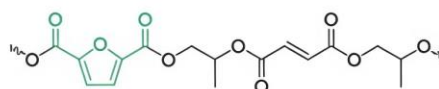
1. Смола общего назначения (ФДКК + 1,2-пропиленгликоль)
2. Смола для пултрузионного процесса (ФДКК + диэтиленгликоль + 1,2-пропиленгликоль)
3. Смола для футеровки труб (ФДКК + неопентилгликоль + 1,2-пропиленгликоль)

а) Система А: Ортофталевая смола (общего назначения, морские суда)

■ Стандарт: МК<sub>0,5</sub>-ФК<sub>0,5</sub>-ПГ<sub>1,08</sub>

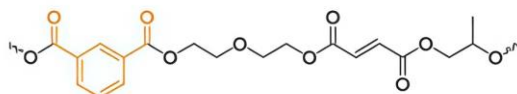


■ Цель: МК<sub>0,5</sub>-ФДКК<sub>0,5</sub>-ПГ<sub>1,08</sub>

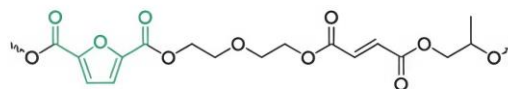


б) Система Б: Изофталевая смола (пултрузия, трубы)

■ Стандарт: МК<sub>0,6</sub>-ИФК<sub>0,4</sub>-ДЭГ<sub>0,6</sub>-ПГ<sub>0,51</sub>

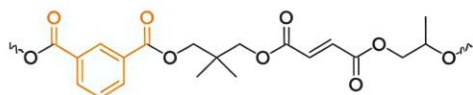


■ Цель: МК<sub>0,6</sub>-ФДКК<sub>0,4</sub>-ДЭГ<sub>0,6</sub>-ПГ<sub>0,51</sub>



в) Система В: НПГ смола (химически стойкая, подшипники скольжения, нефтехранилища)

■ Стандарт: МК<sub>0,5</sub>-ИФК<sub>0,5</sub>-НПГ<sub>0,5</sub>-ПГ<sub>0,16</sub>



■ Цель: МК<sub>0,5</sub>-ФДКК<sub>0,5</sub>-НПГ<sub>0,9</sub>-ПГ<sub>0,16</sub>

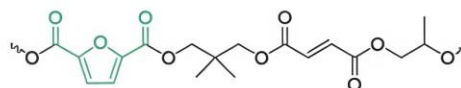


Рисунок 1.14. Обзор нефтяных и биологических смол. Система А представляет собой ортофталевою смолу, состоящую из малеиновой кислоты, фталевой кислоты и 1,2-пропандиола. Изофталевая смола системы В, напротив, состоит из малеиновой кислоты, изофталевою кислоты, диэтиленгликоля и 1,2-пропандиола. Для получения химически стойкой смолы системы С использовались малеиновая кислота, изофталевою кислота, неопентилгликоль и 1,2-пропандиол [185]

Авторами было проведено исследование механических и термических характеристик полученных смол. Результаты сравнены с аналогичными показателями традиционных полиэфирных смол, изготовленных на основе

фталевой и изофталевой кислот. В зависимости от конкретной области применения, смолы на основе ФДКК демонстрируют сопоставимые или превосходящие характеристики по сравнению с аналогами.

В статье [186] авторами был реализован синтез непределной полиэфирной смолы на основе возобновляемого сырья. Полученная смола состоит преимущественно из возобновляемых компонентов (до 99,8 % по массе). Высокое содержание биоматериалов в сочетании с разбавлением в смеси двух реакционноспособных мономеров (стирола и гидроксиэтилметакрилата) способствовало созданию более экологичных и безопасных смол по сравнению с традиционными. Также было продемонстрировано, что ФДКК может эффективно заменить нефтехимический аналог - фталевый ангидрид, обладая улучшенными механическими и термомеханическими характеристиками.

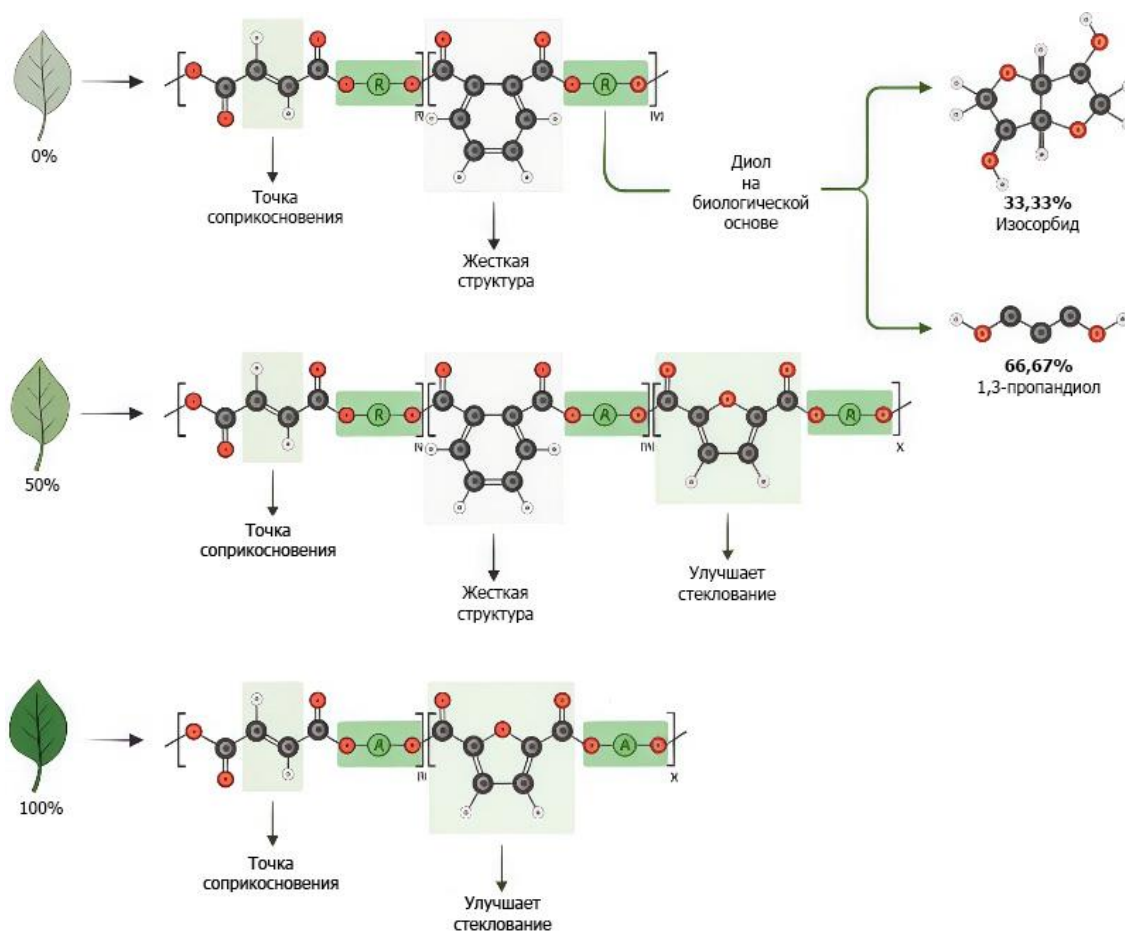


Рисунок 1.15. Структуры химических сегментов синтезированных смол

[186]

Разработанные смолы обладают аналогичными термическими и механическими характеристиками, что и традиционные нефтехимические смолы. Они характеризуются температурой стеклования до 102 °С, модулем упругости при растяжении до 3,9 ГПа и пределом прочности при растяжении до 63,3 МПа. Кроме того, вязкость данных смол варьируется в диапазоне от 800 до 1250 мПа·с. Эти свойства делают разработанные смолы экологически безопасной альтернативой традиционным нефтехимическим смолам.

В статье [187] в качестве альтернативы бисфенолу А для синтеза диметакрилатных смол были исследованы две возобновляемые дикарбоновые кислоты: 2,5-фурандикарбоновая кислота и 2,2'-бифуран-5,5'-дикарбоновая кислота. Синтез диметакрилатов фурана осуществлялся через промежуточные диглицидиловые эфиры, которые затем взаимодействовали с метакриловой кислотой.

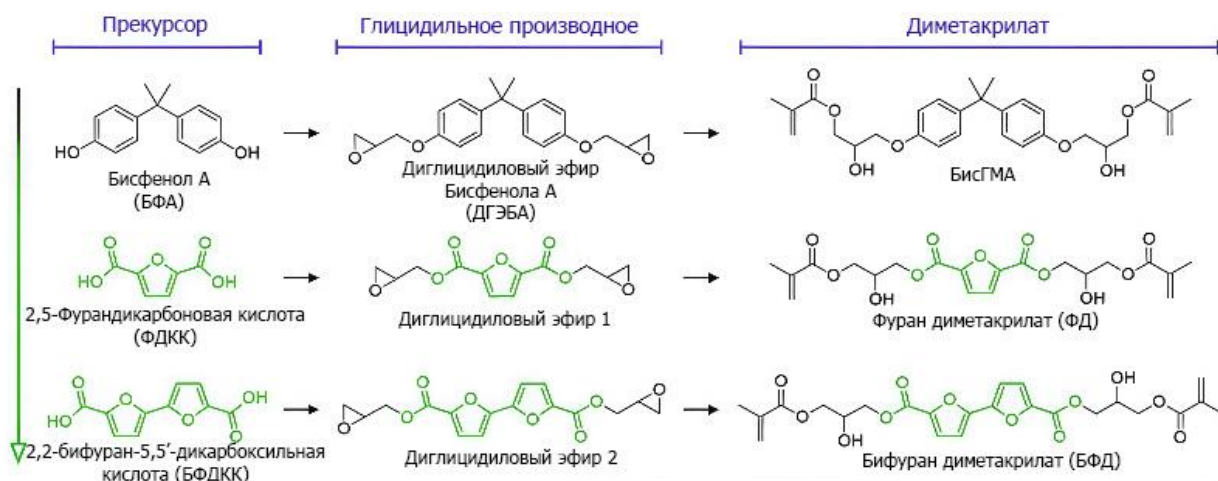


Рисунок 1.16. Предлагаемые альтернативы диглицидиловым и диметакрилатным смолам на основе фурана, полученным из бисфенола А [187]

Авторами было установлено, что бифурановые диметакрилаты имели вязкость около 110-120 Па·с при 25°С, в то время как фурановый диметакрилат демонстрировал вязкость около 40 Па·с при тех же условиях. При добавлении 40 % метакрилизованного эвгенола (биологически основанного реактивного разбавителя) к диметакрилатам на основе фурана,

жидкие смолы превращались в терморезактивные материалы с температурой стеклования 177-209 °С и температурой потери 5 % массы 359-375 °С в атмосфере азота.

### **1.6. Выводы обзора литературы**

Проведённый аналитический обзор научной литературы позволил систематизировать актуальные научные данные в сфере полимерных композиционных материалов. Основное внимание было уделено терморезактивным полимерным матрицам, а также армирующим волокнам разнообразной природы и потенциалу применения возобновляемых ресурсов для их изготовления.

Полимерные композиционные материалы играют ключевую роль в современных высокотехнологичных отраслях промышленности благодаря своим выдающимся удельным прочностным характеристикам, коррозионной стойкости и способности обеспечивать производство изделий сложной формы. В качестве матриц для ПКМ наиболее часто используются эпоксидные, фенольные и непредельные полиэфирные смолы.

В обзоре рассмотрены характеристики и области применения основных типов армирующих волокон, включая синтетические (стекло-, базальто-, угле- и арамидные волокна) и натуральные (волокна растительного происхождения), а также критически оценены достоинства и недостатки каждого типа волокон. Показано, что несмотря на более низкие показатели прочности, натуральные волокна демонстрируют значительный потенциал с точки зрения экологичности, возобновляемости ресурсов и экономической эффективности. На основе проведенного анализа можно сделать вывод, что перспективным направлением исследований является создание гибридных материалов на основе комбинации различных типов волокон. Такой подход позволяет интегрировать преимущества разных материалов, оптимизируя свойства конечного продукта.

В рамках обзора рассмотрена история развития, химические аспекты синтеза, структурные характеристики и свойства ненасыщенных полиэфирных смол. Указанные материалы представляют собой одни из наиболее распространённых матриц, что обусловлено оптимальным соотношением стоимости и эксплуатационных качеств.

В рамках исследования актуальной проблемы замещения нефтехимического сырья возобновляемыми источниками особое внимание уделено вопросу использования ФДКК в качестве перспективной биоальтернативы терефталевой кислоте для синтеза полиэфиров. ФДКК получают из растительной биомассы через промежуточное соединение 5-гидроксиметилфурфурол. Было отмечено, что существующие исследования в основном сосредоточены на синтезе предельных полиэфиров, аналогичных полиэтилентерефталату. Вместе с тем, применение ФДКК для получения непредельных полиэфирных смол, используемых в качестве связующих для полимерных композиционных материалов, остаётся недостаточно изученным.

Таким образом, проведённый анализ литературных данных не только сформировал теоретическую основу для осуществления исследования, но и показал его актуальность.

## 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ МАТРИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### 2.1. Получение матриц и композиционных материалов

#### 2.1.1. Методика синтеза полиэфирмалеината

В трехгорлую колбу, оснащенную механической мешалкой и системой подачи инертного газа (азота), загружают ФДКК, ДЭГ и малеиновый ангидрид. Синтез осуществляют в атмосфере азота при температуре 200 °С и постоянном перемешивании до достижения требуемой степени поликонденсации. Контроль процесса проводят по изменению кислотного числа (КЧ), которое должно достигнуть значения 40-50 мг КОН/г. По завершении реакции смолу охлаждают до 90-100 °С и добавляют 0,002 масс. % гидрохинона в качестве стабилизатора, продолжая перемешивание до полного растворения. Затем температуру снижают до 70-80 °С и при непрерывном перемешивании вводят стирол в качестве реакционного разбавителя. Полученный продукт представляет собой вязкую жидкость светло-желтого оттенка.

#### 2.1.2. Методика синтеза полиэфир-уретанакрилата

На первом этапе синтеза продукта осуществляется получение олигоэфира на основе ФДКК и ДЭГ. В трехгорлую колбу, оснащенную термометром, ловушкой Дина-Старка и магнитной мешалкой, загружают ФДКК и ДЭГ. Для улучшения удаления воды, выделяющейся в ходе реакции, добавляют ксилол. Процесс этерификации проводят при температуре 210-220 °С до достижения в ловушке Дина-Старка заданного объема воды. После этого каждые 30 минут контролируют кислотное число (КЧ) до значения не более 15 мг КОН/г.

На втором этапе проводят присоединение к олигоэфиру толуиленидиизоцианата (ТДИ) и  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилата ( $\beta$ -ГЭМАк). Для этого продукт, полученный на первой стадии, охлаждают до 30-40 °С и в

колбу по каплям вводят ТДИ. Затем проводят выдержку при 50-60 °С до падения массовой доли свободных изоцианатных групп на уровень не выше 52 % от исходного, то есть должна прореагировать примерно половина изоцианатных групп. После этого в колбу добавляют β-ГЭМАк с растворенным гидрохиноном (0,02 масс. %) и продолжают выдержку при указанной температуре до достижения массовой доли свободных изоцианатных групп не более 1,0 %.

Готовую смолу разогревают до температуры 80 °С и растворяют в метилметакрилате (ММА) с добавлением гидрохинона (0,02 масс. %). Конечный продукт представляет собой вязкую жидкость темно-красного цвета.

### 2.1.3. Методика создания композиционных материалов

Образцы композиционных материалов были изготовлены методом ручной выкладки. В качестве армирующих волокон были выбраны различные натуральные, синтетические и минеральные ткани. Такие как хлопок, лен, крапива, джут, углеволокно, стекловолокно, арамидное волокно, а также базальт.

Сущность метода заключается в последовательной выкладке и пропитке слоев армирующего наполнителя до достижения необходимой толщины с последующим отверждением при заданном давлении.

Тканевый армирующий наполнитель нарезался на прямоугольники заданной ширины и длины. Ровинговый армирующий наполнитель нарезался на волокна необходимой длины. Полученные прямоугольники и волокна выкладывали на фторопластовую пленку (для предупреждения прилипания композиционного материала к форме). Ткань пропитывали смолой с заранее добавленным в нее инициатором, затем сверху выкладывали следующий слой наполнителя с последующей пропиткой, после чего процесс повторяли до достижения необходимой толщины. Волокна, пропитанные связующим агентом, размещались параллельно друг

другу в плоскости укладки с чередованием продольных и поперечных слоев. В гибридном композиционном материале продольные волокна чередовались с хлопчатобумажной тканью, ориентированной в одном направлении. Полученные препреги подвергались прессованию под заданным давлением в течение 15 минут при температуре 90 °С. По завершении процесса прессования пресс охлаждался, и извлекались сформированные композиционные пластины. Далее выполнялась механическая обработка, включающая удаление избыточной смолы, выдавленной в процессе спекания, и резку пластин для последующих исследований.

## **2.2. Методы исследования свойств матриц и композиционных материалов**

### **2.2.1. Определение кислотного числа**

Кислотное число (КЧ) определяли согласно ГОСТ 31933-2012 [188]. Метод основан на растворении точно известной массы анализируемого образца в растворителе и последующем титровании свободных карбоксильных групп водным или спиртовым раствором гидроксида калия (KOH) или гидроксида натрия (NaOH).

В коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup> помещают навеску массой 3-5 г с точностью до 0,01 г. Затем добавляют 50 мл растворителя и тщательно перемешивают путём взбалтывания. К полученному раствору добавляют несколько капель фенолфталеина. При постоянном взбалтывании раствор быстро титруют 0,1 н. раствором гидроксида калия или натрия до достижения слабо-розовой устойчивой окраски в течение 30 секунд. Параллельно проводят контрольный опыт.

Кислотное число вычисляют по следующей формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_0) * 5,611 * K}{m}, \text{ мг KOH/г}$$

Где

$V_1, V_0$  – объем раствора гидроокиси калия или гидроокиси натрия, израсходованного на титрование пробы и растворителя соответственно, мл;

5,611 – коэффициент для выражения кислотного числа в мг КОН/г при титровании 0,1 н. раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия;

$K$  – отношение действительной концентрации раствора гидроокиси калия или гидроокиси натрия к номинальной;

$m$  – масса навески, г.

### 2.2.2. Определение массовой доли свободных изоцианатных групп

В основе метода лежит реакция образования замещенных мочевинов, получаемых при взаимодействии изоцианатной группы с аминами. Изоцианат обрабатывают избытком амина, затем титруют избыток амина кислотой. Из аминов применяют дибутиламин, диэтиламин, бутиламин и аммиак [189].

Для проведения анализа отбирают пробу и помещают её в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 250 мл. Колбу взвешивают с точностью до 0,0002 г, затем добавляют 25 мл ацетона. К полученному раствору при перемешивании добавляют 50 мл 0,2 н раствора аммиака в ацетоне. Колбу герметично закрывают пробкой и оставляют на 10 минут при постоянном перемешивании. По истечении времени избыток аммиака титруют 0,1 н раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного до устойчивого ярко-красного окрашивания. Параллельно проводят контрольный опыт.

Массовая доля изоцианатных групп ( $x$ ) определяется по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) * K * 0,0042 * 100}{m}$$

Где

$V_1, V_2$  – объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование в контрольном опыте и пробы соответственно, мл;

$K$  – коэффициент поправки для 0,1 н. раствора соляной кислоты;

0,0042 – количество изоционатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты;

m - масса навески, г.

### 2.2.3. Определение вязкости

Определение вязкости проводилось при помощи ротационного вискозиметра Fungilab SMART-L согласно ГОСТ 25276-82 [190].

Сущность метода заключается в определении вязкости при определенной скорости сдвига.

Испытуемый полимер помещают в прибор для термостатирования. После термостатирования проводят испытания в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. При каждой заданной температуре и скорости сдвига испытывают две пробы и проводят не менее трех определений на каждой пробе.

Вязкость в паскаль-секундах вычисляют по формулам, указанным в инструкции, прилагаемой к прибору, таблицам или номограммам, приложенным к прибору. Для каждой пробы вычисляют среднее арифметическое значение трех определений. За итоговый результат испытания принимается среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

### 2.2.4. Определение предела прочности при разрыве и изгибе

У полученных композиционных материалов измеряли прочность при разрыве и изгибе на испытательной машине РЭМ 20 согласно ГОСТ Р 56800-2015 [191] и ГОСТ Р 56805-2015 [192] соответственно.

Методика определения прочностных характеристик композиционных материалов при разрушении включает растяжение образца с постоянной скоростью нагружения или деформации до момента разрыва. Образцы подготавливаются в форме лопатки, соответствующей рисунку 2.1.

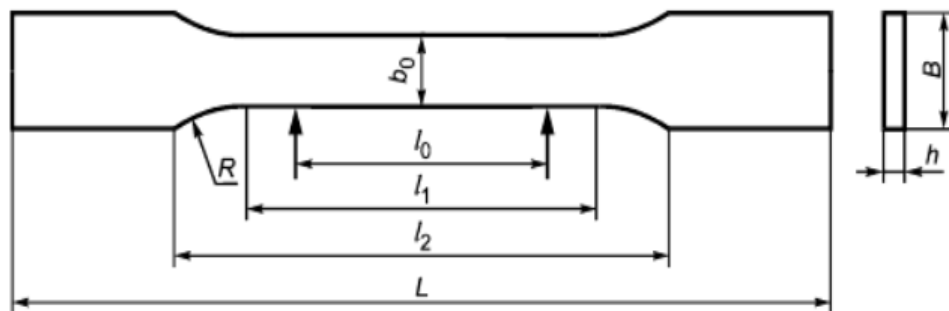


Рисунок 2.1. Плоский образец для испытаний на растяжение:  $l_0$  – расчетная длина,  $l_1$  – длина рабочей зоны,  $l_2$  – расстояние между захватами,  $L$  – длина образца,  $R$  – радиус скругления,  $B$  – ширина лопатки,  $b_0$  – расчетная ширина,  $h$  – толщина.

Образец размещается в захватах испытательной машины таким образом, чтобы его продольная ось совпадала с осью приложения нагрузки. В процессе зажима образца необходимо обеспечить совпадение середины губок обоих захватов с продольной осью образца. Величина усилия в захватах должна быть достаточной для предотвращения разрушения образца в зоне захвата и исключения его выскользывания. Устанавливается скорость перемещения активного захвата машины, что соответствует деформации рабочей зоны образца. Затем проводятся испытания на растяжение с регистрацией продольной и поперечной деформации образца. Для определения прочности на растяжение образец подвергается равномерному нагружению с заданной скоростью до момента его разрушения, при этом фиксируется максимальная нагрузка, которую он выдержал.

Прочность при разрыве определяют по формуле:

$$\sigma = \frac{P_{\text{макс}}}{S}, \text{ МПа}$$

Где

$P_{\text{макс}}$  – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;

$S$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{мм}^2$ ;

Относительное удлинение при разрыве определяют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} * 100, \%$$

Где

$\Delta l_0$  – абсолютное удлинение расчетной длины образца при разрушении, мм;

$l_0$  – начальное значение расчетной длины, мм.

Модуль упругости при растяжении определяют по формуле:

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}, \text{ МПа}$$

Где

$\Delta \sigma$  – произвольно выбранное приращение напряжения на упругом участке нагружения, МПа;

$\Delta \varepsilon$  – приращение деформации, соответствующее приращению напряжения, мм/мм, которое определяют по формуле:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Где

$\Delta l$  – приращение расчетной длины образца ( $l_0$ ), мм, при изменении напряжения на  $\Delta \sigma$ , мм.

Методика определения прочностных характеристик композиционных материалов при изгибе включает приложение изгибающей нагрузки к плоскому образцу прямоугольного сечения, который свободно опирается на две опоры. Нагрузка возрастает с постоянной скоростью до достижения предела прочности образца или до момента, когда деформация растяжения на его внешней поверхности достигнет заранее установленного значения.

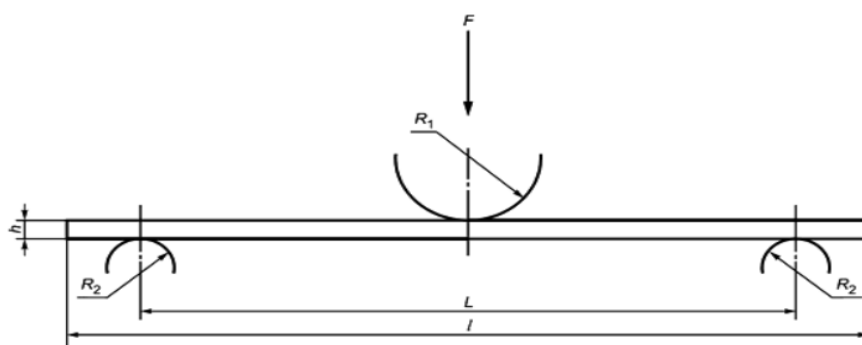


Рисунок 2.2. Схема проведения испытания композиционных материалов при изгибе:  $h$  - толщина образца;  $R_1$  - радиус закругления пуансона;  $R_2$  - радиус закругления краев опор;  $L$  - пролет между опорами;  $l$  - длина образца.

На испытательной машине размещают пуансон и опоры в соответствии с размерами исследуемого образца. Для определения средних значений измеряют толщину и длину образца в центральной части каждого образца с точностью  $\pm 1\%$ . Образец устанавливают на опоры широкой стороной перпендикулярно направлению приложения нагрузки, при этом его середина должна находиться в центре между опорами, а продольная ось - быть перпендикулярной пуансону. Пуансон приводят в контакт с верхней поверхностью образца. Задают скорость перемещения активного захвата  $V$  (мм/мин). Испытание проводят с регистрацией нагрузки и прогиба образца с использованием автоматической системы записи, которая предоставляет полное графическое представление зависимости прогиба от нагрузки или деформации изгиба (растяжения на внешней поверхности образца) от напряжения изгиба. Испытание прекращается при достижении максимальной деформации на внешней поверхности образца  $0,05$  м или при разрушении образца (если оно происходит ранее).

Прочность при изгибе вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{3 * P_{\text{макс}} * L}{2 * b * h^2}, \text{ Мпа}$$

Где

$L$  – пролет между опорами, мм;

$b$  – ширина образца, мм;

$h$  – толщина образца, мм.

#### 2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру поверхности в местах разрушения композиционных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi SU8000 («Hitachi High Tehnologies Corporation», Япония) при ускоряющем напряжении до 15 кВ.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) базируется на применении пучка ускоренных электронов с точной фокусировкой вместо источника света, используемого в оптической микроскопии.

Принцип работы метода:

1. Образец размещается в специальной камере.
2. На поверхность образца направляется электронный пучок.
3. В результате взаимодействия электронов с атомами образца происходит эмиссия вторичных электронов.
4. Детектор улавливает вторичные электроны и формирует изображение.

С помощью СЭМ возможно исследование структуры материалов, границ между слоями и проведение элементного анализа поверхности.

#### 2.2.6. Термические свойства

Термические свойства полученных покрытий были исследованы методами термогравиметрии (ТГ) с использованием устройства синхронного термического анализа STA 449 F5 (Netzsch, Германия). Испытание проводилось до 800 °С со скоростью нагрева 10 К/мин в токе He.

Метод термогравиметрии (ТГ) базируется на регистрации динамики изменения массы образца в зависимости от температурных условий. В ходе анализа температура повышается с постоянной скоростью, при этом фиксируется изменение массы в зависимости от температуры. Результатом

проведённого анализа являются термогравиметрические кривые (ТГ-кривые), отражающие зависимость массы навески от температуры или времени.

Метод дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) базируется на определении скорости изменения массы образца исследуемого вещества при конкретной температуре. Основным принципом метода заключается в дифференцировании кривой, отражающей потерю массы, которая была зарегистрирована в ходе термогравиметрического анализа, по временной или температурной шкале. В результате получается кривая, демонстрирующая зависимость скорости потери массы от температуры.

#### 2.2.7. Исследование структуры методом ЯМР

Для подтверждения структуры производилось  $^1\text{H}$  ЯМР исследование на спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Bruker Avance Neo (300 МГц) с использованием  $\text{CDCl}_3$  в качестве растворителя.

Метод исследования ЯМР основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, обладающими магнитным моментом (ядрами с ненулевым спином). В условиях сильного магнитного поля эти ядра начинают прецессировать с характерной частотой. Под действием радиочастотного импульса ядра переходят в возбуждённое состояние, после чего возвращаются в исходное, излучая сигналы. Спектры, полученные в результате анализа этих сигналов, содержат информацию о химическом окружении атомов и позволяют определить структуру молекул.

#### 2.2.8. Исследование структуры методом ИК-спектроскопии

Для подтверждения структуры производилась ИК-спектроскопия на ИК-Фурье спектрометре Varian 640 в режиме пропускания с использованием  $\text{KBr}$  в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Инфракрасная спектроскопия основана на взаимодействии инфракрасного излучения с веществом. При прохождении ИК-излучения через образец происходит поглощение определённых частот, что вызывает

вибрацию молекул. Данные колебания специфичны для определённых химических связей и функциональных групп.

#### 2.2.9. Определение водопоглощения

Определение водопоглощения композиционных образцов осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 56652-2015 [193].

Метод основан на измерении массы воды, абсорбированной образцом при его экспозиции в водной среде в течение заданного временного интервала при фиксированной температуре.

Изготовление образцов осуществляется с заданными параметрами длины, ширины и толщины. После этого образцы подвергаются сушке в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 24 часов. Затем их охлаждают до комнатной температуры и проводят взвешивание. Сразу после взвешивания образцы погружают в дистиллированную воду, где они выдерживаются при комнатной температуре в течение заданного периода времени. После извлечения из воды образцы тщательно вытирают фильтровальной бумагой и повторно взвешивают, фиксируя полученные данные. Затем образец возвращают в воду. Процедура повторяется через равные интервалы времени до достижения постоянной массы образца или в течение заданного времени, если постоянство массы не наступает раньше.

Массовую долю поглощенной воды вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{m_i - m_0}{m_0} * 100, \%$$

Где

$m_i$  – масса образца после взвешивания, г

$m_0$  – исходная масса образца, г

Полученные результаты вносятся в таблицу и строится график зависимости водопоглощения от времени.

## 2.2.10. Определение плотности

Определение плотности композиционных образцов осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 15139–69 [194].

Сущность метода заключается в измерении массы одинаковых объемов исследуемого вещества и эталонной жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Данный метод предназначен для определения объемной массы формованных изделий (стержней, брусков, трубок) с точностью до 0,1 %.

Для проведения эксперимента готовят образцы квадратного сечения со стороной 1,5 сантиметра. Полученные образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 грамма. Далее на столик весов устанавливают подставку со стаканом, заполненным рабочей жидкостью. Испытуемый образец подвешивают к коромыслу весов с помощью проволоки. Затем образец погружают в жидкость до полного контакта с её поверхностью, избегая соприкосновения с краями и дном стакана, а также следя за отсутствием воздушных пузырьков на его поверхности. После этого проводят повторное взвешивание образца. Дополнительно взвешивают проволоку, используемую для подвешивания образца. Плотность образцов рассчитывают по следующей формуле:

$$\rho = \frac{g_1}{g_1 - (g_2 - g_3)} * \rho_0;$$

где

$g_1$  – масса образца на воздухе;

$g_2$  – масса образца в воде;

$g_3$  – масса проволоки в воде;

$\rho_0$  – плотность воды;

### **3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ МАТРИЦ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)**

В главе представлены результаты исследований по синтезу новых связующих для композиционных материалов с описанием влияния содержания исходных компонентов на характеристики связующего, а также данные по созданию и изучению характеристик композиционных материалов на основе новых связующих. Экспериментальные данные, представленные в данной главе, опубликованы в соавторстве в работах [195–200].

#### **3.1. Полиэфирмалеинатное связующее**

На основе анализа литературных данных была исследована возможность замены фталевого ангидрида, применяемого в синтезе коммерческих НПС, таких как смола ПН-1. В рамках работы проведены экспериментальные исследования по синтезу НПС с использованием ФДКК и ангидрида малеиновой кислоты (МА), полученного окислением 5-ГМФ перекисью водорода в водной среде [201].

Непредельные полиэфиры были синтезированы на основе ФДКК, стандартных дикарбоновых ангидридов, таких как малеиновый (МА) и фталевый ангидрид (ФА), а также адипиновой или себациновой кислот. Изучено влияние различных соотношений кислотных компонентов в составе гликолей, включая комбинации дикарбоновых кислот и малеинового ангидрида.

При введении ФДКК в смеси с другими кислотами (таблица 3.1, композиции 1-4, 6, 7, 9-11) наблюдалось улучшение физико-химических свойств полученных смол. Наилучшие характеристики, такие как вязкость, плотность и прозрачность, продемонстрировали НПС, синтезированные с использованием ДЭГ, ФДКК и МА в качестве кислотных компонентов (таблица 5, композиции 6 и 7). Оптимальные соотношения компонентов были определены экспериментально.

Таблица 3.1. Мольные соотношения исходных компонентов НПС [195]

Компоненты	Номер композиции											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Этиленгликоль	1,1											
Диэтиленгликоль		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1				
Триэтиленгликоль									1,1	1,1	1,1	1,1
Малеиновый ангидрид	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,68	0,74	0,74	0,6	0,6	0,6	0,8
Фталевый ангидрид								0,26				
Адипиновая кислота	0,2	0,2							0,2			0,2
Себациновая кислота			0,2		0,2					0,2		
ФДКК	0,2	0,2	0,2	0,4		0,32	0,26		0,2	0,2	0,4	

В результате эксперимента были определены механические свойства композиционных материалов, изготовленных из углеродных и стеклянных волокон на основе полученных непрелельных полиэфирных смол НПС (таблица 3.2). Прочностные характеристики полученных композиционных материалов зависели от состава исходной полимерной композиции. Композиционные материалы, сформированные с использованием смол, полученных на основе адипиновой или себациновой кислоты в сочетании с МА, демонстрировали низкие показатели прочности (композиции 9 и 10). Введение ФДКК в композиции на основе других кислот (таблица 5, композиции 1-4, 6-7, 9-11) способствовало значительному увеличению прочностных характеристик. Композиционные материалы, изготовленные с использованием ФДКК в качестве единственного кислотного компонента в сочетании с МА (композиции 6 и 7), показали выдающиеся механические свойства, превышающие прочность композиционных материалов на основе фталевого ангидрида (композиция 8) в 1,5 раза.



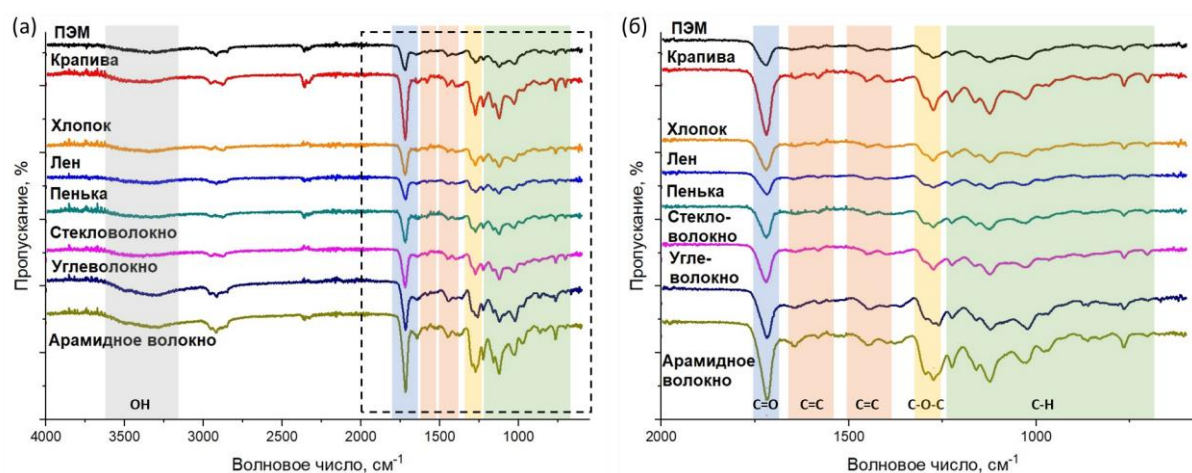


Рисунок 3.2. ИК спектры композиционных материалов в диапазоне 4000 - 650  $\text{см}^{-1}$  (а) и увеличенных спектров в диапазоне 2000 - 650  $\text{см}^{-1}$  (б) [196]

В ИК-спектрах наблюдается широкий пик в области 3340  $\text{см}^{-1}$ , обусловленный валентными колебаниями концевых гидроксильных групп (ОН). Наиболее выраженный пик, характерный как для чистого ПЭМ, так и для композиционных материалов на его основе, расположен при 1720  $\text{см}^{-1}$  и соответствует валентным колебаниям карбонильной группы (C=O). Пик при 1285  $\text{см}^{-1}$  подтверждает наличие эфирной связи (-C-O-C-) [202]. Валентные колебания ароматических C=C связей проявляются в диапазоне 1585-1600 и 1400-1500  $\text{см}^{-1}$ . Полосы в интервале 650–1280  $\text{см}^{-1}$  обусловлены плоскостными и внеплоскостными деформационными колебаниями связей C-H в ароматическом кольце [203]. Во всех исследованных композиционных материалах интенсивность пика при 1720  $\text{см}^{-1}$  превышает таковую для чистого ПЭМ. Это явление авторы [204] связывают с образованием ковалентных связей в результате этерификации между гидроксильными группами армирующего наполнителя и карбоксильными группами полиэфирмалеината. Данный процесс характеризует межфазное взаимодействие в композиционных материалах.

Эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов были оценены посредством анализа их физико-механических характеристик.

На рисунке 3.3 представлены диаграммы растяжения полиэфирмалеинатов, модифицированных натуральными (а) и синтетическими (б) наполнителями.

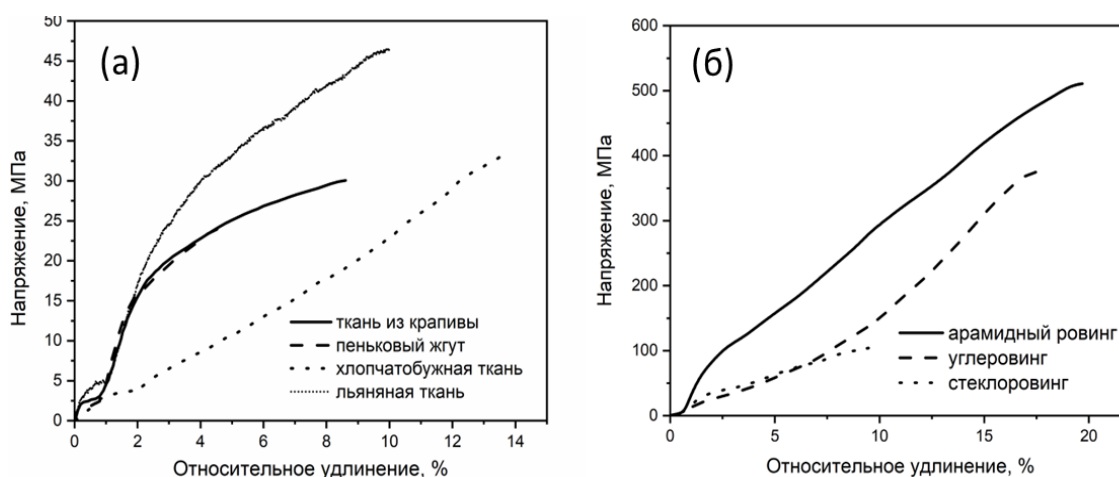


Рисунок 3.3. Кривые растяжения полиэфирмалеинатов, армированных натуральными (а) и синтетическими (б) наполнителями [196]

Таблица 3.3. Свойства полученных композиционных материалов [196]

Тип наполнителя	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа
Хлопчатобумажная ткань	34,0	13,6	39,0
Ткань из крапивы	30,0	8,4	34,0
Пеньковый жгут	24,0	4,8	57,0
Льняная ткань	46,4	9,9	35,0
Стеклоровинг	104,0	9,6	109,0
Углеровинг	376,0	17,7	232,0
Арамидный ровинг	511,0	19,7	81,0

Прочность композиционных материалов, изготовленных с использованием синтетических волокон, значительно превышает прочность композиционных материалов на основе натуральных наполнителей. Это различие может быть обусловлено химической структурой природных

наполнителей и полимерной матрицы композиционных материалов [205]. Среди композиционных материалов на основе природных волокон, образцы, изготовленные из льняной ткани, обладают наивысшей механической прочностью. Для композиционных материалов на основе крапивной ткани был достигнут предел прочности 30,0 МПа, аналогичный результатам, полученным для композиционных материалов на основе коммерческого непределённого полиэфира и крапивной ткани (31,39 МПа) [206]. композиционные материалы с арамидным ровингом демонстрируют наивысшие показатели прочности, что обусловлено высокой механической прочностью и эластичностью арамидного волокна. Прочность при изгибе, характеризующая способность материалов сопротивляться изгибающим нагрузкам, приложенным перпендикулярно их продольной оси, была предметом исследования. В таблице 3.3 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние типа наполнителя на прочность при изгибе композиционных материалов на основе полиэфирмалеината. Результаты показывают, что композиционные материалы с углеровингом в качестве наполнителя обладают наибольшей устойчивостью к изгибающим воздействиям, что свидетельствует о высокой адгезии связующего к поверхности наполнителя.

### **3.2. Полиэфир-уретанакрилатные связующие**

Для изучения свойств композиционных материалов на основе полиэфиракрилатов была синтезирована и изучена полиэфир-уретанакрилатная смола.

В рамках исследования была синтезирована серия образцов полимерной смолы с различными молярными соотношениями ФДКК и ДЭГ для оценки их влияния на физико-механические характеристики композиционных материалов полиэфир-уретанакрилата. Каждый полученный образец был растворен в метилметакрилате так, чтобы соотношение смолы с мономером-растворителем было на уровне 60 : 40 по

массе. Далее у полученных растворов измерялась вязкость при помощи ротационного вискозиметра. Также из них были изготовлены образцы для измерения предела прочности при разрыве. Результаты измерений представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Зависимость кажущейся вязкости раствора ПЭУА по ротационному вискозиметру при температуре  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  и предела прочности полимера после отверждения от мольного соотношения компонентов

№	Мольное соотношение ФДКК : ДЭГ : ТДИ : $\beta$ -ГЭМАК	Кажущаяся вязкость раствора ПЭУА в ММА, мПа·с	Предел прочности при разрыве, МПа
1	1 : 2 : 2 : 2	115	18,3
2	2 : 3 : 2 : 2	280	27,0
3	3 : 4 : 2 : 2	710	23,1
4	4 : 5 : 2 : 2	2500	20,2
5	5 : 6 : 2 : 2	гель	14,1

\* Массовое соотношение ПЭУА : ММА – 60 : 40

Таблица 3.5. Зависимость кажущейся вязкости раствора ПЭУА по ротационному вискозиметру при температуре  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  и предела прочности полимера после отверждения от соотношения ПЭУА : метилметакрилат

№	Массовое соотношение ПЭУА : ММА	Кажущаяся вязкость раствора ПЭУА в ММА, мПа·с	Предел прочности при разрыве, МПа
1	70 : 30	3500	21,0
2	65 : 35	1200	23,5
3	60 : 40	280	27,0
4	55 : 45	180	26,8
5	50 : 50	145	26,2

Из данных таблицы 3.4 следует, что повышение соотношения ФДКК : ДЭГ приводит к увеличению вязкости готового продукта. Это связано с ростом молекулярной массы олигоэфира, образующегося на первой стадии синтеза. Оптимальная вязкость смолы для последующих технологических операций составляет 280 мПа·с. Прочность при разрыве сначала увеличивается, а затем снижается при дальнейшем повышении

содержания ФДКК. Это обусловлено тем, что увеличение молекулярной массы олигоэфира приводит к уменьшению степени сшивки полимера после отверждения смолы, что делает полимер более эластичным.

Была проведена серия экспериментов по определению вязкости и предела прочности при разрыве для смолы образца №2 из таблицы 3.4. В исследовании варьировалось содержание мономера-растворителя. Результаты измерений приведены в таблице 3.5.

Анализ данных таблицы 3.5 показывает, что оптимальным соотношением компонентов смола : ММА является 60 : 40. Отклонение от этого соотношения, как в сторону уменьшения, так и увеличения содержания метилметакрилата (ММА), приводит к несоответствию вязкости продукта требованиям для его переработки. Кроме того, снижение концентрации ММА вызывает снижение прочности изделий при разрыве.

Таблица 3.6. Зависимость вязкости не отвержденного раствора ПЭУА (МДИ) и предела прочности полимера после отверждения

Показатель	Значения
Мольное соотношение ФДКК : ДЭГ : МДИ : β-ГЭМАК	2 : 3 : 2 : 2
Массовое соотношение смола : ММА	60:40
Кажущаяся вязкость раствора смолы в ММА по ротационному вискозиметру при температуре (20 ± 0,5) °С, мПа·с	340
Предел прочности при разрыве, МПа	25,0

В последующих экспериментах был осуществлен переход от толуилендиизоцианата (ТДИ) к метилендифенилдиизоцианату (МДИ) в качестве исходного изоцианатного компонента, а также добавление глицерина в количестве 5 и 10 мол. % к ДЭГ на стадии синтеза олигоэфира. Для связующих, полученных в результате данных модификаций, были определены параметры вязкости и прочности при разрыве, результаты которых представлены в таблицах 3.6-3.8.

Таблица 3.7. Зависимость вязкости не отвержденного раствора ПЭУА (Глицерин) и предела прочности полимера после отверждения

Показатель	Значения	
Мольное соотношение ФДКК : ДЭГ : Глицерин : ТДИ : β-ГЭМАК	2 : 2,85 : 0,15 : 2 : 2	2 : 2,7 : 0,3 : 2 : 2
Массовое соотношение смола : ММА	60 : 40	60 : 40
Кажущаяся вязкость раствора смолы в ММА по ротационному вискозиметру при температуре (20 ± 0,5) °С, мПа·с	460	510
Предел прочности при разрыве, МПа	26,4	26,0

Таблица 3.8. Зависимость вязкости полиэфира от мольного содержания глицерина и температуры

Температура, °С	Вязкость, мПа·с	
	Содержание глицерина, моль	
	0,15	0,3
220	480	693
200	533	1120
180	693	1280
160	1173	1600
140	1653	1920
120	2186	2293
100	3520	4426
80	4853	5600

При замене толуилنديизоцианата (ТДИ) на метилنديфенилنديизоцианат (МДИ), определено, что вязкость полиэфира составила 340 мПа·с, а предел прочности при разрыве отвержденного связующего - 25,0 МПа. Добавление глицерина, в количестве 5 мол. % к ДЭГ на стадии синтеза олигоэфира увеличивает вязкость смолы до 460 мПа·с и предел прочности при разрыве до 26,4 МПа. Дальнейшее увеличение

количества глицерина приводит лишь к возрастанию вязкости смолы до 510 мПа·с.

Для определения химической структуры синтезированного полимера и анализа протекающих реакций (рисунки 3.5-3.7) на каждом этапе синтеза были отобраны пробы, которые затем проанализированы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (рисунок 3.4).

На ЯМР спектрах стадии синтеза олигоэфира обнаружены следующие пики: 4,44/4,51 м.д. (с) относящийся к водороду при двойной связи фуранового кольца; 3,8/3,87 м.д. (с) относящийся к водородам -CH<sub>2</sub>-O- группы; 3,6/3,67 м.д. (д, J = 5,3 Гц) относящийся к водороду концевых гидроксильных групп олигоэфира, также на ЯМР спектре состава с добавлением глицерина появляется пик 5,32 м.д. (с) относящийся к водороду -CH-O- группы.

На ЯМР спектрах, полученных на стадии взаимодействия олигоэфира и ТДИ, появляются пики: 4,27/4,34 м.д. (с), относящийся к водороду -NH- группы; 7,03/7,05 м.д. (с), относящийся к водородам в сопряженных связях бензольного кольца; 2,23/2,29 м.д. (с), относящийся к водородам метильной группы, а 3,6/3,67 м.д. (д, J = 5,3 Гц), относящийся к водороду гидроксогруппы на концах олигоэфира, не обнаруживается, что свидетельствует о протекании реакции между диизоцианатом и олигоэфиром.

На ЯМР спектрах, полученных на третьей стадии синтеза, появляются пики, характерные для β-ГЭМАК: 5,55/5,62 м.д. (с) и 6,1/6,17 м.д. (с), относящиеся к винильной группе; 4,35/4,44 м.д. (с), относящийся к водородам -CH<sub>2</sub>-O- группы; 1,9/1,98 м.д. (с), относящийся к водородам метильной группы.

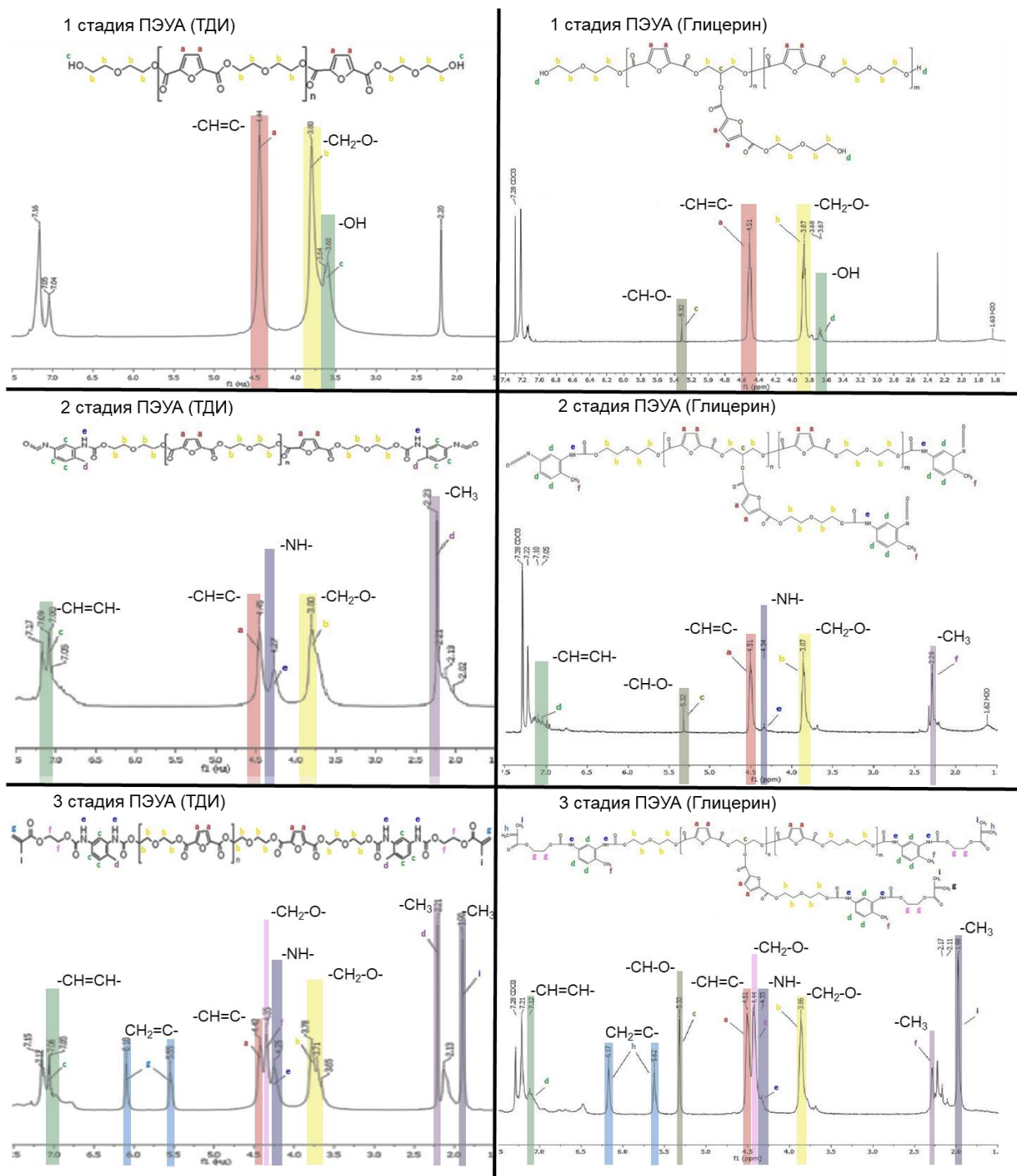


Рисунок 3.4. ЯМР спектры ПЭУА по стадиям

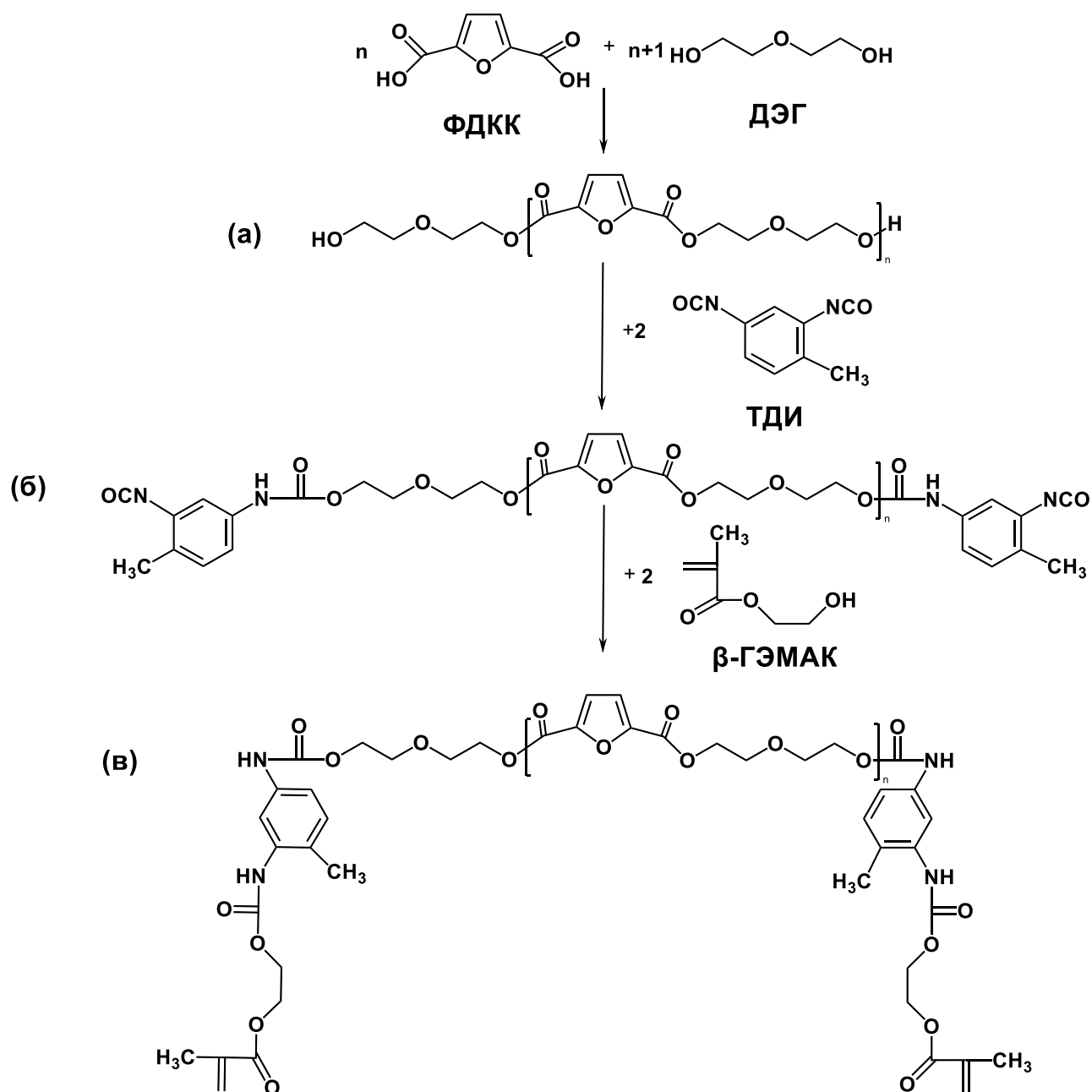


Рисунок 3.5. Продукты, получающиеся в ходе синтеза ПЭУА (ТДИ):  
 а – олигоэфир ФДКК и ДЭГ; б – полиэфир-уретан, полученный в ходе  
 реакции между олигоэфиром и ТДИ; в – готовый ПЭУА

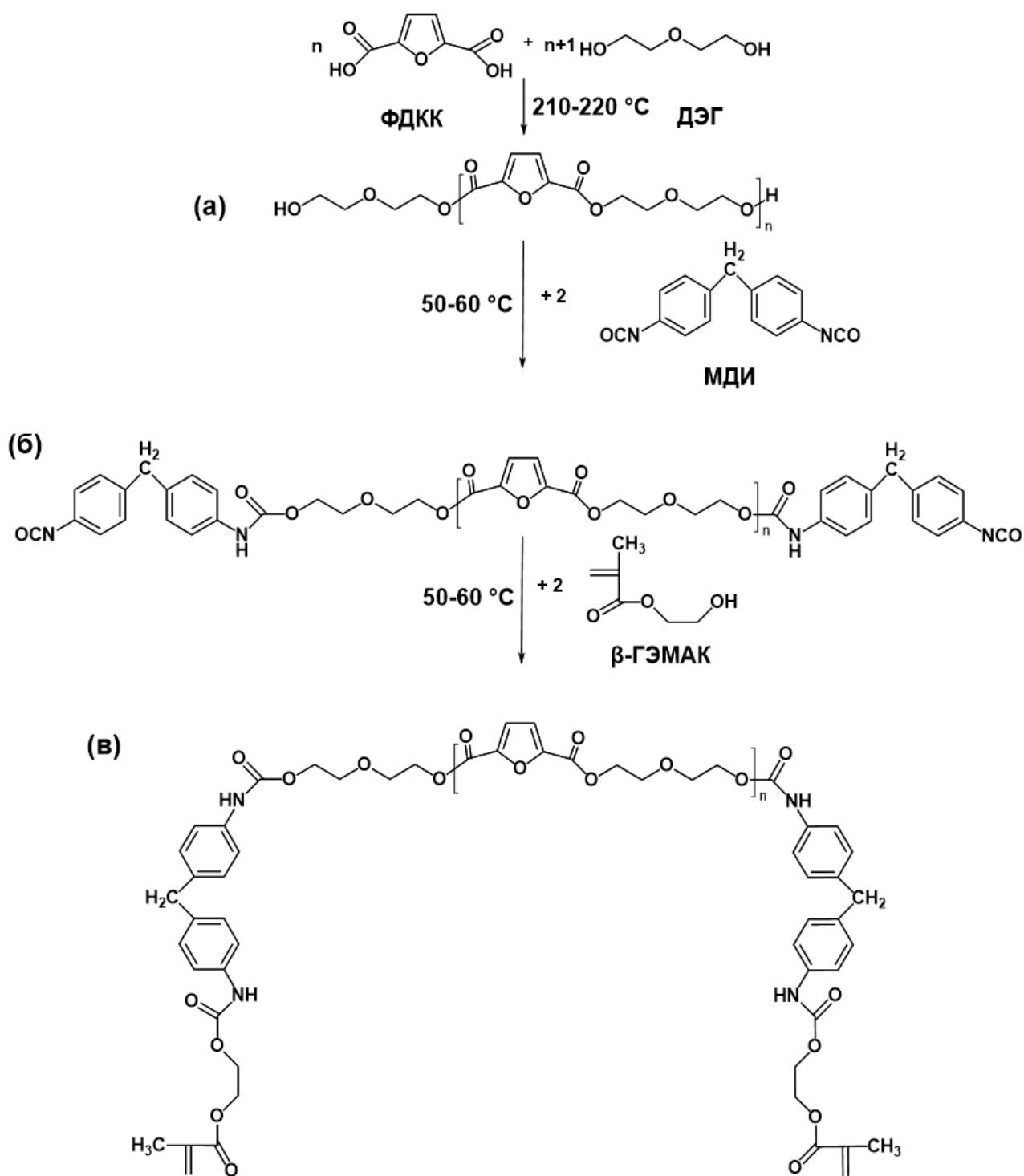


Рисунок 3.6. Продукты, получающиеся в ходе синтеза ПЭУА (МДИ): а – олигоэфир ФДКК и ДЭГ; б – полиэфир-уретан, полученный в ходе реакции между олигоэфиром и ТДИ; в – готовый ПЭУА

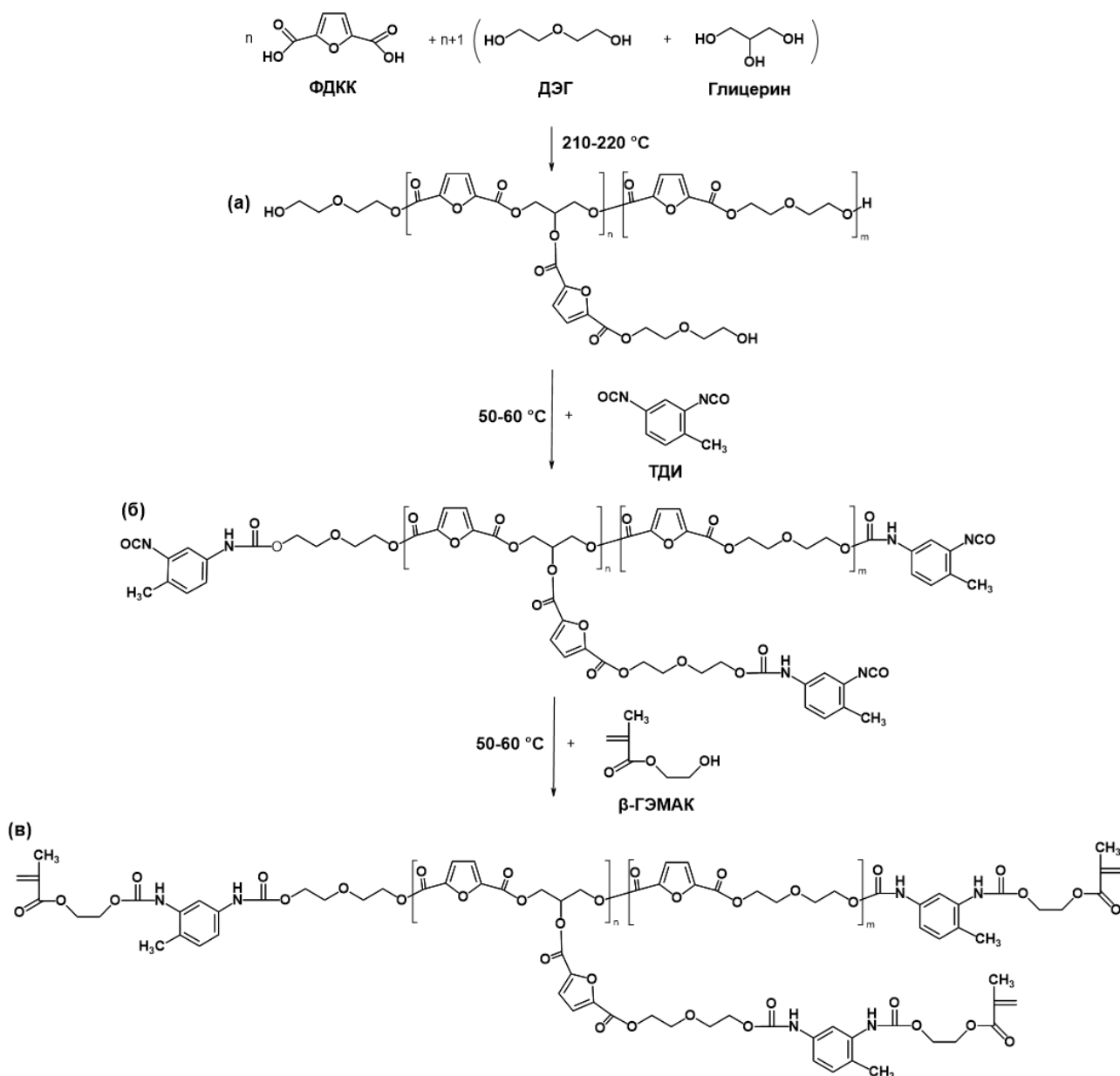


Рисунок 3.7. Продукты, получающиеся в ходе синтеза ПЭУА (Глицерин): а – олигоэфир ФДКК, ДЭГ и Глицерина; б – полиэфир-уретан, полученный в ходе реакции между олигоэфиром и ТДИ; в – готовый ПЭУА

Химические структуры синтезированного сшитого полимера были дополнительно охарактеризованы с использованием инфракрасной спектроскопии (рисунок 3.8). Также был проведен анализ ИК-спектров природных волокон и готовых композиционных материалов.

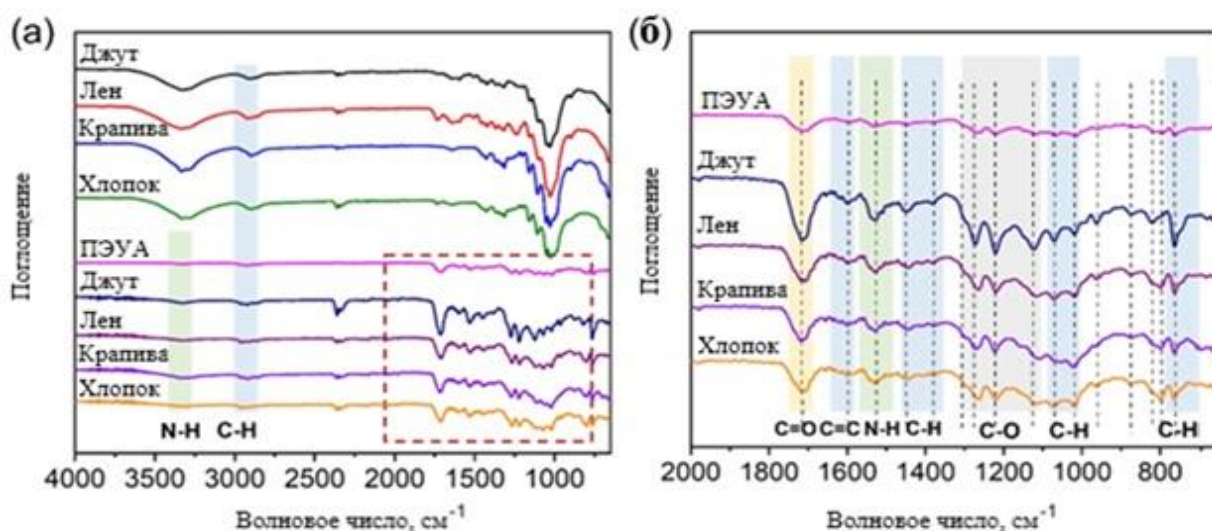


Рисунок 3.8. ИК спектры натуральных волокон, сшитого ПЭУА и композиционных материалов в диапазоне 4000 - 650  $\text{см}^{-1}$  (а) и увеличенных в диапазоне 2000 - 650  $\text{см}^{-1}$

Полосы поглощения в ИК спектре натуральных волокон (джут, лен, крапива, хлопок) практически идентичны и содержат определенные полосы при 3330, 2920, 1426, 1372, 1313, 1158, 1104, 1051, 1028 и 896  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие типичным целлюлозным структурам.

Спектры сшитого ПЭУА и композиционных материалов на его основе содержат выраженную широкую полосу поглощения при 1720  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в составе сложноэфирной группы. Полоса при 1595  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец, а полоса около 1530  $\text{см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями связи  $\text{N}-\text{H}$  уретановых групп [207]. В диапазоне 1300-1000  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются валентные колебания связи  $\text{C}-\text{O}$ . Валентные и деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  проявляются при 3000-2900  $\text{см}^{-1}$ , 1450  $\text{см}^{-1}$ , 1370  $\text{см}^{-1}$  и 760  $\text{см}^{-1}$ . Анализ показал отсутствие свободной группы  $\text{NCO}$  в диапазоне 2240-2275  $\text{см}^{-1}$ . В целлюлозной структуре природных волокон присутствует широкая полоса поглощения гидроксильной группы при 3330  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой снижается

после введения ПЭУА, в то время как, интенсивность и резкость полосы карбонильной группы при  $1720\text{ см}^{-1}$  увеличивается.

Проведены исследования по разработке композиционных материалов на основе полиэфир-уретанакрилатной смолы. В качестве армирующих наполнителей использовались натуральные растительные волокна (джут, лён, крапива, хлопок), синтетические волокна (углеродные, стеклянные, арамидные) и минеральные волокна (базальт). Также было проведено исследование по разработке композиционных материалов на основе комбинированных синтетических и минеральных волокон с натуральными.

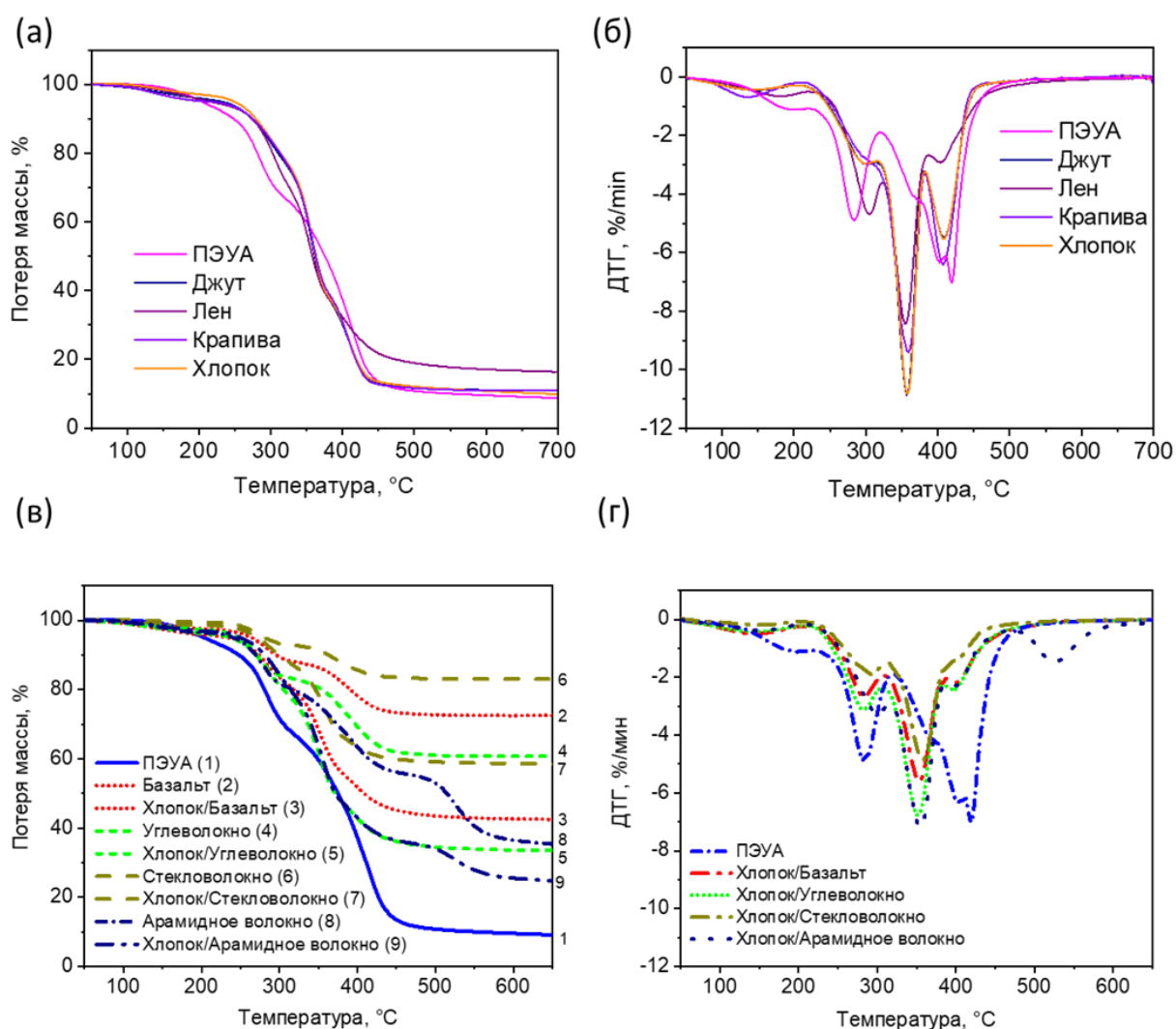


Рисунок 3.9. Кривые ТГА (а, в) и ДТГ (б, г) шитого ПЭУА и армированных волокном композиционных материалов, зарегистрированные в среде азота при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Термическая стабильность композиционных материалов является критически важным параметром, который необходимо учитывать при производстве, материалов специального назначения. Для оценки термической стабильности композиционных материалов широко применяется термогравиметрический анализ (ТГА), позволяющий определить изменение массы образца в зависимости от температуры. На рисунке 3.9 представлены ТГА кривые и соответствующие дифференциальные кривые потери массы (ДТГ) для сшитых образцов ПЭУА и композиционных материалов, снятые в атмосфере азота. В интервале температур 190-230 °С наблюдается потеря массы сшитого ПЭУА, связанная с выделением летучих компонентов и непрореагировавших мономеров. При 200-250 °С начинается термическое разложение полимера, сопровождающееся испарением летучих веществ и непрореагировавших мономеров. Потеря массы в диапазоне 250-300 °С преимущественно обусловлена деструкцией полиакрилатных звеньев ПЭУА. В интервале 300-450 °С происходит дальнейшее разложение материала, которое может быть связано с деструкцией уретановых связей [208]. При температуре выше 450 °С наблюдается окончательное разрушение поперечных связей, свидетельствующее о полной термической дегградации полиметилметакрилатных цепей.

В таблице 3.9 представлены параметры для оценки термической стабильности полученных композиционных материалов: температура потери 5 % массы ( $T_{5\%}$ ), температура потери 50 % массы ( $T_{50\%}$ ), температура максимальной скорости потери массы ( $T_{\text{макс1}}$ ) и зольный остаток ( $W_{\text{уг}}$ ). Анализ данных показывает, что влияние армирующих компонентов на термические характеристики композиционных материалов зависят от типа волокон. Для материалов, армированных натуральными и синтетическими волокнами, характерны меньшие значения  $T_{50\%}$  и зольного остатка при 600 °С, вследствие того, что основным компонентом данных волокон является целлюлоза, подвергающаяся термическому разложению на твердый

остаток и газы, такие как диоксид углерода, при температуре 250-400 °С [209, 210]. В то время как минеральные волокна практически не разлагаются в этих условиях, что способствует большей термической стабильности и количеству зольного остатка.

Максимальный пик на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) композиционных материалов, наблюдаемый при температуре  $T_{\max 2} = 355-358$  °С, может быть обусловлен термодеструкцией целлюлозы, входящей в состав натуральных волокон [211, 212] (рисунок 3.9 б). Термическая стабильность ПЭУА, синтезированного из ФДКК, сопоставима с аналогичными характеристиками полиуретанакрилатных полимеров, описанных в [213–215].

Таблица 3.9. Тепловые свойства сшитого ПЭУА и композиционных материалов, армированных натуральным волокном

Образец	$T_{5\%}$ , °С	$T_{50\%}$ , °С	$T_{\max 1}$ , °С	$T_{\max 2}$ , °С	$T_{\max 3}$ , °С	$W_{\text{уг}}$ при 600 °С, %
Сшитый ПЭУА	201	374	284	402	419	9,6
Джут	225	360	302	357	409	11,1
Лен	211	357	304	355	403	16,4
Крапива	212	362	293	358	407	11,0
Хлопок	248	362	305	358	411	13,9
Базальт	253	-	282	-	397	72,5
Хлопок / Базальт	232	408	284	357	398	42,6
Углеволокно	247	-	274	-	389	60,7
Хлопок / Углеволокно	215	371	284	355	397	33,6
Стекловолокно	279	-	277	-	372	82,9
Хлопок / Стекловолокно	221	-	289	358	404	58,7
Арамидное волокно	234	514	279	-	399	35,7
Хлопок / Арамидное волокно	245	375	299	352	402	25,1

У всех исследованных образцов были определены механические характеристики, включая прочность при разрыве и изгибе. Результаты представлены на рисунках 3.10, 3.12–3.15 и в таблице 3.10. Образцы с

натуральными волокнами демонстрировали боковой излом по всей ширине, при этом адгезионная связь не была нарушена.

Согласно литературным данным, хрупкий характер разрушения композиционных материалов свидетельствует об эффективном взаимодействии между полимерной матрицей и наполнителем. Образцы с синтетическими волокнами характеризовались разрывом с неровными краями и разрушением в плоскости композиционного материала, что объясняется высокой прочностью волокон по сравнению с адгезионной прочностью между матрицей и волокнами.

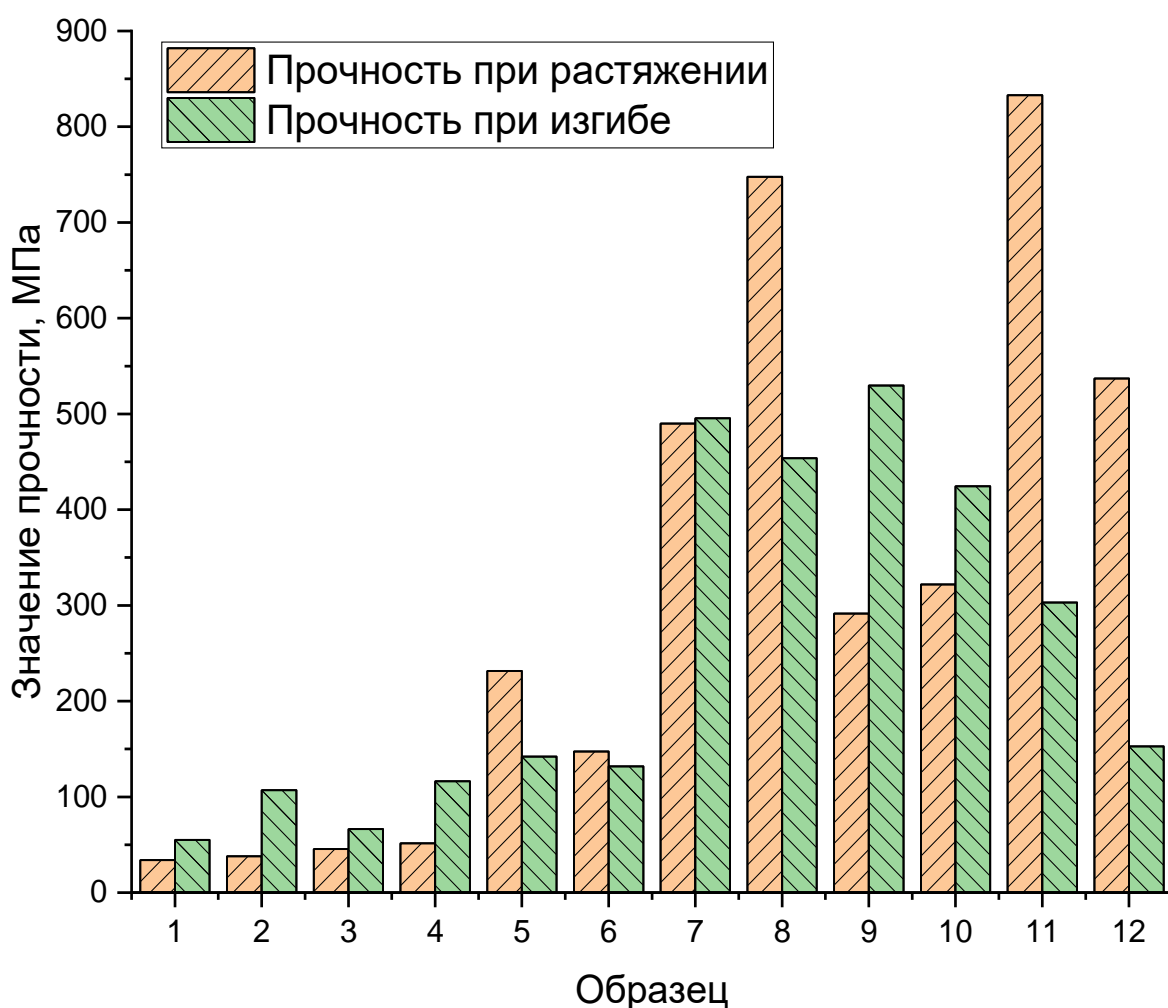


Рисунок 3.10. Прочность композиционных материалов ПЭУА (ТДИ): 1 – Джут, 2 – Лен, 3 – Крапива, 4 – Хлопок (бязь), 5 – Базальт, 6 – Бязь/Базальт, 7 – Углеволокно, 8 – Бязь/Углеволокно, 9 – Стекловолокно, 10 – Бязь/Стекловолокно, 11 – Арамидное волокно, 12 – Бязь/Арамидное волокно

Детальный анализ поверхности разрушения образцов при растяжении был проведен с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), как представлено на рисунке 3.11. Результаты СЭМ демонстрируют, что разрыв волокон является доминирующим механизмом разрушения в композиционных материалах на основе ПЭУА. В композиционном материале, армированном джутом, наблюдались также эффекты вытягивания волокон. Присутствие волокон, выходящих из матрицы, свидетельствует о неудовлетворительном межфазном взаимодействии на границе раздела компонентов композиционного материала.

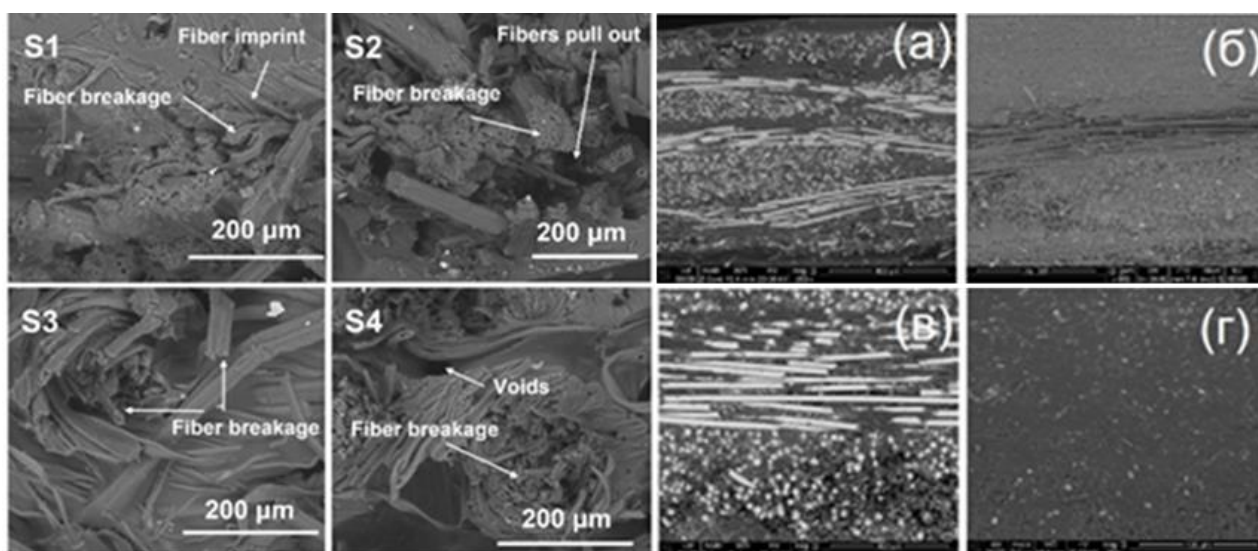


Рисунок 3.11. СЭМ изображения мест разрушения композиционных материалов, изготовленных с использованием ткани из джута (S1), льна (S2), крапивы (S3), хлопка (S4), а также базальтового (а), угле- (б), стекло- (в) и арамидного (г) волокон в качестве наполнителя

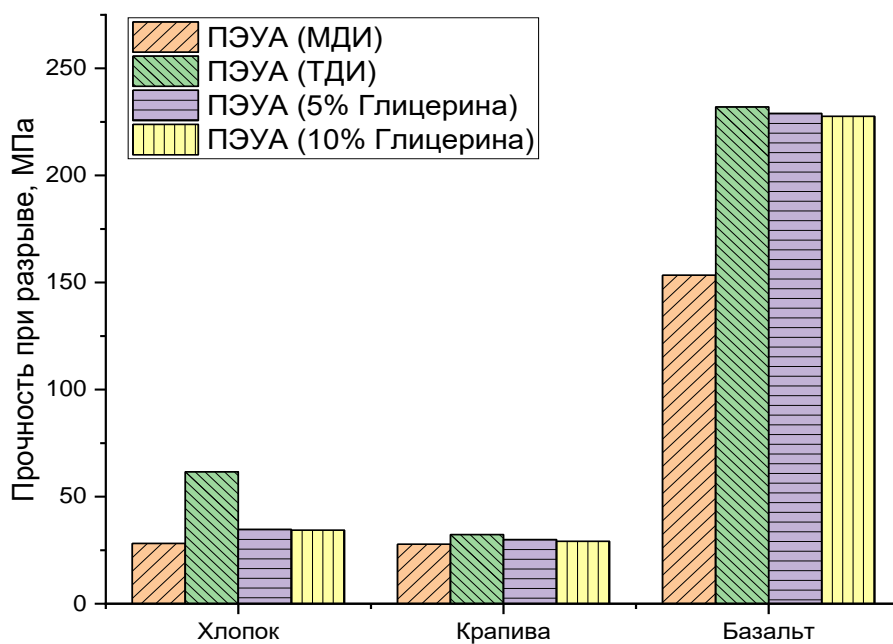


Рисунок 3.12. Сравнение прочности при разрыве композиционных материалов ПЭУА

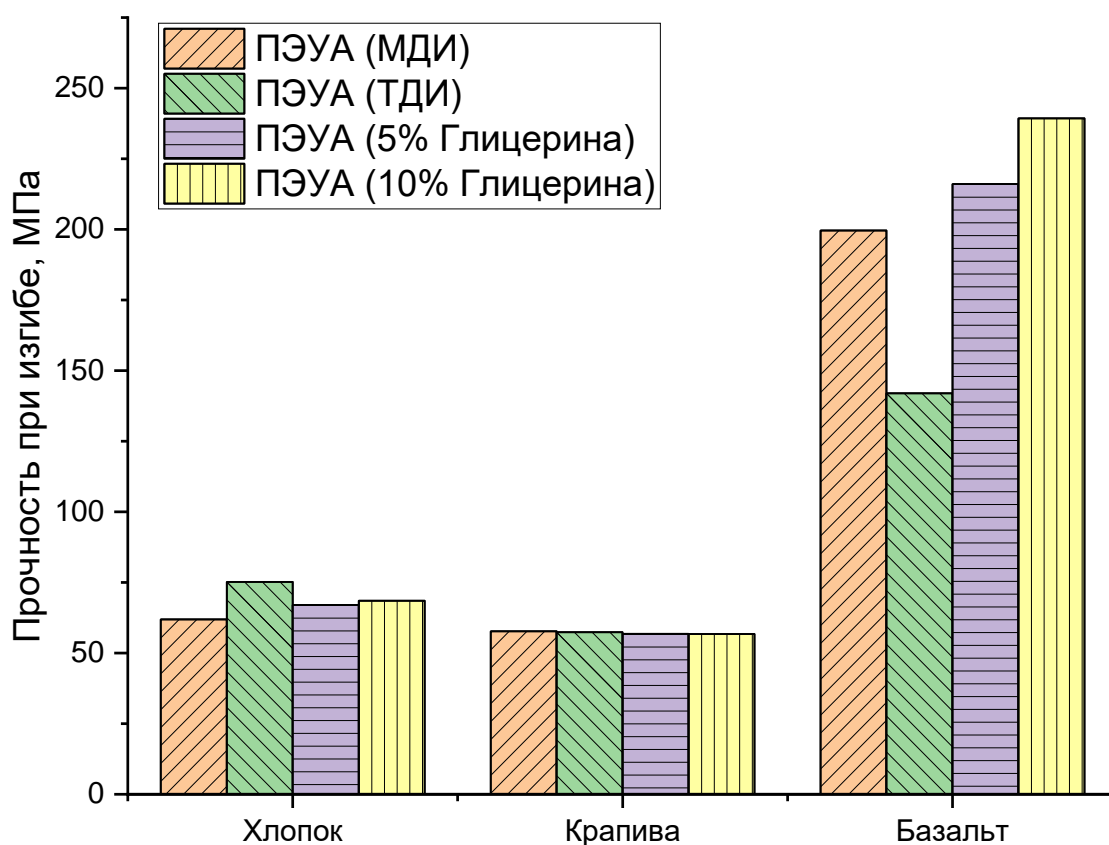


Рисунок 3.13. Сравнение прочности при изгибе композиционных материалов ПЭУА

При анализе прочностных характеристик различных матриц на основе ПЭУА (рисунки 3.12, 3.13) установлено, что композиционные материалы ПЭУА с ТДИ демонстрируют максимальную прочность при разрыве. Это обусловлено высокой прочностью самой матрицы. В то же время, композиционные материалы ПЭУА, модифицированные глицерином (10 мол. %), характеризуются наибольшей прочностью при изгибе, что объясняется повышенной жесткостью матрицы, обусловленной более разветвленной структурой.

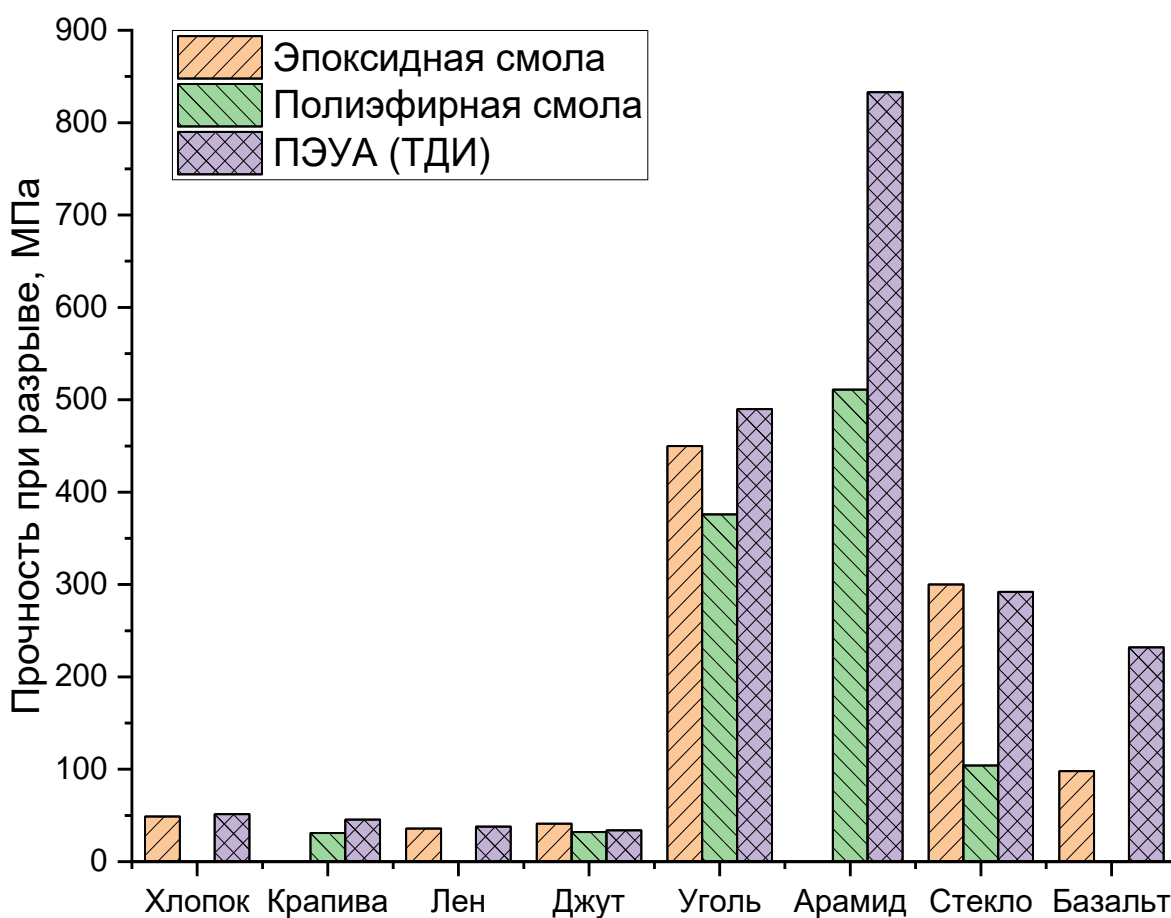


Рисунок 3.14. Сравнение прочности при разрыве композиционных материалов ПЭУА с другими матрицами

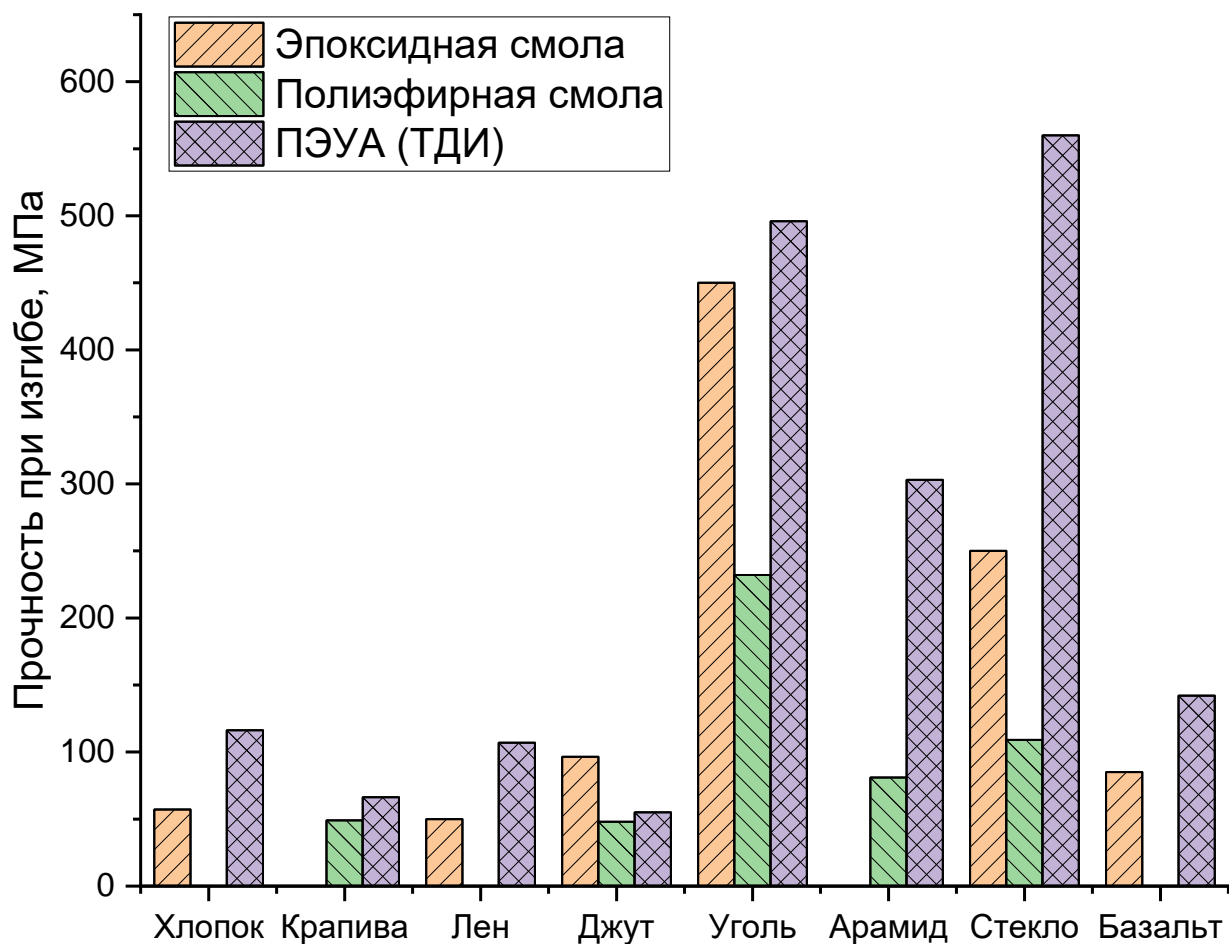


Рисунок 3.15. Сравнение прочности при изгибе композиционных материалов ПЭУА с другими матрицами

На рисунках 3.14, 3.15 и в таблице 3.10 представлены результаты сравнительного анализа прочностных характеристик композиционных материалов с различными типами матриц: ПЭУА, полиэфирмалеиновой и эпоксидной. Из представленных данных следует, что ПЭУА матрица демонстрирует прочностные свойства, сопоставимые с эпоксидной смолой, а в некоторых случаях превосходит её. Наивысшие значения прочности на изгиб зафиксированы для углепластика, стеклопластика, базальтопластика, а также композиционных материалов на основе ПЭУА с волокнистыми наполнителями из хлопка и льна.

Таблица 3.10. Сравнительные характеристики композиционных материалов, армированных натуральным волокном, на основе синтезированного ПЭУА и других связующих [216–219]

Полимерная матрица	Тип волокна	Метод формования	Прочность при разрыве (МПа)	Прочность при изгибе, МПа
Эпоксидная смола	Лён	Ручная выкладка	35.85	49.95
	Джут		41.08	96.52
	Сизаль		29.96	63.37
Непредельная полиэфирная смола (Revesol P9509)	Джут	Ручная выкладка	32.0	48
	Крапива		31.0	49
Эпоксидная смола	Хлопок	Компрессионное формование	48.92	57.08
ПЭУА	Хлопок	Ручная выкладка	51,4	116,3
	Крапива		45,6	66,3
	Джут		34,0	55,1
	Лен		37,9	106,9

Экспериментально установлено, что прочностные характеристики композиционных материалов на основе синтезированной ПЭУА смолы, армированных природными, синтетическими и минеральными волокнами, сопоставимы с аналогичными характеристиками ПКМ, полученных на базе других полимерных матриц, включая эпоксидные смолы [220, 221] и полиэфирную смолу на основе ФДКК [196].

Водопоглощение является ключевым физико-механическим параметром полимерных композиционных материалов, который необходимо учитывать при их дальнейшей переработке в детали и конструкции. Результаты испытаний на водопоглощение полученных композиционных материалов представлены на рисунках 3.16 и 3.17.

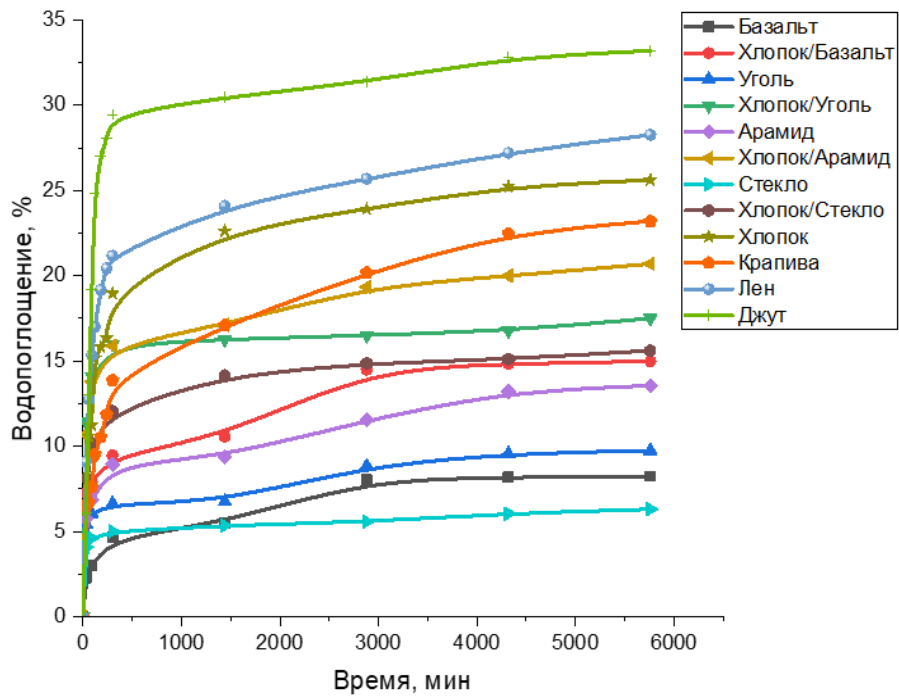


Рисунок 3.16. Кривые водопоглощения композиционных материалов ПЭУА (ТДИ)

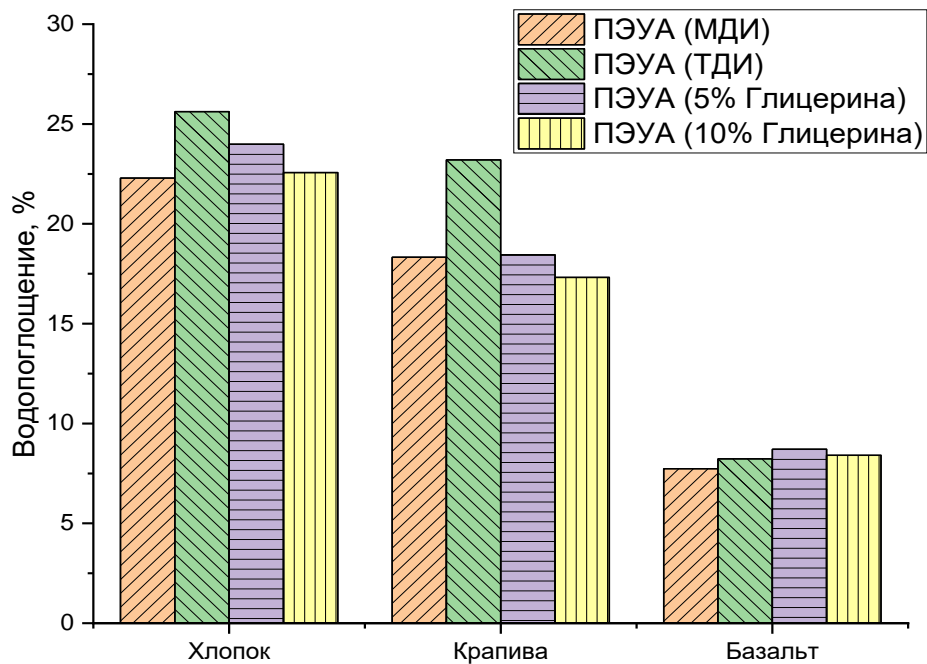


Рисунок 3.17. Сравнение водопоглощения композиционных материалов ПЭУА

Как и предполагалось, при введении целлюлозного волокна в полимерную матрицу водопоглощение композиционного материала

увеличивается. Это обусловлено более высокой гидрофильностью природных волокон по сравнению с синтетическими [222]. Водопоглощение ПКМ с наполнителем из углеродного волокна и хлопка, продемонстрировавшего максимальные показатели прочности, составило 17,6 %, что соответствует результатам, полученным для других гибридных композиционных материалов, содержащих натуральные волокна [223, 224]. При анализе водопоглощения композиционных материалов с различными матрицами на основе ПЭУА (рисунок 3.17) установлено, что значения изменяются незначительно. Минимальные значения водопоглощения характерны для композиционных материалов с матрицей ПЭУА на основе метилendifенилдиизоцианата (МДИ).

Добавление к стекло- и углеволокну хлопчатобумажной ткани приводит к увеличению предела прочности при разрыве композиционных материалов на 11 % и 53 % соответственно (рисунок 3.10). Механические характеристики композиционного материала на основе углеволокну и хлопчатобумажной ткани сопоставимы с аналогичными показателями композиционных материалов, армированных арамидным волокном. Ранее было установлено, что в композиционном материале на основе льняного и углеволокну добавление целлюлозного волокна улучшает ударную вязкость за счет подавления распространения трещин, в то время как углеродное волокно повышает термостойкость, водостойкость, общую прочность и жесткость гибридных композиционных материалов [225]. Визуальный анализ области повреждения при растяжении образцов полимерных композиционных материалов, содержащих минеральные и синтетические наполнители, показывает, что их разрушение преимущественно происходит путем отслоения волокон от полимерной матрицы. При добавлении хлопковой ткани к угле- и стекловолокнистым наполнителям, нагрузка более равномерно распределяется между наполнителем и связующим, что приводит к увеличению прочности композиционного материала. Для таких композиционных материалов характерно разрушение, сопровождающееся

разрывом волокон. Это обусловлено более высокой адгезией целлюлозных волокон к ПЭУА связующему [197], что способствует увеличению прочности композиционного материала.

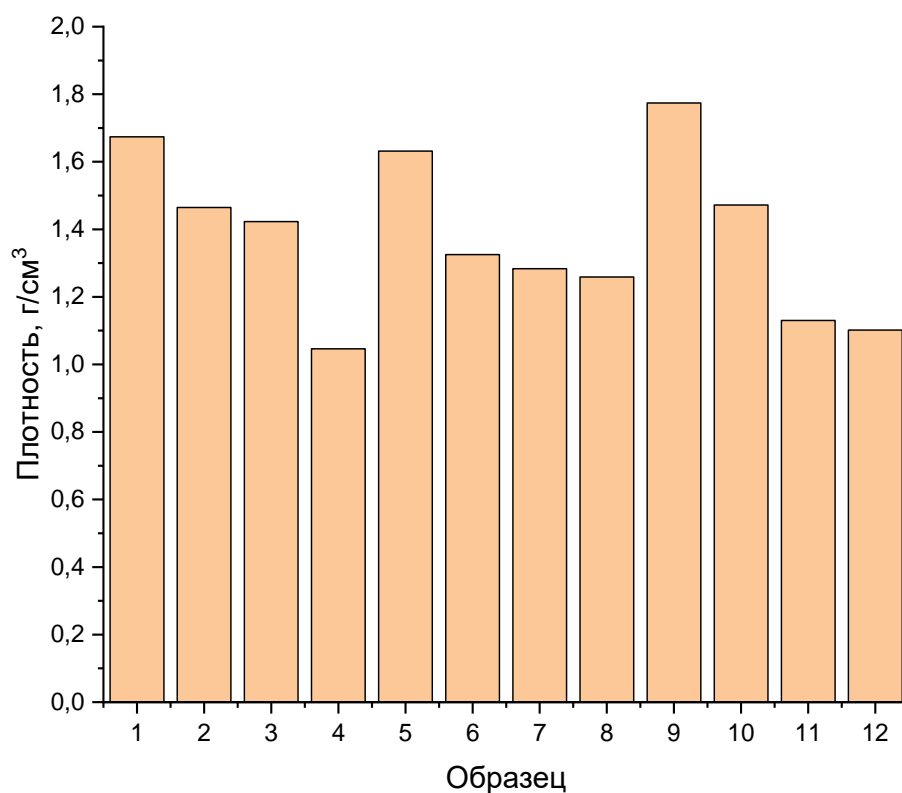


Рисунок 3.18. Плотность композиционных материалов ПЭУА (ТДИ): 1 – Джут, 2 – Лен, 3 – Крапива, 4 – Хлопок (бязь), 5 – Базальт, 6 – Бязь/Базальт, 7 – Углеволокно, 8 – Бязь/Углеволокно, 9 – Стекловолокно, 10 – Бязь/Стекловолокно, 11 – Арамидное волокно, 12 – Бязь/Арамидное волокно

К основным преимуществам использования ПКМ, содержащих как натуральные, так и синтетические наполнители, относят сочетание низкой плотности с высокой механической прочностью. Снижение плотности композиционных материалов способствует уменьшению массы изделий, изготовленных из этих материалов, что позволяет оптимизировать потребление мощности двигателей в транспортных средствах, таких как автомобили и самолеты, путем увеличения доли полезной нагрузки.

Исследования показали, что использование ПЭУА в качестве полимерного связующего в ПКМ, содержащих как натуральные, так и синтетические наполнители, композиционных материалах приводит к снижению их плотности на 2–20 % по сравнению с традиционными моноволоконными композиционными материалами, в зависимости от типа применяемого волокна (рисунок 3.18).

## 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЕЕ ОСНОВЕ

### 4.1. Технология синтеза полиэфир-уретанакрилата

Для синтеза полиэфир-уретанакрилата был выбран периодический способ производства. Данный способ имеет ряд преимуществ, такие как:

- **Технологическая адаптивность.** Периодический метод производства обеспечивает быструю перенастройку технологического процесса для выпуска новой продукции и обработки разнообразных видов сырья. Это достигается за счёт модификации конфигурации оборудования и формирования новых функциональных связей между его компонентами.

- **Мониторинг параметров технологического процесса.** Автоматизированные системы управления позволяют осуществлять точное регулирование параметров на каждом этапе и своевременно выявлять отклонения в реакциях. Особенно актуально для сложных химических процессов, где поддержание строго определённых условий является критически важным для достижения требуемых характеристик продукции.

- **Экономическая эффективность.** Периодический характер процесса минимизирует затраты на электроэнергию, необходимые для поддержания непрерывного функционирования реактора.

Согласно разработанной принципиальной технологической схеме (рисунок 4.1), процесс осуществляется следующим образом:

#### **Стадия полиэтерефикации ДЭГ и ФДКК:**

Из мерников 2 и 3 в реактор 9, снабженный якорной мешалкой, поступает ДЭГ и ксилол, после чего при перемешивании в реактор из мерника 1 загружается ФДКК в количестве, указанном в таблице 4.1. Реакционную смесь медленно нагревают до 215 °С. Пары ксилола и реакционной воды поступают в холодильник 7 и их конденсат собирается в

флорентийском сосуде 8. На протяжении всей стадии поликонденсации контролируют уровень ксилола в флорентийском сосуде, который должен постоянно находиться на уровне перетока в реактор.

Производят выдержку реакционной смеси при температуре 215 °С. Во время нагрева и в первые 2 часа выдержки реакционную воду каждые 20 минут сливают через сбросной кран флорентийского сосуда.

Таблица 4.1. Нормы загрузки на стадию получения полиэфира (на тонну готового продукта)

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		К-во вещ-ва, Кмоль
				техн.	100 %	
1	ДЭГ	106	99,0	160,60	159,00	1,50
2	ФДКК	156	99,0	156,00	156,00	1,00
3	Ксилол	106,17	техн.	55,00	55,00	0,24
Итого:				371,60	370,00	

Ориентировочное количество воды, которая должна выделиться во время синтеза – 36 кг на тонну готового продукта.

Первую пробу реакционной массы на анализ для определения кислотного числа отбирают через 6 часов после начала выдержки. Затем пробы реакционной массы для проверки кислотного числа отбирают каждые три часа.

Процесс считают законченным, если кислотное число основы не превышает 15 мг КОН/г.

После достижения требуемого показателя кислотного числа реактор охлаждают до 60 °С.

### **Стадия модификации полиэфира ТДИ и β-ГЭМАк.**

В реактор к полиэфиру из мерника 5 подают рецептурное количество толуиленизоцианата (ТДИ) (таблица 4.2). Проводят выдержку реакционной смеси при температуре 55-60 °С. По прошествии трех часов производят отбор пробы реакционной массы для определения массовой доли

изоцианатных групп. Далее пробы отбирают каждый час. Процесс ведут до достижения массовой доли изоцианатных групп не более 9,5 %.

Таблица 4.2. Нормы загрузки на стадии модификации полиэфира толуиленизоцианатом и  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилатом (на тонну готового продукта)

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		К-во вещ-ва, Кмоль
				техн.	100 %	
1	Полиэфир	558,0	83,61	335,60	280,60	0,503
2	ТДИ	174,2	техн.	174,20	174,20	1,000
3	$\beta$ -ГЭМАк	130,0	техн.	130,00	130,00	1,000
4	Гидрохинон	110,1	техн.	0,10	0,10	0,001
5	Ксилол	106,17	техн.	5,00	-	0,047
Итого:				644,90	584,90	

После достижения указанного значения в реактор из мерника 4 загружают гидрохинон согласно рецептуре (таблица 4.2). Перемешивают реакционную массу в течение 20 минут. Затем из мерника 6 в реактор поступает  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилат ( $\beta$ -ГЭМАк) (таблица 4.2) и продолжают выдержку при температуре 55-60 °С. Процесс ведут до достижения массовой доли свободных изоцианатных групп не более 1,0 %.

#### **Стадия растворения ПЭУА смолы в метилметакрилате.**

Данную стадию технологического процесса проводят в смесителе 14. В него из мерника 11 загружают метилметакрилат в количестве 80 % от рецептурного и гидрохинон из мерника 13 (таблица 4.3). Далее в смеситель 14 при постоянном перемешивании перекачивают полиэфир-уретанакрилат из реактора 9 с помощью шестерёнчатого насоса 10. Температура смолы в реакторе во время перекачивания должна находиться на уровне 65-70 °С. После окончания перекачивания реактор охлаждают в течение 20 минут подачей обратной воды в рубашку. Затем в реактор 9 из мерника 12 загружают оставшееся количество метилметакрилата, перемешивают в

течение 30 минут и перекачивают шестерёнчатый насос 10 в смеситель 14 промывая линию.

Таблица 4.3. Нормы загрузки на стадии растворения ПЭУА в ММА (на тонну готового продукта)

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		К-во вещ-ва, Кмоль
				техн.	100 %	
1	ПЭУА	1166	91,4	644,90	584,90	0,502
2	ММА	100,12	техн.	400,00	400,00	3,995
3	Гидрохинон	110,1	техн.	0,10	0,10	0,001
Итого:				1045,00	985,00	

Готовое связующее перемешивают в течение 2 часов и отбирают пробу, которая должна быть однородной и прозрачной. В противном случае перемешивание продолжают, отбирая пробы каждые 30 минут.

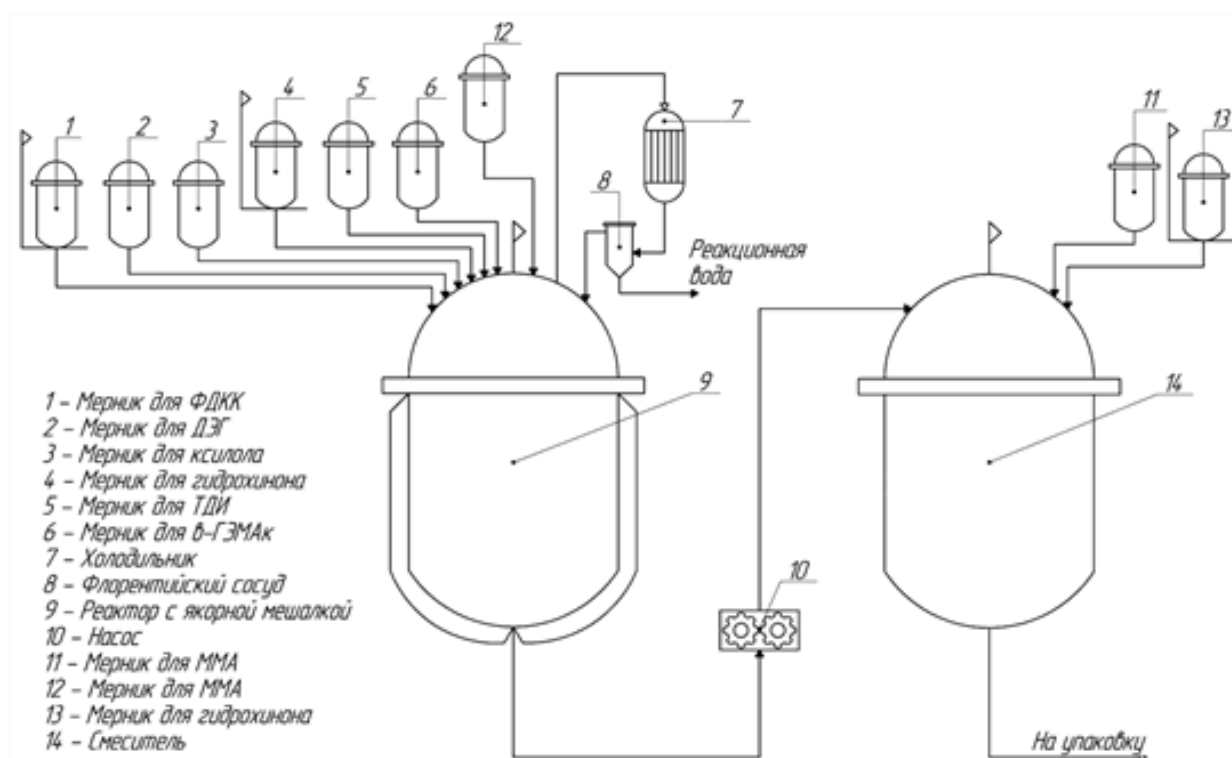


Рисунок 4.1. Принципиальная технологическая схема синтеза ПЭУА

## **4.2. Технология пропитки тканевого армирующего материала**

Для создания композиционных материалов применяются различные технологические методы, включая контактное (ручное) формование, вакуумное формование, вакуумную инфузию, формование с подачей смолы и автоклавное формование. Автоклавное формование обеспечивает наивысшие прочностные характеристики, но является наиболее дорогостоящим и используется в основном для производства материалов, применяемых в военной и аэрокосмической промышленности. Наиболее распространенной технологией является контактное формование, отличающееся простотой и экономичностью, однако оно характеризуется низкой производительностью из-за необходимости ручной пропитки каждого слоя армирующего материала.

Низкая производительность контактного формования обусловлена трудоемкостью процесса ручной пропитки каждого отдельного слоя армирующего материала, что существенно ограничивает скорость производства изделий.

Для повышения производительности можно использовать армирующий материал, предварительно пропитанный связующим составом на специализированном оборудовании. Эта технология особенно эффективна при изготовлении изделий круглого сечения, таких как бочки, трубы и корпуса самолетов или вертолетов, путем намотки предварительно пропитанных волоконных материалов на оснастку.

В случае интеграции технологии предварительной пропитки в производственный процесс, схема изготовления волокнистых композиционных материалов примет следующий вид:

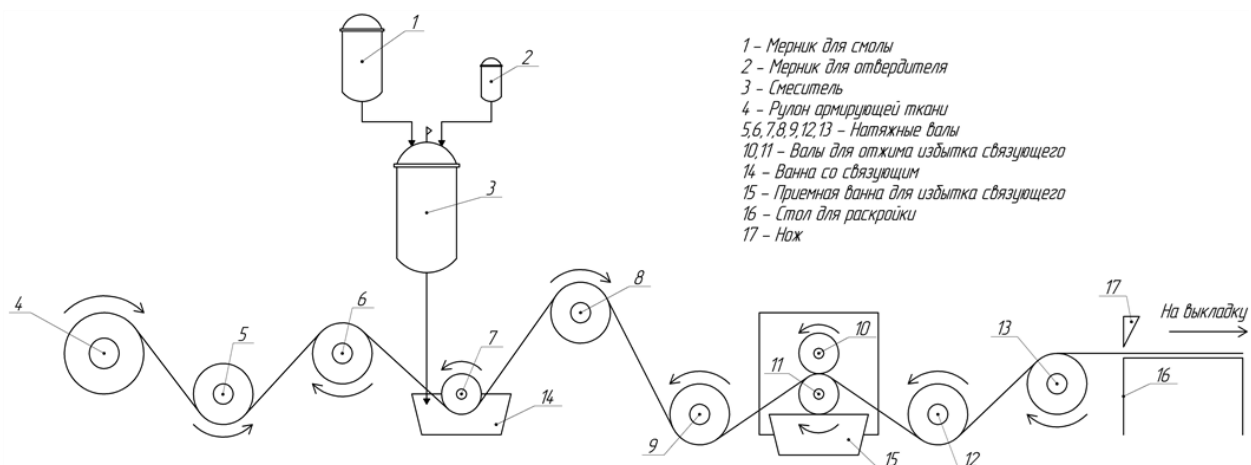


Рисунок 4.2. Принципиальная технологическая схема пропитки тканевого армирующего материала

Согласно представленной выше схеме, пропитка армирующего материала выглядит следующим образом:

В смеситель 3 поступает смола и отвердитель из мерников 1 и 2 соответственно. После перемешивания связующее поступает в ванну 14. Армирующий материал из рулона 4 проходит через натяжные валы 5, 6 и поступает в ванну со связующим 14, после чего через натяжные валы 8, 9 поступает в узел для удаления избытка смолы, отжимающейся валами 10, 11 и попадающей в приемную ванну 15. Затем материал проходит через натяжные валы 12, 13 и попадает на стол для раскройки 16, где ножом 17 отрезается необходимое количество материала. Отрезанный материал отправляется на дальнейшую выкладку.

Данный способ предварительной пропитки позволяет не только повысить производительность, за счет снижения времени необходимого для пропитки армирующего материала, но и снизить расход связующего и стандартизировать его содержание в готовом изделии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены исследования, направленные на получение новых полимерных связующих на основе возобновляемого сырья, изучение их свойств и использование в качестве матриц для создания композиционных материалов с последующим исследованием их физико-механических свойств. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Впервые изучены технологические особенности синтеза непредельных полиэфиров, а именно полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата, на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, получаемой из возобновляемого растительного сырья, что способствует продвижению экономики замкнутого цикла.

2. Показана принципиальная возможность получения связующих с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты, применение которых приводит к получению композиционных материалов с более высокими физико-механическими свойствами, чем аналогичные материалы на основе коммерческих непредельных полиэфиров;

3. С применением методов ЯМР и ИК-спектроскопии определены структуры полученных полимеров и промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфир-уретанакрилата.

4. Установлено, что для синтеза полиэфирмалеината на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты оптимальными являются следующие мольные соотношения исходных соединений: 1,1 (диэтиленгликоль) : 0,74 (малеиновый ангидрид) : 0,26 (2,5-фурандикарбоновая кислота), позволяющие получить связующие, приводящие к композиционным материалам с прочностью при разрыве и изгибе до 511 МПа и 232 МПа соответственно, что не уступает аналогичным показателям материалов на основе полиэфиров с фталевым ангидридом.

5. Установлено, что для полиэфир-уретанакрилата на основе ФДКК оптимальным являются следующие мольные соотношения исходных соединений: 2 (2,5-фурандикарбоновая кислота) : 3 (диэтиленгликоль) : 2 (толуилендиизоцианат) : 2 ( $\beta$ -гидроксиэтилметакрилат), позволяющее получить связующее с высокой механической прочностью при разрыве 27 МПа и оптимальной вязкостью 280 мПа·с.

6. Установлено, что при синтезе полиэфир-уретанакрилата замена изоцианатного компонента – толуилендиизоцианата на метилendifенилдиизоцианат – приводит к увеличению вязкости до 340 мПа·с и снижению прочности при разрыве до 25 МПа; добавление глицерина в количестве 5 мол. % к диэтиленгликолю на стадии синтеза олигоэфира, также негативно влияет на вязкость (460 мПа·с) и предел прочности при разрыве (26,4 МПа). Дальнейшее увеличение количества глицерина приводит к росту вязкости смолы до 510 мПа·с. и незначительному снижению прочности при разрыве до 26,0 МПа. Однако наряду с этим происходит увеличение жесткости отвержденной смолы, что способствует повышению прочности при изгибе материалов, армированных минеральным наполнителем.

7. Установлено, что прочность при разрыве и изгибе композиционных материалов с полиэфир-уретанакрилатной матрицей выше, чем у материалов с классическими непредельными полиэфирными связующими. Так, для углепластика на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата прочность достигла 489,9 МПа и 495,5 МПа, при разрыве и изгибе соответственно, тогда как углепластик на основе разработанного полиэфирматеината показал меньшую прочность (при разрыве 376 МПа, при изгибе 232 МПа).

8. Композиционные материалы с разработанными связующими соответствуют стандартам водопоглощения для материалов на основе коммерческих полимерных матриц. Комбинирование синтетических и

растительных волокон во время изготовления композиционных материалов позволяет снизить плотность материалов на 2-20 % без существенного снижения прочности, что можно использовать для облегчения готовых изделий.

9. Разработаны технологические рекомендации и принципиальные технологические схемы синтеза полиэфир-уретанакрилата с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовления на его основе композиционных материалов, армированных тканевым наполнителем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagdag, O. Epoxy pre-polymers as new and effective materials for corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium: Computational and experimental studies [Электронный ресурс] / O. Dagdag, Z. Safi, R. Hsissou, H. Erramli, M. El Bouchti, N. Wazzan, L. Guo, C. Verma, E.E. Ebenso, A. El Harfi // Sci Rep. Nature Publishing Group UK London. – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 11715. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419304363> (Дата обращения: 15.02.2024).
2. Khalil, H.P.S. A. Natural fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites: A review [Электронный ресурс] / H.P.S. Khalil Abdul, M.A. Tehrani, Y. Davoudpour, A.H. Bhat, M. Jawaid, A. Hassan // Journal of Reinforced Plastics and Composites. SAGE Publications Sage UK: London, England. – 2013. V. 32. – № 5. – P. 330–356. – URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0731684412458553> (Дата обращения: 15.02.2024).
3. Hsissou, R. Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations) [Электронный ресурс] / R. Hsissou, S. Abbout, R. Seghiri, M. Rehioui, A. Berisha, H. Erramli, M. Assouag, A. Elharfi // Journal of Materials Research and Technology. Elsevier. – 2020. – V. 9. – № 3. – P. 2691–2703. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419319581> (Дата обращения: 15.02.2024).
4. Dagdag, O. Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: Experimental and computational studies [Электронный ресурс] / O. Dagdag, R. Hsissou, A. El Harfi, Z. Safi, A. Berisha, C. Verma, E. Ebenso Eno, M.A. Quraishi, N. Wazzan, S. Jodeh // J Mol Liq. Elsevier. – 2020. – V. 315. – P. 113757. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220331603> (Дата обращения: 17.02.2024).

5. Hsissou, R. Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods [Электронный ресурс] / R. Hsissou, O. Dagdag, S. About, F. Benhiba, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Berisha, N. Hajjaji, A. Elharfi // J Mol Liq. Elsevier. – 2019. – V. 284. – P. 182–192. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219312243> (Дата обращения: 17.02.2024).

6. Hsissou, R. Synthesis and anticorrosive properties of epoxy polymer for CS in [1 M] HCl solution: Electrochemical, AFM, DFT and MD simulations [Электронный ресурс] / R. Hsissou, S. About, Z. Safi, F. Benhiba, N. Wazzan, L. Guo, K. Nouneh, S. Briche, H. Erramli, M.E. Touhami // Constr Build Mater. Elsevier. – 2021. – V. 270. – P. 121454. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820334589> (Дата обращения: 17.02.2024).

7. Ahmadijokani, F. Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of non-asbestos organic brake friction composites [Электронный ресурс] / F. Ahmadijokani, A. Shojaei, S. Dordanihaghighi, E. Jafarpour, S. Mohammadi, M. Arjmand // Wear. Elsevier. – 2020. – V. 452. – P. 203280. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164819316035> (Дата обращения: 20.02.2024).

8. Arabpour, A. Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings [Электронный ресурс] / A. Arabpour, A. Shockravi, H. Rezaia, R. Farahati // Surfaces and Interfaces. Elsevier. – 2020. – V. 18. – P. 100453. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023019304249> (Дата обращения: 22.02.2024).

9. Dong, Z. Composite modification mechanism of blended bio-asphalt combining styrene-butadiene-styrene with crumb rubber: A sustainable and environmental-friendly solution for wastes [Электронный ресурс] / Z. Dong,

T. Zhou, H. Luan, C. R. Williams, P. Wang, Z. Leng // J Clean Prod. Elsevier. – 2019. – V. 214. – P. 593–605. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619300046> (Дата обращения: 25.02.2024).

10. Van de Werken, N. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective [Электронный ресурс] / N. Van de Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, M. Tehrani // Addit Manuf. Elsevier. – 2020. – V. 31. – P. 100962. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860419311698> (Дата обращения: 25.02.2024).

11. Asim, A review on phenolic resin and its composites [Электронный ресурс] / M. Asim, N. Saba, M. Jawaid, M. Nasir, M. Pervaiz, O. Alothman // Curr Anal Chem. Bentham Science Publishers. – 2018. – V. 14. – № 3. – P. 185–197. – URL: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cac/2018/00000014/00000003/art00003> (Дата обращения: 27.02.2024).

12. Hsissou, R. Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution [Электронный ресурс] / R. Hsissou, S. About, A. Berisha, M. Berradi, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi // J Mol Struct. Elsevier. – 2019. – V. 1182. – P. 340–351. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286018314510> (Дата обращения: 27.02.2024).

13. Cheng, Q. Effect of fiber content and orientation on the scratch behavior of short glass fiber reinforced PBT composites [Электронный ресурс] / Q. Cheng, H. Jiang, Y. Li // Tribol Int. Elsevier. – 2020. – V. 146. – P. 106221. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X20300645> (Дата обращения: 01.03.2024).

14. Baek, Y. Thermal transfer, interfacial, and mechanical properties of carbon fiber/polycarbonate-CNT composites using infrared thermography [Электронный ресурс] / Y. Baek, P.S. Shin, J.H. Kim, H.S. Park, L. K. DeVries,

J.M. Park // Polym Test. Elsevier. – 2020. – V. 81. – P. 106247. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941819308359>

(Дата обращения: 02.03.2024).

15. De, S. Interface modification of carbon fiber reinforced epoxy composite by hydroxyl/carboxyl functionalized carbon nanotube [Электронный ресурс] / S. De, A. O. Fulmali, P.N. Shivangi, S. Choudhury, R. K. Prusty, B.C. Ray // Mater Today Proc. Elsevier. – 2020. – V. 27. – P. 1473–1478. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320317600>

(Дата обращения: 02.03.2024).

16. Amrollahi, S. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/anti-corrosion capabilities [Электронный ресурс] / S. Amrollahi, B. Ramezanzadeh, H. Yari, M. Ramezanzadeh, M. Mahdavian M // Compos B Eng. Elsevier. – 2019. – V. 173. – P. 106804. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819300939>

(Дата обращения: 02.03.2024).

17. Rod Kenton, A. Insights into the physical and chemical properties of a cement-polymer composite developed for geothermal wellbore applications [Электронный ресурс] / A. Rod Kenton, M.T. Nguyen, M. Elbakhshwan, S. Gills, B. Kutchko, T. Varga, M. Mckinney Adriana, T. J. Roosendaal, M. L. Childers, C. Zhao // Cem Concr Compos. Elsevier. – 2019. – V. 97. – P. 279–287. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946518306437>

(Дата обращения: 02.03.2024).

18. Le Guen, M. J. The damping–modulus relationship in flax–carbon fibre hybrid composites [Электронный ресурс] / M. J. Le Guen, H. Newman Roger, A. Fernyhough, W. Emms Grant, P. Staiger Mark // Compos B Eng. Elsevier. – 2016. – V. 89. – P. 27–33. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836815006988> (Дата обращения: 05.03.2024).

19. Hsissou, R. Rheological behavior of three polymers and their hybrid composites (TGEEBA/MDA/PN), (HGEMDA/MDA/PN) and (NGHPBAE/MDA/PN) [Электронный ресурс] / R. Hsissou, A. Elharfi // Journal of King Saud University-Science. Elsevier. – 2020. – V. 32. – № 1. – P. 235–244. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364718303690> (Дата обращения: 05.03.2024).

20. Zindani, D. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite [Электронный ресурс] / D. Zindani, K. Kumar // International Journal of Lightweight Materials and Manufacture. Elsevier. – 2019. – V. 2. – № 4. – P. 267–278. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588840419300460> (Дата обращения: 05.03.2024).

21. Nagarajan, B. Additive manufacturing ferromagnetic polymers using stereolithography–Materials and process development [Электронный ресурс] / B. Nagarajan, M. Arshad, A. Ullah, P. Mertiny, A. J. Qureshi // Manuf Lett. Elsevier. – 2019. – V. 21. – P. 12–16. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221384631830186X> (Дата обращения: 05.03.2024).

22. Nobile, M.R. Rheology of polymer–carbon nanotube composites melts [Электронный ресурс] / M.R. Nobile // Polymer–Carbon Nanotube Composites. Elsevier. – 2011. – P. 428–481. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781845697617500150> (Дата обращения: 07.03.2024).

23. Zhou, W. Polymer composites filled with core double-shell structured fillers: Effects of multiple shells on dielectric and thermal properties [Электронный ресурс] / W. Zhou, Y. Kou, M. Yuan, B. Li, H. Cai, Z. Li, F. Chen, X. Liu, G. Wang, Q. Chen // Compos Sci Technol. Elsevier. – 2019. – V. 181. – P. 107686. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819305469> (Дата обращения: 07.03.2024).

24. Asim, M. Effect of fiber loadings and treatment on dynamic mechanical, thermal and flammability properties of pineapple leaf fiber and kenaf phenolic composites [Электронный ресурс] / M. Asim, M. Jawaid, M. Nasir, N. Saba // J Renew Mater. Tech Science Press. – 2018. – V. 6. – № 4. – P. 383–393. – URL: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/tsp/jrm/2018/00000006/00000004/art00004> (Дата обращения: 07.03.2024).

25. Venkateshwaran, N. Banana fiber reinforced polymer composites-a review [Электронный ресурс] / N. Venkateshwaran, A. Elayaperumal // Journal of Reinforced Plastics and Composites. SAGE Publications Sage UK: London, England. – 2010. – V. 29. – № 15. – P. 2387–2396. – URL: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0731684409360578> (Дата обращения: 10.03.2024).

26. Khalil, H.A. Woven hybrid composites: water absorption and thickness swelling behaviours [Текст] / H.A. Khalil, M. Jawaid, A. Abu Bakar // Bioresources. NORTH CAROLINA STATE UNIV DEPT WOOD & PAPER SCI Location RALEIGH. – 2011. – V. 6. – № 2. – P. 1043–1052.

27. Thomason, J. A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings [Электронный ресурс] / J. Thomason // Polym Test. Elsevier. – 2020. – V. 85. – P. 106421. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941819319877> (Дата обращения: 10.03.2024).

28. Tarhini, A.A. Graphene-based polymer composite films with enhanced mechanical properties and ultra-high in-plane thermal conductivity [Электронный ресурс] / A.A. Tarhini, A.R. Tehrani-Bagha // Compos Sci Technol. Elsevier. – 2019. – V. 184. – P. 107797. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819309261> (Дата обращения: 10.03.2024).

29. Vaggar Gurushanth, B. Thermal property characterization for enhancement of thermal conductivity of hybrid polymer composites

[Электронный ресурс] / B. Vaggar Gurushanth, S.C. Kamate // Mater Today Proc. Elsevier. – 2020. – V. 20. – P. 208–212. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319337381>

(Дата обращения: 10.03.2024).

30. Wu, H. Multifunctional highly aligned graphite nanoplatelet-polyether imide composite in film form [Электронный ресурс] / H. Wu, T. Drzal Lawrence // Mater Chem Phys. Elsevier. – 2016. – V. 182. – P. 110–118. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416305314>

(Дата обращения: 14.03.2024).

31. Zhang, T. Nacre-inspired polymer composites with high thermal conductivity and enhanced mechanical strength [Электронный ресурс] / T. Zhang, J. Sun, L. Ren, Y. Yao, M. Wang, X. Zeng, R. Sun, J.B. Xu, C.P. Wong // Compos Part A Appl Sci Manuf. Elsevier. – 2019. – V. 121. – P. 92–99. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X19300909>

(Дата обращения: 14.03.2024).

32. Малаховский, С.С. Основные тенденции получения и применения вторичных углеродных волокон (обзор) [Текст] / С.С. Малаховский, С.И. Мишкин // Труды ВИАМ. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно ... – 2019. – № 9 (81). – С. 73–79.

33. Евтушенко, Г.Н. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол [Текст] / Г.Н. Евтушенко, Ю.М. Евтушенко, Д.В. Симонов // Двойные технологии. Закрытое акционерное общество "Передовые специальные технологии и материалы". – 2010. – № 4. – С. 65–69.

34. Донецкий, К.И. Принципы "зеленой химии" в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ [Текст] / К.И. Донецкий, А.В. Хрульков // Авиационные материалы и технологии. Федеральное

государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно ... – 2014. – № S2. – С. 24–28.

35. De, B. A comprehensive review on fiber-reinforced polymer composites: Raw materials to applications, recycling, and waste management [Электронный ресурс] / B. De, M. Bera, D. Bhattacharjee, B.C. Ray, S. Mukherjee // Prog Mater Sci. Elsevier. – 2024. – V. 146. – P. 101326. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642524000951>

(Дата обращения: 14.03.2024).

36. Choudhary, S. Advantages and applications of natural fiber reinforced hybrid polymer composites in automobiles: a literature review [Электронный ресурс] / S. Choudhary, J. Haloi, M.K. Sain, P. Saraswat // Advances in Modelling and Optimization of Manufacturing and Industrial Systems. Springer. – 2023. – P. 645–659. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-19-6107-6\\_46](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-19-6107-6_46) (Дата обращения: 14.03.2024).

37. Yuan, H. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing [Электронный ресурс] / H. Yuan, S. Zhang, C. Lu, S. He, F. An // Appl Surf Sci. – 2013. – V. 279. – P. 279–284. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213007897> (Дата обращения: 16.03.2024).

38. Zhu, S. Enhanced interfacial interactions by PEEK-grafting and coupling of acylated CNT for GF/PEEK composites [Электронный ресурс] / S. Zhu, Y. Qian, A.M. Hassan Elwathig, R Shi, L. Yang, H. Cao, J. Zhou, D. Ge, M. Yu // Composites Communications. Elsevier. – 2020. – V. 18. – P. 43–48. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452213920300176> (Дата обращения: 16.03.2024).

39. Wallenberger Frederick, T. Fiberglass and glass technology [Текст] / T. Wallenberger Frederick, A. Bingham Paul // Energy-friendly compositions and applications. Springer. – 2010.

40. Shao, Y. Durability of fiberglass composite sheet piles in water [Электронный ресурс] / Y. Shao, S. Kouadio // Journal of composites for construction. American Society of Civil Engineers. – 2002. – V. 6. – № 4. – P. 280–287. – URL: [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2002\)6:4\(280\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:4(280)) (Дата обращения: 18.03.2024).

41. Hayes Michael, D. Performance of tube and plate fiberglass composite bridge deck [Электронный ресурс] / D. Hayes Michael, D. Ohanehi, J. Lesko John, E. Cousins Thomas, D. Witcher // Journal of Composites for Construction. American Society of Civil Engineers. – 2000. – V. 4. – № 2. – P. 48–55. – URL: [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2000\)4:2\(48\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)1090-0268(2000)4:2(48)) (Дата обращения: 18.03.2024).

42. Nekliudova, E. A. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material [Текст] / E.A. Nekliudova, A.S. Semenov, B.E. Melnikov, S.G. Semenov // Magazine of Civil Engineering. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего ... – 2014. – № 3 (47). – P. 25–39.

43. Brenes-Acosta, A. Comparative study of the mechanical properties of polyester resin with and without reinforcement with fiber-glass and furcraea cabuya fibers [Электронный ресурс] / A. Brenes-Acosta, B.A. Stradi-Granados // Fibers and Polymers. Springer. – 2014. – V. 15. – № 10. – P. 2186–2192. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12221-014-2186-4> (Дата обращения: 18.03.2024).

44. Dhand, V. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites [Электронный ресурс] / V. Dhand, G. Mittal, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui // Compos B Eng. Elsevier. – 2015. – V. 73. – P. 166–180. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836814005873> (Дата обращения: 18.03.2024).

45. Фролов, Н.В. Исследование свойств композитной арматуры на основе стеклянных и базальтовых волокон [Текст] / Н.В. Фролов,

Д.В. Обернихин, А.И. Никулин, Р.Ю. Лапшин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ... – 2015. – № 3. – С. 18–21.

46. Okolnikova, G.E. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ [Электронный ресурс] / G.E. Okolnikova, Y. Kunno, S.A. Gazizova // Системные технологии. – URL: <https://www.openrepository.ru/article?id=685634> (Дата обращения: 21.03.2024).

47. Kumbhar, V.P. An overview: basalt rock fibers-new construction material [Текст] / V.P. Kumbhar // Acta Engineering International. – 2014. – V. 2. – № 1. – P. 11–18.

48. Singha, K. A short review on basalt fiber [Текст] / K. Singha // International Journal of Textile Science. – 2012. – V. 1. – № 4. – P. 19–28.

49. Landucci, G. Design and testing of innovative materials for passive fire protection [Электронный ресурс] / G. Landucci, F. Rossi, C. Nicolella, S. Zanelli // Fire Saf J. – 2009. – V. 44. – № 8. – P. 1103–1109. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711209001143> (Дата обращения: 23.03.2024).

50. Zhang, Y. Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly (butylene succinate) composites [Электронный ресурс] / Y. Zhang, C. Yu, K. Chu Paul, F. Lv, C. Zhang, J. Ji, R. Zhang, H. Wang // Mater Chem Phys. Elsevier. – 2012. – V. 133. – № 2–3. – P. 845–849. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412001319> (Дата обращения: 23.03.2024).

51. Wang, G. The morphological effect of carbon fibers on the thermal conductive composites [Электронный ресурс] / G. Wang, M. Gao, B. Yang, Q. Chen // Int J Heat Mass Transf. Elsevier. – 2020. – V. 152. – P. 119477. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931019363501> (Дата обращения: 23.03.2024).

52. Santulli, C. Mechanical and impact damage analysis on carbon/natural fibers hybrid composites: A review [Электронный ресурс] / C. Santulli // Materials. MDPI. – 2019. – V. 12. – № 3. – P. 517. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/3/517> (Дата обращения: 23.03.2024).

53. Ismail, K.I. Low velocity impact and compression after impact properties of hybrid bio-composites modified with multi-walled carbon nanotubes [Электронный ресурс] / K.I. Ismail, M.T.H. Sultan, A.U.M. Shah, M. Jawaid, S.N.A. Safri // Compos B Eng. Elsevier. – 2019. – V. 163. – P. 455–463. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818317062> (Дата обращения: 27.03.2024).

54. Chand, S. Review carbon fibers for composites [Электронный ресурс] / S. Chand // J Mater Sci. Springer. – 2000. – V. 35. – № 6. – P. 1303–1313. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/a:1004780301489> (Дата обращения: 27.03.2024).

55. Siakeng, R. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review [Электронный ресурс] / R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin, S.M. Sapuan, M. Asim, N. Saba // Polym Compos. Wiley Online Library. – 2019. – V. 40. – № 2. – P. 446–463. – URL: <https://4spublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.24747> (Дата обращения: 27.03.2024).

56. Chee, S. S. Thermomechanical and dynamic mechanical properties of bamboo/woven kenaf mat reinforced epoxy hybrid composites [Электронный ресурс] / S.S. Chee, M. Jawaid, M.T.H. Sultan, Y. Alothman Othman, L.C. Abdullah // Compos B Eng. Elsevier. – 2019. – V. 163. – P. 165–174. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818325101> (Дата обращения: 27.03.2024).

57. Li, H. Interfacial adhesion and shear behaviors of aramid fiber/polyamide 6 composites under different thermal treatments [Электронный ресурс] / H. Li, Y. Xu, T. Zhang, K. Niu, Y. Wang, Y. Zhao, B. Zhang // Polym Test. Elsevier. – 2020. – V. 81. – P. 106209. – URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941819304544>

(Дата обращения: 27.03.2024).

58. Cheng, Z. Constructing a weaving structure for aramid fiber by carbon nanotube-based network to simultaneously improve composites interfacial properties and compressive properties [Электронный ресурс] / Z. Cheng, Y. Liu, C. Meng, Y. Dai, L. Luo, X. Liu // *Compos Sci Technol*. Elsevier. – 2019. – V. 182. – P. 107721. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819306268> (Дата обращения: 27.03.2024).

59. Jassal, M. Aramid fibers [Электронный ресурс] / M. Jassal, K. Agrawal Ashwini, D. Gupta, K. Panwar // *Handbook of fibrous materials*. Wiley Online Library. – 2020. – P. 207–231. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527342587.ch8> (Дата обращения: 05.04.2024).

60. Das, P.P. Moving towards the era of bio fibre based polymer composites [Электронный ресурс] / P.P. Das, V. Chaudhary // *Cleaner Engineering and Technology*. – 2021. – V. 4. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666790821001427> (Дата обращения: 05.04.2024).

61. Rajak, D.K. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications [Электронный ресурс] / D.P. Rajak, D. Pagar Durgesh, L. Menezes Pradeep, E. Linul // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 10. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/10/1667> (Дата обращения: 05.04.2024).

62. Islam, S. Natural Fiber Reinforced Polymer Composites as Sustainable Green Composites [Текст] / S. Islam, S. Islam, M. Hasan // *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*. – 2022. – V. 1–4.

63. Khalid, M.Y. Natural fiber reinforced composites: Sustainable materials for emerging applications [Электронный ресурс] / M.Y. Khalid, A. Al

Rashid, Z.U. Arif, W. Ahmed, H. Arshad, A.A. Zaidi // Results in Engineering. – 2021. – V. 11. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123021000645> (Дата обращения: 10.04.2024).

64. Helaili, S. Natural fiber alfa/epoxy randomly reinforced composite mechanical properties identification [Электронный ресурс] / S. Helaili, M. Chafra, Y. Chevalier // Structures. – 2021. – V. 34. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352012421007153> (Дата обращения: 10.04.2024).

65. Zegaoui, A. Morphological, mechanical and thermal properties of cyanate ester/benzoxazine resin composites reinforced by silane treated natural hemp fibers [Электронный ресурс] / A. Zegaoui, R. Ma, A.Q. Dayo, M. Derradji, J. Wang, W. Liu, Y. Xu, W. Cai // Chin J Chem Eng. – 2018. – V. 26. – № 5. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954117313915> (Дата обращения: 10.04.2024).

66. Devnani, G.L. African Teff Straw as a Potential Reinforcement in Polymer Composites for Light-Weight Applications: Mechanical, Thermal, Physical, and Chemical Characterization before and after Alkali Treatment [Электронный ресурс] / G.L. Devnani, S. Sinha // Journal of Natural Fibers. – 2020. – V. 17. – № 7. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/10.1080/15440478.2018.1546640> (Дата обращения: 10.04.2024).

67. Albert Seldon, P. Polyamide based amalgams in marine custom: History and forthcoming leanings [Электронный ресурс] / P. Albert Seldon, N. Abilash // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 46. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321018071> (Дата обращения: 13.04.2025).

68. Zhao, X. Recycling of natural fiber composites: Challenges and opportunities [Электронный ресурс] / X. Zhao, K. Copenhaver, L. Wang, M. Korey, J. Gardner Douglas, K. Li, E. Lamm Meghan, V. Kishore, S. Bhagia, M. Tajvidi // Resour Conserv Recycl. Elsevier. – 2022. – V. 177. – P. 105962. –

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344921005711>  
(Дата обращения: 13.04.2025).

69. Cestari, S.P. Recycling processes and issues in natural fiber-reinforced polymer composites [Электронный ресурс] / S.P. Cestari, F.D.R. da Silva, D.C. Rodrigues, L.C. Mendes // Green composites for automotive applications. Elsevier. – 2019. – P. 285–299. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081021774000124> (Дата обращения: 13.04.2025).

70. Fuentes, M. N. Recycling of residual polymers reinforced with natural fibers as a sustainable alternative: a review [Электронный ресурс] / M.N. Fuentes, B.Y. Fragozo, J.M. Polo Benavides // Polymers (Basel). MDPI. – 2021. – V. 13. – № 21. – P. 3612. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/21/3612> (Дата обращения: 15.04.2024).

71. Wu, C.S. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability [Электронный ресурс] / C.S. Wu // Polym Degrad Stab. Elsevier. – 2009. – V. 94. – № 7. – P. 1076–1084. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009001153> (Дата обращения: 15.04.2024).

72. Crosky, A. Thermoset matrix natural fibre-reinforced composites [Электронный ресурс] / A. Crosky, N. Soatthiyanon, D. Ruys, S. Meatherall, S. Potter // Natural Fibre Composites. Elsevier. – 2014. – P. 233–270. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780857095244500098> (Дата обращения: 15.04.2024).

73. Горбачев, А.В. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей [Текст] / А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, А.В. Канарский, И.В. Захаров, Ю.М. Казаков // Пластические массы. – 2023. – Т. 1. – № 1–2. – С. 48–52.

74. Jagadeesh, P. Recent developments and challenges in natural fiber composites: a review [Электронный ресурс] / P. Jagadeesh, M. Puttegowda,

P. Boonyasopon, S.M. Rangappa, A. Khan, S. Siengchin // Polym Compos. Wiley Online Library. – 2022. – V. 43. – № 5. – P. 2545–2561. – URL: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.26619>

(Дата обращения: 17.04.2024).

75. Ismail, S.O. Review on natural plant fibres and their hybrid composites for structural applications: Recent trends and future perspectives [Электронный ресурс] / S.O. Ismail, E. Akpan, N. Dhakal Hom // Composites Part C: Open Access. Elsevier. – 2022. – V. 9. – P. 100322. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666682022000858>

(Дата обращения: 17.04.2024).

76. Wang, A. Tensile properties hybrid effect of unidirectional flax/carbon fiber hybrid reinforced polymer composites [Текст] / A. Wang, X. Liu, Q. Yue, G. Xian. // JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY-JMR&T. ELSEVIER RADARWEG 29, 1043 NX AMSTERDAM, NETHERLANDS. – 2023. – V. 24. – P. 1373–1389.

77. Cicala, G. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes [Электронный ресурс] / G. Cicala, G. Cristaldi, G. Recca, G. Ziegmann, A. El-Sabbagh, M. Dickert // Mater Des. Elsevier. – 2009. – V. 30. – № 7. – P. 2538–2542. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306908005049> (Дата обращения: 20.04.2024).

78. Panthapulakkal, S. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties [Электронный ресурс] / S. Panthapulakkal, M. Sain // J Appl Polym Sci. Wiley Online Library. – 2007. – V. 103. – № 4. – P. 2432–2441. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.25486> (Дата обращения: 20.04.2024).

79. Zheng, S. Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates [Электронный ресурс] / S. Zheng, D.A. Bellido-Aguilar, J. Hu, Y. Huang, X. Zhao, Z. Wang, X. Zeng, Q. Zhang, Z. Chen // Prog

Org Coat. Elsevier. – 2019. – V. 136. – P. 105265. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019307283>

(Дата обращения: 20.04.2024).

80. Vieille, B. Influence of matrix toughness and ductility on the compression-after-impact behavior of woven-ply thermoplastic-and thermosetting-composites: a comparative study [Электронный ресурс] / B. Vieille, V.M. Casado, C. Bouvet // Compos Struct. Elsevier. – 2014. – V. 110. – P. 207–218. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822313006296>

(Дата обращения: 22.04.2024).

81. Park, W. Electrical and thermal conductivities of reduced graphene oxide/polystyrene composites [Электронный ресурс] / W. Park, J. Hu, A. Jauregui Luis, X. Ruan, P.Y. Chen // Appl Phys Lett. AIP Publishing. – 2014. – V. 104. – № 11. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/104/11/113101/25414/Electrical-and-thermal-conductivities-of-reduced?redirectedFrom=fulltext>

(Дата обращения: 22.04.2024).

82. Hsissou, R. Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations [Электронный ресурс] / R. Hsissou, F. Benhiba, O. Dagdag, M. El Bouchti, K. Nouneh, M. Assouag, S. Briche, A. Zarrouk, A. Elharfi // J Colloid Interface Sci. Elsevier. – 2020. – V. 574. – P. 43–60. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720304604>

(Дата обращения: 22.04.2024).

83. Qian, C. Influence of crumb rubber particle size and SBS structure on properties of CR/SBS composite modified asphalt [Электронный ресурс] / C. Qian, W. Fan, G. Yang, L. Han, B. Xing, Lv Xiaobo // Constr Build Mater. Elsevier. – 2020. – V. 235. – P. 117517. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819329691>

84. Gurjar, D. A Review on testing methods of recycled Acrylonitrile Butadiene-Styrene [Электронный ресурс] / D. Gurjar, S. Sharma, M. Sarkar //

Mater Today Proc. Elsevier. – 2018. – V. 5. – № 14. – P. 28296–28304. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785318324088>

(Дата обращения: 26.04.2024).

85. Thuong, N.T. Controlling the size of silica nanoparticles in filler nanomatrix structure of natural rubber [Электронный ресурс] / N.T. Thuong, T.A. Dung, N.H. Yusof, S. Kawahara // Polymer (Guildf). Elsevier. – 2020. – V. 195. – P. 122444. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386120302792> (Дата обращения: 27.04.2024).

86. El Aaad, H. Synthesis, characterization of polystyrene-phosphate films and their application as heterogeneous catalyst for Knoevenagel condensation in solvent-free conditions [Электронный ресурс] / H. El Aaad, Z. Benzekri, S. Boukhris, A. Chahine // Journal of Chemical Sciences. Springer. – 2020. – V. 132. – P. 1–13. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386120302792> (Дата обращения: 27.04.2024).

87. Eskandari, P. Polymer grafting on graphene layers by controlled radical polymerization [Электронный ресурс] / P. Eskandari, Z. Abousalman-Rezvani, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, H. Mardani // Adv Colloid Interface Sci. Elsevier. – 2019. – V. 273. – P. 102021. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868619301320> (Дата обращения: 27.04.2024).

88. Khanam, P.N. Processing and characterization of polyethylene-based composites [Электронный ресурс] / P.N. Khanam, M.A.A. Al Maadeed // Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science. Taylor & Francis. – 2015. – V. 1. – № 2. – P. 63–79. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2055035915Y.0000000002> (Дата обращения: 27.04.2024).

89. Shubhra, Q.T.H. Mechanical properties of polypropylene composites: A review [Электронный ресурс] / Q.T.H. Shubhra, A.K.M. Alam Moshiul, M.A. Quaiyyum // Journal of thermoplastic composite materials. SAGE Publications Sage UK: London, England. – 2013. – V. 26. – № 3. – P. 362–391. –

URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0892705711428659>

(Дата обращения: 27.04.2025).

90. Senthilkumar, K. Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review [Электронный ресурс] / K. Senthilkumar, N. Saba, N. Rajini, M. Chandrasekar, M. Jawaid, S. Siengchin, O.Y. Alotman // *Constr Build Mater.* – 2018. – V. 174. – P. 713–729. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818309504>

(Дата обращения: 05.05.2024).

91. Eslami, A. Photocatalytic degradation of ibuprofen and naproxen in water over NS-TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Process modeling and intermediates identification [Электронный ресурс] / A. Eslami, M. Amini Mostafa, A. Asadi, A.A. Safari, N. Daglioglu // *Inorg Chem Commun.* – 2020. – V. 115. – P. 107888. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700320302008> (Дата обращения: 05.05.2024).

92. Zakaulla, M. Artificial neural network based prediction on tribological properties of polycarbonate composites reinforced with graphene and boron carbide particle [Электронный ресурс] / M. Zakaulla, F. Parveen, N. Ahmad // *Mater Today Proc.* – 2020. – V. 26. – P. 296–304. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319339628>

(Дата обращения: 05.05.2024).

93. Song, X. Microstructure regulation of polyamide nanocomposite membrane by functional mesoporous polymer for high-efficiency desalination [Электронный ресурс] / X. Song, Y. Wang, C. Jiao, M. Huang, G.H. Wang, H. Jiang // *J Memb Sci.* – 2020. – V. 597. – P. 117783. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819327723>

(Дата обращения: 07.05.2024).

94. Javidparvar, A.A. Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection [Электронный ресурс] / A.A. Javidparvar, R. Naderi,

B. Ramezanzadeh // *Compos B Eng.* – 2019. – V. 172. – P. 363–375. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819301775>

(Дата обращения: 07.05.2024).

95. Yuan, H. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing [Электронный ресурс] / H. Yuan, S. Zhang, C. Lu, S. He, F. An // *Appl Surf Sci.* – 2013. – V. 279. – P. 279–284. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213007897> (Дата обращения: 07.05.2024).

96. Said, B. Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal [Электронный ресурс] / B. Said, S. M'rabet, R. Hsissou, A.E. Harfi // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2020. – V. 9. – № 3. – P. 4763–4772. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420302167> (Дата обращения: 07.05.2024).

97. Schroeder, S. Carbon-fibre-reinforced PEEK: An alternative material for flexion bushings of rotating hinged knee joints? [Электронный ресурс] / S. Schroeder, S. Braun, U. Mueller, M. Vogel, R. Sonntag, S. Jaeger, P. Kretzer Jan // *J Mech Behav Biomed Mater.* – 2020. – V. 101. – P. 103434. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616119306502> (Дата обращения: 10.05.2024).

98. Zhu, S. Enhanced interfacial interactions by PEEK-grafting and coupling of acylated CNT for GF/PEEK composites [Электронный ресурс] / S. Zhu, Y. Qian, A.M. Hassan Elwathig, R. Shi, L. Yang, H. Cao, J. Zhou, D. Ge, M. Yu // *Composites Communications.* – 2020. – V. 18. – P. 43–48. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452213920300176> (Дата обращения: 10.05.2024).

99. Pope Jacqueline, C. High-temperature steam-treatment of PBI, PEEK, and PEKK polymers with H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O: A solid-state NMR study [Электронный

ресурс] / C. Pope Jacqueline, H.J. Sue, T. Bremner, J. Blümel // Polymer (Guildf). – 2014. – V. 55. – № 18. – P. 4577–4585. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114006326> (Дата обращения: 10.05.2024).

100. Gupta, R. Thermomechanical characterisations of PTFE, PEEK, PEKK as encapsulation materials for medium temperature solar applications [Электронный ресурс] / R. Gupta, S. Shinde, A. Yella, C. Subramaniam, K. Saha Sandip // Energy. – 2020. – V. 194. – P. 116921. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544220300281> (Дата обращения: 16.05.2025).

101. Kumar, S. Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites [Электронный ресурс] / S. Kumar, T. Rath, R.N. Mahaling, C.S. Reddy, C.K. Das, K.N. Pandey, R.B. Srivastava, S.B. Yadaw // Materials Science and Engineering: B. Elsevier. – 2007. – V. 141. – № 1–2. – P. 61–70. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510707002607> (Дата обращения: 17.05.2024).

102. Mimaroglu, A. Friction and wear performance of pure and glass fibre reinforced poly-ether-imide on polymer and steel counterface materials [Электронный ресурс] / A. Mimaroglu, H. Unal, T. Arda // Wear. Elsevier. – 2007. – V. 262. – № 11–12. – P. 1407–1413. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164807001937> (Дата обращения: 17.05.2024).

103. Saba, N. A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites [Электронный ресурс] / N. Saba, M. Jawaid // Journal of industrial and engineering chemistry. Elsevier. – 2018. – V. 67. – P. 1–11. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X18303083> (Дата обращения: 17.05.2024).

104. Biron, M. Thermosets and composites. [Текст] / M. Biron // Elsevier. – 2003.

105. Ouarhim, W. Mechanical performance of natural fibers-based thermosetting composites [Электронный ресурс] / W. Ouarhim, N. Zari, R. Bouhfid // Mechanical and physical testing of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites. Elsevier. – 2019. – P. 43–60. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081022924000035> (Дата обращения: 20.05.2024).

106. Bekhta, A. Viscosimetric and rheological properties of epoxy resin TGEUBA and their composite (TGEUBA/MDA/TGEMDA+TSP) [Электронный ресурс] / A. Bekhta, R. Hsissou, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Elharfi // Results in Engineering. – 2019. – V. 4. – P. 100058. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123019300581> (Дата обращения: 20.05.2024).

107. Bekhta, A. Evaluation of mechanical compressive strength of cementitious matrix with 12% of IER formulated by modified polymer (NEPS) at different percentages [Электронный ресурс] / A. Bekhta, R. Hsissou, A. Elharfi // Sci Rep. Nature Publishing Group UK London. – 2020. – V. 10. – № 1. – P. 2461. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-59482-6> (Дата обращения: 23.05.2024).

108. Datsyuk, V. Thermal properties enhancement of epoxy resins by incorporating polybenzimidazole nanofibers filled with graphene and carbon nanotubes as reinforcing material [Электронный ресурс] / V. Datsyuk, S. Trotsenko, G. Trakakis, A. Boden, K. Vyzas-Asimakopoulos, J. Parthenios, C. Galiotis, S. Reich, K. Papagelis // Polym Test. Elsevier. – 2020. – V. 82. – P. 106317. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941819315016> (Дата обращения: 23.05.2024).

109. Parida, S.P. Preparation of epoxy-glass composites with graphene and flyash filler [Электронный ресурс] / S.P. Parida, P.C. Jena // Mater Today Proc. Elsevier. – 2020. – V. 26. – P. 2328–2332. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320312566> (Дата обращения: 05.06.2024).

110. Sreekala, M.S. The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres [Текст] / M.S. Sreekala, J. George, M.G. Kumaran, S. Thomas // *Compos Sci Technol*. Elsevier. – 2002. – V. 62. – № 3. – P. 339–353.

111. Ravindran, L.A comprehensive review on phenol-formaldehyde resin-based composites and foams [Электронный ресурс] / L. Ravindran, MS Sreekala, A.S. Kumar, S. Thomas // *Polym Compos*. Wiley Online Library. – 2022. – V. 43. – № 12. – P. 8602–8621. – URL: <https://4sperpublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.27059> (Дата обращения: 05.06.2024).

112. Jahangiri Ali, A. Mechanical properties of nano-silica and nano-clay composites of phenol formaldehyde short carbon fibers [Электронный ресурс] / A. Jahangiri Ali, Y. Rostamiyan // *J Compos Mater*. SAGE Publications Sage UK: London, England. – 2020. – V. 54. – № 10. – P. 1339–1352. – URL: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998319877225> (Дата обращения: 06.06.2024).

113. Athijayamani, A. Mechanical Properties of Phenol Formaldehyde Hybrid Composites Reinforced with Natural Cellulose Fibers. [Электронный ресурс] / A. Athijayamani, Das M. Chrispin, S. Sekar, K. Ramanathan // *Bioresources*. – 2017. – V. 12. – № 1. – URL: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20173113341> (Дата обращения: 06.06.2024).

114. Jin, X. Rheological properties and micro-characteristics of polyurethane composite modified asphalt [Электронный ресурс] / X. Jin, N. Guo, Z. You, L. Wang, Y. Wen, Y. Tan // *Constr Build Mater*. Elsevier. – 2020. – V. 234. – P. 117395. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819328478> (Дата обращения: 06.06.2024).

115. Lin, J. Two-stage interface enhancement of aramid fiber composites: Establishment of hierarchical interphase with waterborne polyurethane sizing and oxazolidone-containing epoxy matrix [Электронный ресурс] / J. Lin, L. Wang,

L. Liu, K. Lu, G. Li, X. Yang // *Compos Sci Technol. Elsevier.* – 2020. – V. 193. – P. 108114. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819328799> (Дата обращения: 10.06.2024).

116. Safri Syafiqah, N.A. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review [Электронный ресурс] / N.A. Safri Syafiqah, T.H. Sultan Mohamed, M. Jawaid, K. Jayakrishna // *Compos B Eng. Elsevier.* – 2018. – V. 133. – P. 112–121. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816326567> (Дата обращения: 10.06.2024).

117. Husić, S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites [Текст] / S. Husić, I. Javni, S. Petrović Zoran // *Compos Sci Technol. Elsevier.* – 2005. – V. 65. – № 1. – P. 19–25.

118. Chalivendra, V.B. Processing and mechanical characterization of lightweight polyurethane composites [Текст] / V.B. Chalivendra, A. Shukla, A. Bose, V. Parameswaran // *J Mater Sci. Springer.* – 2003. – V. 38. – P. 1631–1643.

119. Bjorksten, J. Polyesters and their Applications [Текст] / J. Bjorksten, H. Tovey, B. Harker, J. Henning // Reinhold, New York. – 1956. – P. 201–202.

120. Коршак, В.В. Гетероцепные полиэфиры [Текст] / В.В. Коршак, С.В. Виноградова // Москва, издательство АН СССР. – 1958.

121. Brown, S.B. Encyclopedia of polymer science and engineering [Текст] / S.B. Brown, C.M. Orlando // Wiley, New York. – 1988.

122. Goodman, I. Polyesters: saturated polymers [Текст] / I. Goodman, J.A. Rhys // Iliffe published for the Plastics Institute. – 1965.

123. Morgan Paul, W. Condensation polymers: by interfacial and solution methods [Текст] / W. Morgan Paul // (No Title). – 1965.

124. Carothers, W.H.M., 1929: Untersuchungen über Polymerisation und Ringbildung [Текст] / W.H.M. Carothers // *J. amer. chem. Soc.* – V. 51. – P. 2548–2560.

125. Jones Frank, R. Unsaturated polyester resins [Электронный ресурс] / R. Jones Frank // Brydson's Plastics Materials. Elsevier. – 2017. – P. 743–772. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323358248000268> (Дата обращения: 20.06.2024).
126. Whinfield, J.R. Chemistry of 'terylene' [Текст] / J.R. Whinfield // Nature. Nature Publishing Group UK London. – 1946. – V. 158. – № 4026. – P. 930–931.
127. Евтушенко, Г.Н. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол [Текст] / Г.Н. Евтушенко, Ю.М. Евтушенко, Д.В. Симонов // Двойные технологии. Закрытое акционерное общество "Передовые специальные технологии и материалы". – 2010. – № 4. – С. 65–69.
128. Boenig, H.V. Unsaturated polyesters: structure and properties [Текст] / H.V. Boenig // (No Title). – 1964.
129. Parkyn, B. Unsaturated polyesters and polyester plasticisers [Текст] / B. Parkyn, L. Lamb, B.V. Clifton // (No Title). – 1967.
130. Carothers, W.H. Studies on polymerization and ring formation. II. Poly-esters [Текст] / W.H. Carothers, J.A. Arvin // J Am Chem Soc. ACS Publications. – 1929. – V. 51. – № 8. – P. 2560–2570.
131. Bradley, T.F. Drying Oils and Resins Mechanism of the Drying Phenomenon [Текст] / T.F. Bradley // Ind Eng Chem. ACS Publications. – 1937. – V. 29. – № 4. – P. 440–445.
132. Bradley, T.F. Drying oils and resins structure upon oxygen and heat convertibility [Текст] / T.F. Bradley // Ind Eng Chem. ACS Publications. – 1937. – V. 29. – № 5. – P. 579–584.
133. Bradley, T.F. Drying oils and resins drying, nondrying and convertibility characteristics of maleic and succinic glycol polyesters [Текст] / T.F. Bradley, E.L Kropa, B. Johnston William // Ind Eng Chem. ACS Publications. – 1937. – V. 29. – № 11. – P. 1270–1276.

134. Carleton, E. Glycol-maleic acid resin and process of making same. пат. 2195362 США. – 1940.
135. Muskat, I.E. Polymerizable mixed ester of an unsaturated polycarboxylic acid, phthalic acid, and alower aliphatic glycol. пат. 2423042 США. – 1947.
136. Hammond R. The production of polymerisable organic materials. пат. 630370 Великобритания. – 1949.
137. Hurdis, E. C. Controlling polymerization of polyhydric alcohol esters of alphaolefinic dicarboxylicacids with ethylenic monomers. пат. 2480928 США. – 1949.
138. Паркун, В., Вадер, Е. Improvements concerning unsaturated polyester resins. пат. 713332 Великобритания. – 1954.
139. Bruins, P.F. Unsaturated polyester technology [Текст] / P.F. Bruins // CRC Press. – 1976.
140. Fergington, T.E. Chemistry American Chemical Society. Division of Industrial and Engineering. Polymerization and Polycondensation Processes: A Collection of Papers Based on the Symposium on Polymerization and Polycondensation Processes [Текст] / T.E. Fergington // American Chemical Society. – 1962.
141. England Kenric, M. Ionic doping of low conductivity structural resins for improved direct current sensing [Текст] / M. England Kenric, W. Gillespie Jr John, K. Fink Bruce // J Compos Mater. Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA. – 2001. – V. 35. – № 15. – P. 1392–1414.
142. Yadav, S.K. Recent advances in plant-based vinyl ester resins and reactive diluents [Электронный ресурс] / S.K. Yadav, M. Schmalbach Kevin, E. Kinaci, F. Stanzione III Joseph, R. Palmese Giuseppe // Eur Polym J. Elsevier. – 2018. – V. 98. – P. 199–215. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305717311187> (Дата обращения: 13.07.2024).

143. Dev, S. Synthesis and mechanical properties of flame retardant vinyl ester resin for structural composites [Электронный ресурс] / S. Dev, N. Shah Priyank, Y. Zhang, D. Ryan, J. Hansen Christopher, Y. Lee // Polymer (Guildf). Elsevier. – 2017. – V. 133. – P. 20–29. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386117310741> (Дата обращения: 13.07.2024).
144. Siva, P. Effect of structure on properties of vinyl ester resins [Текст] / P. Siva, I.K. Varma, D.M. Patel, T.J.M Sinha // Bulletin of Materials Science. Springer. – 1994. – V. 17. – P. 1095–1101.
145. Jaswal, S. New trends in vinyl ester resins [Электронный ресурс] / S. Jaswal, B. Gaur // Reviews in Chemical Engineering. De Gruyter. – 2014. – V. 30. – № 6. – P. 567–581. – URL: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/revce-2014-0012/html> (Дата обращения: 18.07.2024).
146. Ford Motor Co. Ltd. пат. 991, 561. Великобритания. – 1965.
147. Corrado, G., Bertotti, E., Sopino, B. Low viscosity unsaturated polyester resins. пат. 4,294,748 США. – 1981.
148. Ochsenbein, M., Olliver J.P. пат. 3,033,063. Германия. – 1981.
149. Sarai, T., Miyashita, H., Sano, Y. пат. 69 31,832. Япония. – 1970.
150. Schmidt, K. H., Weber, A., Rowe D., Brinker, B. Method of making polyesters under reduced pressure. пат. 3,418,286 США. – 1968.
151. Мухаметов, Р.Р. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) [Текст] / Р.Р. Мухаметов, А.П. Петрова // Авиационные материалы и технологии. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно ... – 2019. – № 3 (56). – С. 48–58.
152. Cristobal, L.V. Unsaturated polyesters [Текст] / L.V. Cristobal, A.P. Mendoza Gilberto // Polymer Bulletin. – 1990. – V. 23. – P. 577–581.
153. Mark, H.F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. [Текст] / H.F. Mark, G. Gaylord Norman, M.B. Norbert // Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, Inc. New York ... – 1997.

154. Boenig, H.V. Unsaturated polyesters: structure and properties [Текст] / H.V. Boenig // (No Title). – 1964.
155. Penczek, P. Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology [Текст] / P. Penczek, P. Czub, J. Pielichowski // Crosslinking in materials science. Springer. – 2005. – P. 1–95.
156. Spasojevic, P.M. Thermal and rheological properties of unsaturated polyester resins-based composites [Электронный ресурс] / P.M. Spasojevic // Unsaturated polyester resins. Elsevier. – 2019. – P. 367–406. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128161296000156> (Дата обращения: 01.08.2024).
157. Hitoshi, M., Hatsuhiko S., Mamoru A. UNSATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION. пат. 2003183489 Япония. – 2003.
158. Howard, Y.B., James, V.F., Karen, M.E. Unsaturated polyester resin compositions. пат. 6358620 США. – 2001.
159. Toshishide, O. пат. 2002294057 Япония. – Kokai Tokkyo Koho. – 2002. – V. 7.
160. Yoshihiro, N., Yasuaki, I. пат. JP 11,60,858. Япония. – 1997.
161. Toshishide, O. пат. 2002294057 Япония. – Kokai Tokkyo Koho. – 2002
162. Shoichi, W., Seiichi N., Koichi K., Tomoyuki U. пат. JP 11140287 Япония. – Kokai Tokkyo Koho. – 1999.
163. Saad, A.L.G. Rheological, mechanical and electrical properties of natural rubber-white filler mixtures reinforced with nylon 6 short fibers [Текст] / A.L.G. Saad, A.F. Younan // Polym Degrad Stab. Elsevier. – 1995. – V. 50. – № 2. – P. 133–140.
164. Baral, D. Thermal characterization of mica-filled thermoplastic polyurethane composites [Текст] / D. Baral, P.P. De, B. Nando Golok // Polym Degrad Stab. Elsevier. – 1999. – V. 65. – № 1. – P. 47–51.

165. Nametz, M R.C., Pietro, J.D., Einhorn, I.N. [Текст] Amer. Chem. Soc.; 28(1); 204-24. – 1968.
166. Tanaka, E. Iwami. пат. JP 62,201,326; Япония. – 1986.
167. Yoshihiro, N., Yasuaki, I. пат. JP 11,60,858. СА. Япония. – 1997.
168. Kazunri, N., Haruyuki, K. пат. JP 11,116,779. Япония. – 1997.
169. Dholakiya, B. Unsaturated polyester resin for specialty applications [Текст] / B. Dholakiya // Polyester. InTech Rijeka. – 2012. – V. 7. – № Sep. – P. 167–202.
170. Sarosi, C. Effects of monomer composition of urethane methacrylate based resins on the C= C degree of conversion, residual monomer content and mechanical properties [Электронный ресурс] / C. Sarosi, M. Moldovan, A. Soanca, A. Roman, T. Gherman, A. Trifoi, M. Chisnoiu Andrea, S. Cuc, M. Filip, F. Gheorghe Georgiana // Polymers (Basel). MDPI. – 2021. – V. 13. – № 24. – P. 4415. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4415> (Дата обращения: 19.08.2024).
171. Regnault, W.F. Amorphous calcium phosphate/urethane methacrylate resin composites. Physicochemical characterization [Электронный ресурс] / W.F. Regnault, T.B. Icenogle, J.M. Antonucci Joseph, D. Skrtic // J Mater Sci Mater Med. Springer. – 2008. – V. 19. – № 2. – P. 507–515. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10856-007-3178-3> (Дата обращения: 19.08.2024).
172. Stevens, M.P. Polymer Chemistry: An Introduction. [Текст] / M.P. Stevens // Oxford University Press. – 1999.
173. Dholakiya, B. Unsaturated polyester resin for specialty applications [Текст] / B. Dholakiya // Polyester. IntechOpen. – 2012.
174. Gandini, A. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances [Электронный ресурс] / A. Gandini, T.M. Lacerda // Progress in Polymer Science. – 2015. – V. 48. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670015000118> (Дата обращения: 31.08.2024).

175. Saravanamurugan, S. Biomass, biofuels, biochemicals: Recent advances in development of platform chemicals [Текст] / S. Saravanamurugan, A. Pandey, H. Li, A. Riisager // Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals. – 2019.

176. Hou, Q. Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural [Электронный ресурс] / Q. Hou, X. Qi, M. Zhen, H. Qian, Y. Nie, C. Bai, S. Zhang, X. Bai, M. Ju // Green Chemistry. – 2021. – V. 23. – № 1. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/gc/d0gc02770g> (Дата обращения: 03.09.2024).

177. Кашпарова, В.П. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья [Текст] / В.П. Кашпарова, Д.В. Чернышева, В.А. Клушин, В.Е. Андреева, О.А. Кравченко, Н.В. Смирнова // Успехи химии. Автономная некоммерческая организация Издательство Журнала Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 750–784.

178. Клушин, В.А. Оптимизация процесса дегидратации углеводов до 5-гидроксиметилфурфуrolа в двухфазной системе [Текст] / В.А. Клушин, В.П. Кашпарова, А.А. Чижикова, Н.В. Смирнова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего ... – 2016. – № 4 (192). – С. 110–114.

179. Кашпарова, В.П. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья [Текст] / В.П. Кашпарова, Д.В. Чернышева, В.А. Клушин, В.Е. Андреева, О.А. Кравченко, Н.В. Смирнова // Успехи химии. Автономная некоммерческая организация Издательство Журнала Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 750–784.

180. Klushin, V.A. New Bio-Based Furanic Materials Effectively Absorb Metals from Water and Exert Antimicrobial Activity [Текст] / V.A. Klushin, N.P. Kashparova, A.A. Chizhikova, V.E. Andreeva, D.V. Chernysheva,

A.A. Ulyankina, O.Y. Kutsevalova, N.V. Smirnova, O.A. Kravchenko, V.P. Ananikov // *Chemistry - A European Journal*. – 2021. – V. 27. – № 10.

181. Клушин, В.А. Синтез 2, 5-фурандикарбоновой кислоты селективным окислением 5-гидроксиметилфурфуrolа-сырца, полученного из растительного сырья [Текст] / В.А. Клушин, Е.В. Болдырева, В.П. Кашпарова, Е.Ш. Каган, Н.В. Смирнова // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего ...* – 2017. – № 4 (196). – С. 96–101.

182. Zhang, J. Advances in catalytic production of bio-based polyester monomer 2,5-furandicarboxylic acid derived from lignocellulosic biomass [Электронный ресурс] / J. Zhang, J. Li, Y. Tang, L. Lin, M. Long // *Carbohydr Polym.* – 2015. – V. 130. – P. 420–428. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715004270> (Дата обращения: 22.09.2024).

183. Fei, X. Recent progress on bio-based polyesters derived from 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) [Электронный ресурс] / X. Fei, J. Wang, X. Zhang, Z. Jia, Y. Jiang, X. Liu // *Polymers (Basel)*. MDPI. – 2022. – V. 14. – № 3. – P. 625. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/3/625> (Дата обращения: 26.09.2024).

184. Akbari, S. Novel bio-based branched unsaturated polyester resins for high-temperature applications [Электронный ресурс] / S. Akbari, A. Root, M. Skrifvars, S.K. Ramamoorthy, D. Åkesson // *J Polym Environ*. Springer. – 2024. – V. 32. – № 5. – P. 2031–2044. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-023-03112-5> (Дата обращения: 26.09.2024).

185. Savalia, B. Evaluation of 2, 5-Furandicarboxylic Acid as Building Block for Unsaturated Polyester Resins [Электронный ресурс] / B. Savalia, M. Rabenstein, A. Lieske, D. Zehm // *Chemie Ingenieur Technik*. Wiley Online Library. – 2024. – V. 96. – № 5. – P. 575–585. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cite.202300148> (Дата обращения: 26.09.2024).

186. Hofmann, M.A. Biobased thermosetting polyester resin for high-performance applications [Электронный ресурс] / M.A. Hofmann, A.T. Shahid, M. Garrido, M. J. Ferreira, J.R. Correia, J.C. Bordado // ACS Sustain Chem Eng. ACS Publications. – 2022. – V. 10. – № 11. – P. 3442–3454. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.1c06969> (Дата обращения: 01.10.2024).

187. Kainulainen, T. P. Application of furan-based dicarboxylic acids in bio-derived dimethacrylate resins [Электронный ресурс] / T.P. Kainulainen, P. Erkkilä, T.I. Hukka, J.A. Sirviö, J.P. Heiskanen // ACS Appl Polym Mater. ACS Publications. – 2020. – V. 2. – № 8. – P. 3215–3225. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsapm.0c00367> (Дата обращения: 01.10.2024).

188. ГОСТ 31933-2012 Масла растительные. Методы определения кислотного числа. – М.: Стандартинформ. – 2014.

189. Гурова, Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс: Учеб. пособие для техникумов по спец. «Хим. технология синтез. смол и пласт. масс» и «Технология изделий из пласт. масс» [Текст] / Т.А. Гурова// 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Высш. Школа. – 1980. – С. 256.

190. ГОСТ 25276-82 (СТ СЭВ 2972-81) Полимеры. Метод определения вязкости ротационным вискозиметром при определенной скорости сдвига. – М.: Издательство стандартов. – 1982.

191. ГОСТ Р 56800-2015 Композиты полимерные. Определение механических свойств при растяжении неармированных и армированных материалов. М.: Стандартинформ. – 2016.

192. ГОСТ Р 56805-2015 Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе. М.: Стандартинформ. – 2019.

193. ГОСТ Р 56652-2015 Композиты полимерные. Методы определения водопоглощения материалов внутреннего слоя «сэндвич»-конструкций. М.: Стандартинформ. – 2016.

194. ГОСТ 15139–69 Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).

195. Klushin, V. Unsaturated polyester resins and fiber-reinforced polymer composites from plant biomass [Текст] / V.A. Klushin, E.A. Shabliy, D.S. Petrenko // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 869 КЕМ.

196. Петренко, Д.С. Композиционные материалы на основе биовозобновляемых полиэфирмалеинатов [Текст] / Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.Н. Яценко, Н.А. Фаддеев, А.А. Ульянкина // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего ... – 2021. – № 4 (212). – С. 93–99.

197. Petrenko, D.S. Natural fiber reinforced biomass-derived poly(ester-urethane–acrylate) composites for sustainable engineering applications [Текст] / D.S. Petrenko, V.A. Klushin, A.A. Zelenskaya, A.N. Yatsenko, A.V. Sotnikov, A.A. Ulyankina, N.V. Smirnova // Journal of Polymer Research. – 2022. – V. 29. – № 12.

198. Петренко, Д.С. Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства [Текст] / Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.А. Петренко, А.А. Ульянкина, Н.В. Смирнова // Пластические массы. – 2024. – № 1–2. – С. 40–43.

199. Петренко, Д.С. Влияние типа изоцианата на термические и механические свойства полиэфир-уретан-акрилата из биомассы в качестве полимерной матрицы [Текст] / Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.А. Петренко, Н.В. Смирнова, А.А. Ульянкина // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Федеральное

государственное автономное образовательное учреждение высшего ... – 2025. – Т. 226. – № 2. – С. 49–56.

200. Смирнова Н.В. Патент РФ 2760519, МПК C08G 63/16; C08G 63/18; C08G 63/52; C08G 63/54; C08G 63/66; C08G 63/672; C08G 63/676. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол [Текст] / Смирнова Н.В., Клушин В.А., Петренко Д.С. – № 2020139558; заявл. 02.12.2020; опубл. 26.11.2021. Бюл. № 33.

201. Li, Xi. The conversion of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) to maleic anhydride with vanadium-based heterogeneous catalysts [Электронный ресурс] / X. Li, Y. Zhang // Green Chemistry. – 2016. – V. 18. – № 3. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c5gc01794g/unauth> (Дата обращения: 17.10.2024).

202. Lin, Y. Study on thermal degradation and combustion behavior of flame retardant unsaturated polyester resin modified with a reactive phosphorus containing monomer [Электронный ресурс] / Y. Lin, B. Yu, X. Jin, L. Song, Y. Hu // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – № 55. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra06544a/unauth> (Дата обращения: 20.10.2024).

203. Bамane, P.B. Replacement of traditional unsaturated acid by bio-based itaconic acid in the preparation of isophthalic acid-based unsaturated polyester resin [Электронный ресурс] / P.B. Bамane, K.K. Wadgaonkar, S.U. Chambhare, L.B. Mehta, R.N. Jagtap // Prog Org Coat. – 2020. – V. 147. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019316595> (Дата обращения: 20.10.2024).

204. Triki, A. Spectroscopic analysis of unsaturated polyester resin-based composites and nanocomposites [Электронный ресурс] / A. Triki, M.A. Omri, M.B. Hassen, M. Arous // Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications. – 2019. – URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128161296000144>

(Дата обращения: 20.10.2024).

205. Mahmoud, Z.M.Y. Developments in polyester composite materials – An in-depth review on natural fibres and nano fillers [Электронный ресурс] / Z.M.Y. Mahmoud, Z.M.M. Yousry, Z.M.M. Yousry // Composite Structures. – 2021. – V. 278. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822321011533> (Дата обращения: 20.10.2024).

206. Pokhriyal, M. An experimental investigation on mechanical and tribological properties of Himalayan nettle fiber composite [Электронный ресурс] / M. Pokhriyal, L. Prasad, H.P. Raturi // Journal of Natural Fibers. – 2018. – V. 15. – № 5. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15440478.2017.1364202> (Дата обращения: 25.10.2024).

207. Reignier, J. Chemical gradients in PIR foams as probed by ATR-FTIR analysis and consequences on fire resistance [Электронный ресурс] / J. Reignier, F. Méchin, A. Sarbu // Polym Test. – 2021. – V. 93. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941820322017> (Дата обращения: 25.10.2024).

208. Passauer, L. A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled with evolved gas analysis [Электронный ресурс] / L. Passauer // Prog Org Coat. – 2021. – V. 157. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944021002022> (Дата обращения: 27.10.2024).

209. Tanpichai, S. Study on structural and thermal properties of cellulose microfibers isolated from pineapple leaves using steam explosion [Электронный ресурс] / S. Tanpichai, S. Witayakran, A. Boonmahitthisud // J Environ Chem Eng. Elsevier. – 2019. – V. 7. – № 1. – P. 102836. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718307590> (Дата обращения: 27.10.2024).

210. Hafid, H.S. Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment [Электронный ресурс] / H.S. Hafid, F.N. Omar, J. Zhu, M. Wakisaka // Carbohydr Polym. Elsevier. – 2021. – V. 260. – P. 117789. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861721001764> (Дата обращения: 31.10.2024).

211. El-Sayed, S.A. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) [Электронный ресурс] / S.A. El-Sayed, M.E. Mostafa // Energy Convers Manag. – 2014. – V. 85. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414004798> (Дата обращения: 31.10.2024).

212. Asim, M. Thermal stability of natural fibers and their polymer composites [Электронный ресурс] / M. Asim, M.T. Paridah, M. Chandrasekar, R.M. Shahroze, M. Jawaid, M. Nasir, R. Siakeng // Iranian Polymer Journal (English Edition). – 2020. – V. 29. – № 7. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-020-00824-6> (Дата обращения: 31.10.2024).

213. Huang, J. A novel polyfunctional polyurethane acrylate prepolymer derived from bio-based polyols for UV-curable coatings applications [Электронный ресурс] / J. Huang, Y. Xiong, X. Zhou, Z. Yang, T. Yuan // Polym Test. – 2022. – V. 106. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941821003822> (Дата обращения: 31.10.2024).

214. Zhang, Q. UV-curable coating crosslinked by a novel hyperbranched polyurethane acrylate with excellent mechanical properties and hardness [Электронный ресурс] / Q. Zhang, C. Huang, H. Wang, M. Hu, H. Li, X. Liu // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – № 109. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra21081c/unauth> (Дата обращения: 05.11.2024).

215. Madhi, A. UV-curable urethane acrylate zirconium oxide nanocomposites: Synthesis, study on viscoelastic properties and thermal behavior [Электронный ресурс] / A. Madhi, H.B. Shirkavand, A. Amoozadeh // J Compos Mater. – 2018. – V. 52. – № 21. – URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021998318756173> (Дата обращения: 05.11.2024).

216. Benkhelladi, A. Tensile and flexural properties of polymer composites reinforced by flax, jute and sisal fibres [Электронный ресурс] / A. Benkhelladi, H. Laouici, A. Bouchoucha // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020. – V. 108. – № 3. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-020-05427-2> (Дата обращения: 05.11.2024).

217. Kusmono, The water absorption, mechanical and thermal properties of chemically treated woven fan palm reinforced polyester composites [Электронный ресурс] / Kusmono, H. Nestiawan, Jamasri // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – V. 9. – № 3. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419304363> (Дата обращения: 07.11.2024).

218. Hamdan, M.H.M. Water absorption behaviour on the mechanical properties of woven hybrid reinforced polyester composites [Электронный ресурс] / M.H.M. Hamdan, J.P. Siregar, T. Cionita, J. Jaafar, A. Efriyohadi, R. Junid, A. Kholil // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – V. 104. – № 1–4. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-019-03976-9> (Дата обращения: 07.11.2024).

219. Aruchamy, K. Study on mechanical characteristics of woven cotton/bamboo hybrid reinforced composite laminates [Электронный ресурс] / K. Aruchamy, S.S. Pavayee, S.K. Palaniappan, B. Sethuraman, K.G. Velu // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – V. 9. – № 1. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878541931422X> (Дата обращения: 07.11.2024).

220. Azhary, T. Mechanical, morphological, and thermal characteristics of epoxy/glass fiber/cellulose nanofiber hybrid composites [Электронный ресурс] / T. Azhary, Kusmono, M.W. Wildan, Herianto // Polym Test. – 2022. – V. 110. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294182200085X> (Дата обращения: 10.11.2024).

221. Корчина, Л.В. Изучение влияния модифицированных волокон на свойства эпоксидного композита [Текст] / Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова,

В.М. Герасимова, Т.П. Устинова // Пластические массы. – 2017. – № 1–2. – С. 44–45.

222. Yorseng, K. Towards green composites: Bioepoxy composites reinforced with bamboo/basalt/carbon fabrics [Электронный ресурс] / K. Yorseng, R.S. Mavinkere, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin // J Clean Prod. 2022. – V. 363. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652622019187> (Дата обращения: 10.11.2024).

223. Kushwaha, P.K. The studies on performance of epoxy and polyester-based composites reinforced with bamboo and glass fibers [Текст] / P.K. Kushwaha, R. Kumar // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2010. – V. 29. – № 13.

224. Cheng, M. Environmental durability of carbon/flax fiber hybrid composites [Электронный ресурс] / M. Cheng, Y.Zhong, U. Kureemun, D. Cao, H. Hu, H.P. Lee, S. Li // Compos Struct. – 2020. – V. 234. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026382231933507X> (Дата обращения: 13.11.2024).

225. Dhakal, H.N. Development of flax/carbon fibre hybrid composites for enhanced properties [Электронный ресурс] / N.H. Dhakal, Z.Y. Zhang, R. Guthrie, J. MacMullen, N. Bennett // Carbohydr Polym. – 2013. – V. 96. – № 1. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171300324X> (Дата обращения: 13.11.2024).

УТВЕРЖДАЮ  
Главный технолог  
ООО «ХимИнжиниринг»

Ефремян С.Б.  
«14» сентября 2025 г.



Акт внедрения  
результатов диссертации Петренко Дмитрия Сергеевича, представленной на  
соискание учёной степени кандидата технических наук  
в ООО «ХимИнжиниринг»

**Комиссия** в составе: заместитель директора по производству Сотников А.В.; инженер по контролю качества Демченко С.С.

**составила настоящий акт** о том, что результаты диссертации Петренко Д.С. внедрены в производственном процессе ООО «ХимИнжиниринг» (Ростовская область).

Диссертационные исследования Петренко Д.С. посвящены разработке научно-технологических основ получения непредельных полиэфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты, в том числе разработке технологического регламента для производства опытных партий полиэфир-уретанакрилата (ПЭУА).

Настоящим актом подтверждается, что предложенная в диссертационной работе технология получения полиэфир-уретанакрилата на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты была применена для получения опытных партий продукта. Синтезированный ПЭУА в условиях производства ООО «ХимИнжиниринг» был испытан в качестве связующего при изготовлении компаундов для укладки наливных покрытий для пола. Установлено, что компаунд на основе ПЭУА способен отверждаться на холоду, обладает вязкостью, обеспечивающей удобство укладки и позволяющей получать однородные покрытия с высокими декоративными характеристиками. Полученное покрытие устойчиво к механическим воздействиям, вибрации, обладает гидроизоляционными свойствами, имеет высокую химическую стойкость.

Члены комиссии:

 Сотников А.В.  
Демченко С.С.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2856561

**Способ получения ненасыщенных полиэфир-  
уретанакрилатных смол**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова" (RU)*

Авторы: *Петренко Дмитрий Сергеевич (RU), Клушин Виктор Александрович (RU), Ульянкина Анна Александровна (RU)*

Заявка № 2025118347  
Приоритет изобретения 02 июля 2025 г.  
Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 24 февраля 2026 г.  
Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 02 июля 2045 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 0045701e17.../id/010440818e79129506  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 04.07.2025 по 28.11.2026

*Ю. С. Зубов*

