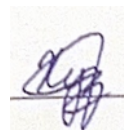


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**На правах рукописи**



**Хузаханов Анвар Рафаилович**

**Адгезионные композиции на основе  
смесей этиленовых сополимеров**

**2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
композитов**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент С.Н. Русанова**

**Казань – 2026**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 Антикоррозионная изоляция стальных трубопроводов.....	11
1.2 Современные покрытия (адгезивы- праймеры) на основе сополимеров этилена.....	19
1.3 Системы полиолефиновых покрытий и проблемы, возникающие при их эксплуатации.....	28
1.4 Способы повышения адгезионных характеристик полиолефиновых покрытий .....	36
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	44
2.1 Объекты исследования .....	44
2.1.1 Сополимеры этилена с винилацетатом и полиэтилен.....	44
2.1.2 Растворители.....	44
2.1.3 Наполнитель .....	46
2.1.4 Модификаторы .....	46
2.1.5 Эпоксидная грунтовка .....	47
2.1.6 Тестовые жидкости .....	48
2.2 Получение полимерной композиции и образцов для испытаний .....	49
2.2.1 Получение полимерных композиций.....	49
2.2.2 Методика получения образцов для испытаний.....	49
2.3 Методы испытаний .....	50
2.3.1 Физико-механические испытания образцов.....	50
2.3.2 Определение показателя текучести расплава.....	51
2.3.3 Селективное экстрагирование в аппарате Сокслета .....	51
2.3.4 Исследование поверхностной энергии .....	53
2.3.5 Дифференциально-сканирующая калориметрия .....	54
2.3.6. Лазерная интерферометрия.....	55
2.3.7. Адгезионные исследования.....	57

2.3.8	Определение диффузионно-сорбционных свойств .....	57
2.3.9	Определение плотности образцов и плотности аморфной фазы .....	58
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....		59
3.1	Адгезионные характеристики смесей этиленвинилацетатных сополимеров с тройными сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида ....	59
3.2	Исследование взаимной растворимости компонентов смесей.....	75
3.3	Влияние состава смесей на структурные характеристики композиций....	86
3.4	Поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики смесей этиленовых сополимеров.....	99
3.6	Разработка адгезионных композиций на основе этиленвинилацетатных сополимеров и тройных сополимеров этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....		113
ПРИЛОЖЕНИЯ.....		134

## Основные условные обозначения и сокращения

- ПЭ - полиэтилен;
- ПЭНД - полиэтилен низкого давления;
- ПЭВД - полиэтилен высокого давления;
- СЭВА - сополимер этилена с винилацетатом;
- СЭАМА - сополимер этилена с этилакрилатом и малеиновым ангидридом;
- СЭБАМА - сополимер этилена с бутилакрилатом и малеиновым ангидридом;
- СЭБА - сополимер этилена с бутилакралатом;
- СЭЭА - сополимер этилена с этилакралатом;
- ПИЦ - полиизоцианат;
- А - адгезионная прочность, кН/м;
- Е - модуль упругости, МПа;
- $\sigma_T$  - предел текучести, МПа;
- $\sigma_p$  - разрушающее напряжение при растяжении, МПа;
- $\varepsilon_p$  - относительное удлинение при разрыве, %;
- S - сорбционная емкость, г/г;
- $\varphi$  - концентрация, % об;
- $T_{пл}$  - температура плавления, °С
- $\Delta H$  - удельная теплота плавления, Дж/г;
- $\alpha$  - степень кристалличности;
- $\rho$  - плотность г/см<sup>3</sup>;
- ПТР - показатель текучести расплава, г/10мин.
- D - параметр кислотности покрытия;

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы:** Стальные трубопроводы остаются основным средством транспортирования нефти, газа и технологических сред на нефтепромыслах, даже несмотря на бурное развитие индустрии полимерных труб. По данным 2022 г. протяженность магистральных трубопроводов России составляет 257 тыс. км из которых около 187 тыс. км - газопроводы, 54 тыс. км нефтепроводы и около 17 тыс. км нефтепродуктопроводы.

В процессе эксплуатации они подвергаются коррозии, в следствии чего возможны аварии на трубопроводах. По данным Газпрома причиной аварий в основном является коррозия металла, которая приводит к разрушениям и наносит огромный экономический и экологический ущерб, часто являясь причиной пожаров, взрывов и человеческих жертв. По официальным данным только потери нефти из-за аварий на магистральных нефтепроводах превышают 10-15 млн. тонн в год, экономический ущерб составляет 270 млн. долларов. Примерно такие же потери составляют и при транспортировке газа. Поэтому антикоррозионная защита трубопроводов является актуальнейшей проблемой. Для защиты трубопроводов от коррозии применяют как активные электрохимические методы, так и пассивные методы, связанные с использованием защитных полимерных антикоррозионных покрытий среди, которых наиболее эффективными являются полиолефиновые покрытия, наносимые методом экструзии в условиях крупных промышленных предприятий. При этом постоянно возрастают требования компаний, эксплуатирующих магистральные трубопроводы, к адгезионной прочности систем покрытие-сталь, что требует разработки новых все более эффективных адгезионных композиций. В связи с этим расширение ассортимента полимерных адгезивов, позволяющих повысить эффективность антикоррозионной защиты трубопроводов остается актуальной проблемой. В практике антикоррозионной защиты на сегодняшний день используют адгезионные композиции на основе полиэтилена, сополимеров этилена с

винилацетатом и их смесей, разработаны и применяются адгезионные полиолефиновые материалы, имеющие в своем составе малеинизированный полиэтилен, терполимеры этилена, винилацетата и малеинового ангидрида. В литературе имеется информация о повышении адгезионных характеристик полиолефиновых композиций и термопластичных адгезивов введением в них низкомолекулярных и олигомерных модификаторов, минеральных наполнителей. На сегодняшний день известно, что эффективной основой для композиций с повышенной адгезионной прочностью к стали являются бинарные смеси полимеров в сочетании со специальными адгезионно активными добавками. Информация о возможности использования статистических сополимеров этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида в качестве компонента адгезионного слоя полиолефиновых антикоррозионных покрытий стальных трубопроводов ранее не изучалось. Поэтому разработка и исследование адгезионных композиций, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, на основе смесей отечественных этиленовых сополимеров и сополимеров этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида представляет несомненный интерес для расширения ассортимента полимерных адгезивов.

Таким образом, целью настоящей работы явилось разработка адгезионных материалов на основе смесей сополимеров этилена и винилацетата с сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выявить влияние состава исследуемых композиций на их адгезионные свойства, установить взаимосвязь между структурой и эксплуатационными характеристиками исследуемых бинарных смесей.
2. Изучить фазовые равновесия, коллоидную и надмолекулярную структуру, поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики исследуемых бинарных смесей сополимеров этилена с винилацетатом и сополимерами этилен–акрилат–малеиновый ангидрид.

3. Осуществить практическую реализацию результатов работы.

**Научная новизна работы:**

Исследованы бинарные смеси сополимеров этилена и винилацетата с сополимерами этилен-алкилакрилат-малеиновый ангидрид:

- Установлен экстремальный бимодальный характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности композиций со сталью для бинарных смесей статистических тройных сополимеров этилен-акрилат-малеиновый ангидрид с сополимерами этилена и винилацетата. Прочность адгезионного соединения возрастает в 1,3 - 4,8 раза. Выявлена связь между структурой смесей и их адгезионными свойствами: установлено, что определяющим факторами являются обогащение непрерывной фазы смеси функциональными группами второго компонента за счет их взаимной растворимости и увеличение плотности аморфной фазы за счет межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами сополимеров.
- Методами лазерной интерферометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что и все исследованные полярные бинарные системы выше линии ликвидуса являются совместимыми и характеризуются кристаллическим равновесием. При этом наблюдается некоторое незначительное снижение степени кристалличности смесей и увеличение плотности за счет роста плотности аморфной фазы. Исследование коллоидной структуры смесей методом селективной растворимости показало, что для всех исследованных систем наблюдается инверсия фаз в области концентраций 30-40% об.

**Теоретическая и практическая значимость работы.**

Получены концентрационные зависимости структурных, деформационно-прочностных, адгезионных, поверхностных энергетических и кислотно-основных, сорбционно-диффузионных характеристик изученных

смесевых композиций (всего 132 композиции). Данные имеют справочный характер и могут быть использованы при решении практических задач полимерного материаловедения.

На основе проведенных исследований разработаны адгезионные композиции, которые успешно испытаны на ООО «Комплексные системы изоляции» (г. Новокуйбышевск) и рекомендованы к практическому использованию. Получено два патента РФ на изобретения.

**Автор защищает** новые адгезионные материалы, разработанные на основе установленных закономерностей структуры и свойств смесей этилена и винилацетата с сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследований адгезионных свойств смесей сополимеров этилена и винилацетата с сополимерами этилена, алкилакрилата, и малеинового ангидрида;
- результаты исследований фазовых равновесий в смесях сополимеров этилена и винилацетата с сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида и их структурных характеристик;
- результаты изучения коллоидной структуры исследуемых бинарных смесей методом селективной растворимости;
- результаты изучения поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик исследуемых бинарных полимерных смесей;
- результаты исследования сорбционно-диффузионных характеристик исследуемых бинарных смесей;

**Методология и методы исследования.** Методологической основой диссертационного исследования являются современные представления о закономерностях формирования многокомпонентных полимерных систем, в том числе адгезивов на основе полиолефинов. В работе использован

системный подход, реализующий изучение взаимосвязи состава, структуры и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Исследование адгезионных, деформационно-прочностных характеристик, плотности и сорбционно-диффузионных свойств выполнено с применением стандартных методов испытаний. Для изучения структуры исследуемых объектов использовали методы лазерной микроинтерферометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, селективной растворимости; для оценки поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик поверхности образцов использовали метод смачивания.

**Личный вклад автора** заключается в выполнении анализа литературных источников, получении и обработке экспериментальных данных, представленных в работе, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

**Достоверность результатов** обусловлена большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современных методов исследования, согласованностью результатов с имеющимися литературными данными и их непротиворечивостью по отношению к современным теоретическим представлениям.

**Апробация работы:** Результаты работы докладывались на Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2020, 2023, 2024), VIII Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2022), Всероссийском фестивале студентов и молодежи «Человек. Гражданин. Ученый» (Чебоксары, 2024, 2025), Международной 59-научной студенческой конференция по техническим, гуманитарным и естественным наукам «Неделя науки 2025» (Чебоксары, 2025).

**Публикации:** По материалам диссертации имеется 10 публикаций, в том числе, 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 2 патента РФ на изобретение.

**Структура и объем работы:** диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и приложения; работа изложена на 134 стр., содержит 75 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 166 ссылок.

**Благодарность:** Автор благодарит д.т.н., проф. О.В. Стоянова, к.х.н. К.Б. Вернигорова за помощь в проведении исследований и анализе их результатов, а также к.х.н. А.В. Шапагина за помощь в проведении и анализе результатов исследований фазовых равновесий.

# ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Антикоррозионная изоляция стальных трубопроводов

Применение изоляционных полимерных покрытий (ИП) является наиболее часто используемым методом защиты трубопроводов. Основная их задача, обеспечение надежной антикоррозионной защиты на протяжении всего срока эксплуатации, который для магистральных трубопроводов составляет порядка 30 лет, а для промысловых - минимум 15 лет. При этом ИП должны соответствовать ряду строгих и зачастую противоречивых требований: высокой стойкости к химическим и биологическим воздействиям, механической прочности, отличным диэлектрическим характеристикам, однородности, минимальной влагопроницаемости, устойчивости к осмосу и электроосмосу. К тому же они должны быть достаточно эластичными и сохранять свои свойства при значительных перепадах температур в течение года. Кроме того, материалы для покрытий должны быть достаточно доступны, а технология их нанесения - поддаваться механизации и автоматизации. По типу используемых материалов различают полимерные (полиолефиновые, эпоксидные, наносимые методом экструзии, в виде лент или порошковых композиций), а также мастичные (битумные, каменноугольные) ИП. [1]

Коррозия труб является одной из самых серьезных и затратных проблем, актуальной для практически всех секторов народного хозяйства, включая нефтегазовую, энергетическую, химическую промышленность, а также системы водоснабжения. Решение проблемы коррозии требует всесторонних мер, так как она чревата деградацией металлических элементов, утечками, аварийными ситуациями и даже крупномасштабными экологическими бедствиями. Одним из наиболее действенных способов уберечь трубопроводы от разрушительного воздействия коррозии являются полимерные покрытия, которые активно внедряются в практику на протяжении последних

десятилетий. Эти защитные слои гарантируют устойчивость от внешних и внутренних факторов, провоцирующих процессы коррозии. [2]

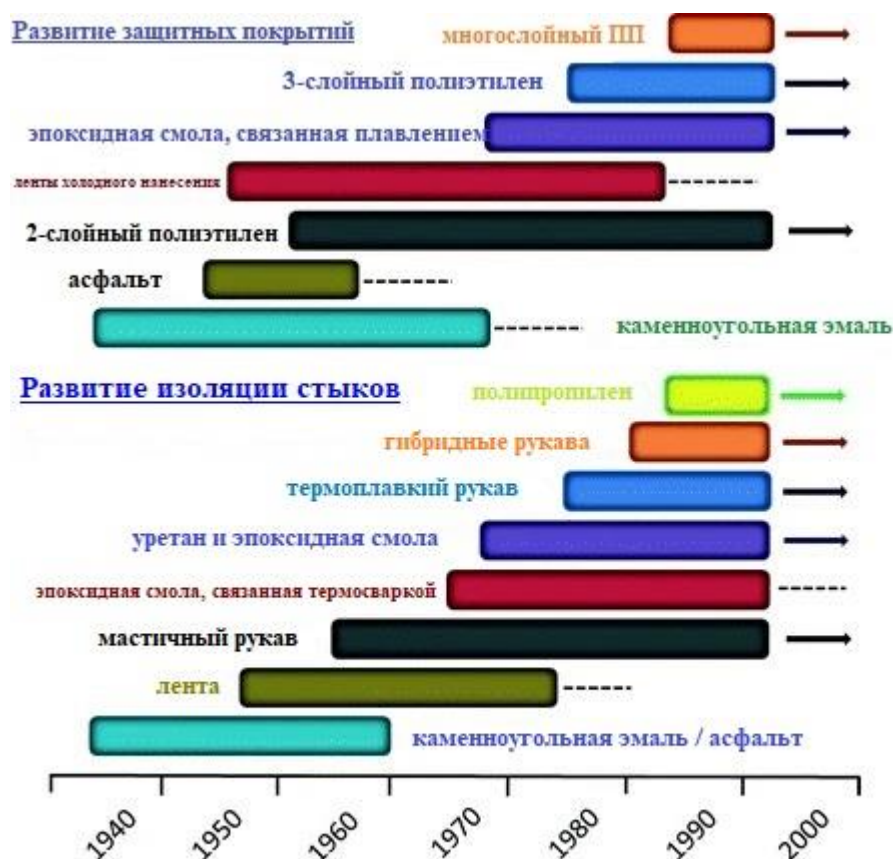
В последнее время наблюдается тенденция к замене традиционных битумных и каменноугольных покрытий на более современные полимерные (терморезистивные эпоксидные или термопластичные полиэтиленовые) ИП. Это связано с недостаточной механической прочностью и высоким водопоглощением мастичных покрытий, а также их ограниченным диапазоном рабочих температур. При низких температурах битумные покрытия становятся хрупкими и разрушаются даже от небольших нагрузок, а при температурах выше +40 °С размягчаются, теряют форму и могут деформироваться под весом трубы. [1]

Полиэтилен (ПЭ) по-прежнему является наиболее распространенным материалом для защиты трубопроводов. [1, 3-4] Его преимущества включают высокую механическую прочность, ударостойкость, более высокую прочность при низких температурах по сравнению с битумом, низкое водопоглощение и паропроницаемость, высокое электрическое сопротивление и устойчивость к абразивному износу. ПЭ-покрытия эффективно препятствуют проникновению влаги и кислорода, являясь барьером против коррозионно-активных веществ. Однако, низкая адгезия ПЭ к металлу и его значительный коэффициент линейного расширения (существенно превышающий аналогичный показатель стали) осложняют его применение, приводя к отслаиванию от трубы. Таким образом, обеспечение высокой и стабильной адгезии полиэтиленовых ИП к металлу является первостепенной задачей.

Прочность металла трубопровода без грамотной защиты начнет быстро падать в результате коррозии уже через несколько сезонов, поэтому в настоящее время инновационные многослойные изоляционные покрытия считаются обязательным условием долгой и безаварийной эксплуатации. Применение защитных покрытий начиналось с использования каменноугольной смолы или асфальтовой эмали в 1860-е, когда на поверхность трубы ее просто наносили вручную прямо на трассе, прямо в

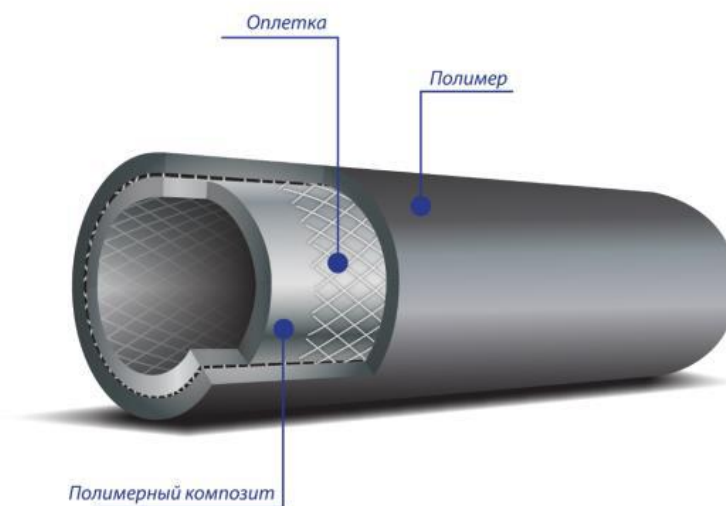
поле, поэтому не удивительно, что качество покрытия было низким с многочисленными дефектами такими как неравномерность по толщине, с пузырями и пропусками. В результате эти покрытия обладали низким сроком эксплуатации. Они трескались от сезонных подвижек почвы, окислялись на воздухе и деформировались даже при умеренных нагрузках. Тем не менее именно этот ранний, во многом кустарный опыт определил дальнейшее развитие отрасли. К середине 1930-х начались поиски более надежных покрытий, а ручное нанесение постепенно уступало место заводским технологиям с чёткими регламентами. Как показывает практика, именно жёсткий контроль качества нанесения и переход на эпоксидные и полимерные композиты позволили поднять надёжность защиты на принципиально новый уровень. Так, для армирования смоляных покрытий начал применяться асбест, а примерно в тот же период были разработаны восковые составы.

Современные защитные покрытия для нефтепроводов выполняют гораздо больше функций, чем просто защита от внешней коррозии. Они также играют ключевую роль в предотвращении механических повреждений, возникающих во время транспортировки и монтажа, обеспечивают стабильность трубопровода на морском дне и могут служить термоизоляцией. Потребность в освоении всё более суровых и труднодоступных месторождений стимулирует разработчиков покрытий для труб к поиску решений, отвечающих растущим отраслевым запросам. Благодаря постоянным инновациям, трубные покрытия значительно улучшили свои характеристики и стали более экономически выгодными. Сегодня ассортимент доступных покрытий весьма широк: от простых однослойных систем на основе асфальта или терморезистивных полимеров до сложных многослойных полиолефиновых покрытий, выбор которых зависит от финансовых возможностей и условий эксплуатации.



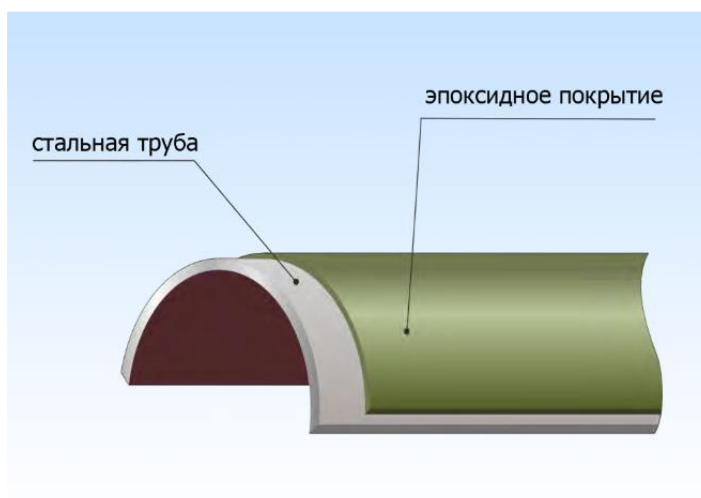
**Рисунок 1.1** - Историческая хронология, иллюстрирующая развитие покрытий для труб и полевых покрытий для соединений труб с 1940-х годов до наших дней [5]

Полимерные покрытия – это специализированные защитные слои, формирующиеся на металлических трубах благодаря нанесению полимерных составов. Они создают эффективный экранирующий барьер, разделяющий металлическую основу от внешних воздействий (рис.2). Основная функция таких покрытий заключается в пресечении доступа к металлу кислорода, влаги, агрессивных химических сред и прочих деструктивных элементов, провоцирующих коррозионные процессы. Степень защищенности, обеспечиваемая покрытиями, варьируется в зависимости от конкретного полимерного состава и его свойств, что делает их универсальным решением для разнообразных эксплуатационных условий.



**Рисунок 1.2** - Пример полимерного покрытия

В настоящее время доступен ряд полимерных материалов, применяемых для антикоррозийной защиты труб. Среди них выделяется эпоксидная композиция, которая служит для предохранения как наружных, так и внутренних стенок труб. К достоинствам эпоксидных составов относят их высокий уровень механической прочности, надежное сцепление с металлом, сопротивляемость химическим реагентам и длительный срок службы (рис. 3). Особую эффективность эти покрытия демонстрируют при защите трубопроводов, функционирующих в присутствии кислотных и щелочных сред, а также разнообразных агрессивных химикатов, которые могут содержаться в транспортируемых средах (жидкостях или газах) [2].



**Рисунок 1.3** - Пример эпоксидного покрытия на трубопроводе

Рассмотрим достоинства эпоксидного покрытия. Главное отличие трубопроводов, внутренние поверхности которых обработаны эпоксидом, от стандартных металлических конструкций состоит в нанесении на них монолитного полимерного защитного покрытия. Производители предполагают, что такая продукция сможет эксплуатироваться на протяжении значительного срока при температурных режимах в диапазоне от -35 до +180 градусов по Цельсию.

Полиолефины, будучи химически неактивными, неполярными углеводородами, обладают низкой адгезией к большинству поверхностей. Это делает их применение в качестве адгезива для покрытия труб, на первый взгляд, нелогичным. Однако, можно повысить их эффективность путем введения в полимерную матрицу функциональных групп с использованием свободных радикалов, благодаря которым в полимерную цепь присоединяются реактивные химические звенья, которые улучшают взаимодействие и химическую связь с праймером и металлом.

Одним из наиболее распространенных реагентов для модификации полиолефинов в производстве покрытий для труб является малеиновый ангидрид (МАГ). Помимо него, для прививки могут использоваться и другие соединения, такие как метакриловая кислота, глицидилметакрилат и аналогичные вещества. Ключевые преимущества МАГ включают экономичность, простоту процесса прививки и высокое качество адгезии даже при низких концентрациях модификатора, как для полиэтилена, так и для полипропилена.

В условиях повышенного спроса на эксплуатацию при высоких температурах, а также необходимости обеспечения повышенной защиты от механических повреждений в процессе доставки и монтажа, обусловленных сдвигами грунтов, воздействием агрессивных сред и абразивных почв, трехслойные полиолефиновые (3LPO) покрытия зарекомендовали себя как оптимальное решение. Конструкция систем 3LPO, демонстрируемая на

рисунке 4, включает в себя эпоксидный праймер (FBE), адгезионный слой на основе полиолефина и наружное покрытие из полиолефина [5-10].



**Рисунок 1.4** - Схема многослойной системы покрытия труб из полиолефинов [5]

Трехслойные полиолефиновые (3LPO) покрытия получают путем последовательного нанесения каждого слоя с химическим и физическим модифицированием, что обеспечивает прочное сцепление между материалами с различными химическими свойствами. Адгезионный слой, преимущественно, обеспечивает связь с поверхностью трубы за счет химических процессов. Однако, именно физические явления, такие как смачивание и растекание играют ключевую роль в адгезии верхнего слоя. Главная функция верхнего слоя заключается в защите трубопровода от воздействия окружающей среды и любых повреждений, вызванных механическими воздействиями на этапах производства, транспортировки, монтажа или эксплуатации.

Для верхнего слоя покрытий полиолефины являются превосходным выбором, что обусловлено их значительной устойчивостью к ударным нагрузкам, лёгкостью нанесения и крайне низким влагопоглощением. Однако, их химическая инертность и отталкивание воды создают серьёзные проблемы с адгезией к металлической поверхности стальных труб. Для нивелирования

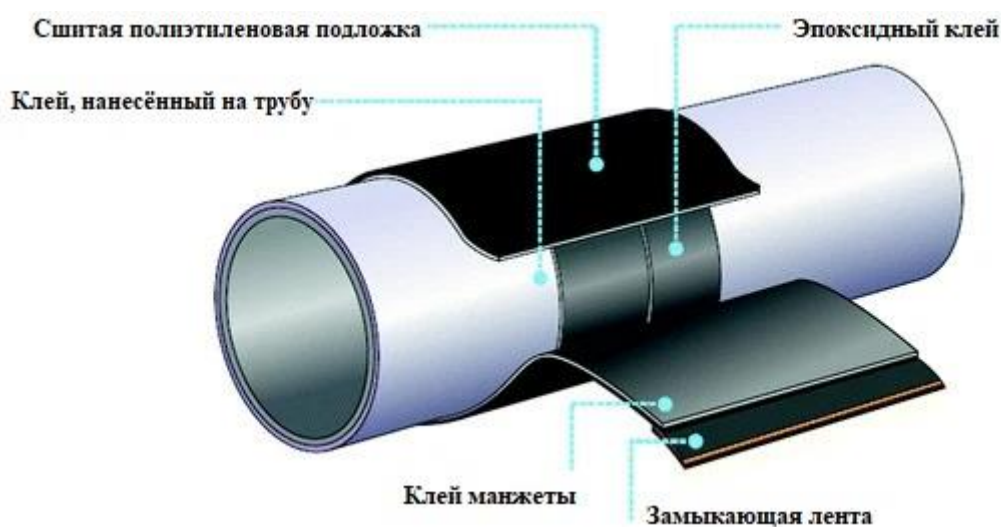
этой проблемы адгезии применяется многослойная технология. При этом каждый последующий наносимый слой специально разрабатывается таким образом, чтобы обеспечить максимальное сцепление с предыдущим. Постепенным изменением химических свойств материалов слоёв достигается улучшение совместимости и взаимодействия между стальной трубой и наружным слоем покрытия.

Трубопроводные системы, как правило, собираются из участков труб стандартной длины (около 12 метров), которые соединяются сваркой непосредственно на строительной площадке. Существует разнообразный выбор покрытий и способов их нанесения для полевых условий, зависящий от типа основного защитного слоя [11-16].

Среди часто используемых систем для защиты стыков можно выделить жидкие составы, покрытия на основе эпоксидных смол (FBE), термоусаживаемые манжеты (HSS), системы с применением литья под давлением полипропиленовых/полиэтиленовых/полиуретановых составов, а также покрытия, наносимые методом напыления расплавленных порошков [17-19].

Термоусадочные манжеты (HSS), проиллюстрированные на рисунке 5, представляют собой одну из наиболее распространенных технологий антикоррозионной защиты сварных швов в полевых условиях [20]. Их популярность обусловлена простотой монтажа, надежной защитой от коррозии и, как правило, низкой стоимостью. Термоусадочная муфта изготавливается из сшитого полиолефина, одна сторона которого покрыта термопластичным адгезивом на основе полиолефина. Перед установкой на муфту обычно наносится эпоксидное покрытие FBE. Затем муфта оборачивается вокруг трубы и подвергается нагреву строительным феном. В процессе нагрева покрытие усаживается, плотно облекая трубу и обеспечивая прочное сцепление. Уникальное свойство термоусадки заложено в полиолефин на этапе производства путем сшивки под воздействием облучения с последующим растяжением перед охлаждением. В процессе

рекристаллизации полимера после охлаждения сохраняется исходная, нерастянутая форма, благодаря чему данный материал называют полимером с памятью формы [21]. Усадка происходит при термообработке, поскольку при плавлении кристаллической структуры сшитые ковалентные связи в полиолефине начинают определять форму материала, вытесняя кристаллическую структуру. Так как ковалентные связи короче, чем более крупные молекулярные структуры в полукристаллическом полимере, происходит сжатие. Данный метод широко используется, несмотря на то, что его применение требует высокой квалификации персонала.



**Рисунок 1.5** - Схема конструкции покрытия полевых соединений с термоусадочной манжетой (HSS)

## **1.2 Современные покрытия (адгезивы- праймеры) на основе сополимеров этилена**

Для обеспечения защиты трубопроводов, транспортирующих нефть, воду и газ, используются полимерные противокоррозионные покрытия. Эти покрытия наносятся методами распыления, экструзии или их комбинации. Наиболее широко применяются трехслойные полимерные системы, включающие эпоксидную грунтовку, промежуточный адгезионный слой и наружный защитный слой. Каждый компонент выполняет свою задачу: наружный слой, изготовленный из химически стойкого полиэтилена, предохраняет от механических и химических повреждений, а адгезивный слой

обеспечивает надежное сцепление между наружным слоем и грунтовкой, гарантируя целостность всей конструкции.

В процессе эксплуатации магистральных газо- и нефтепроводов температура отдельных участков может достигать 60°C. Это приводит к снижению адгезионной и когезионной прочности покрытия, что диктует необходимость разработки термостойких аналогов. В настоящее время отечественный рынок не предлагает покрытий, способных сохранять адгезионные свойства при указанных температурах. Перспективным решением может стать применение покрытий на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА).

В современной практике антикоррозионной защиты стальных трубопроводов в качестве адгезионного подслоя часто используются сополимеры этилена с винилацетатом, малеинизированный полиэтилен, а также композиции на базе полиэтилена и сэвилена. В последние годы значительно расширился перечень сополимеров этилена с мономерами, содержащими полярные группы. Химическая промышленность предлагает такие материалы, как двойные сополимеры этилена с метил-, этил- или бутилакрилатом, тройные сополимеры этилена с акрилатом и малеиновым ангидридом, а также этилен/метилакрилат/глицидилметакрилат, которые демонстрируют высокую адгезию к различным поверхностям. [1, 22-26]

За рубежом для изоляции стыков труб в полевых условиях используется широкий спектр материалов и технологий. В числе применяемых средств: термоусаживаемые манжеты, муфты и ленты, самоклеящиеся полимерные ленты, битумные и каменноугольные мастики, а также эпоксидные порошковые покрытия [27-30].

Ключевым компонентом популярных термоусаживаемых манжет и муфт является трехмерный полиолефин, прошедший радиационную сшивку. Под воздействием тепла этот материал сжимается, плотно охватывая внешний стык трубы. Для обеспечения надежного сцепления с металлом и заводским покрытием, на внутреннюю поверхность основы наносится специальный

термоплавкий адгезив. При усадке манжеты адгезив расплавляется, формируя прочное соединение [31].

Термоусадочные оберточные ленты и муфты, предназначенные для изоляции сварных соединений труб с заводской изоляцией, а также необходимое оборудование для их нанесения, поставляются такими компаниями, как Rauchem (представительства в США, Японии, Бельгии), CANUSA (Канада), ВНИИСТ (Москва), Ameron (США), Трубопласт (Екатеринбург) и другими.

Для внутренней изоляции труб, в целях защиты сварных соединений от коррозии с внутренней стороны, такие фирмы, как Tuboscope Vetco (США), ТатНИПИнефть (Бугульма, Татарстан), а также предприятия в Самаре, изготавливающие титановые втулки, предлагают специальные втулки и протекторы.

На современном рынке представлен широкий спектр этилен-акрилатных сополимеров, каждый из которых разработан для решения определённых производственных задач.

**Fusabond® АЕВ-560D** — это модифицированный этилен-акрилатный сополимер, обогащенный привитыми группами малеинового ангидрида. Поставляемый в гранулах, он обладает температурой плавления 93,9°С и индексом текучести расплава 5,6 г/10 мин. Главное его преимущество - активные ангидридные группы, способные к ковалентному связыванию с аминогруппами полиамидов, что обеспечивает хорошую совместимость компонентов в полимерных смесях. Основная задача Fusabond® АЕВ-560D - выступать в роли аддитива, улучшая ударную вязкость и компатибилизируя полимерные композиции, прежде всего на основе полиамидов. Он эффективно работает в диапазоне температур от -20°С до комнатной, улучшая текучесть расплава при литье под давлением и способствуя получению изделий с качественной поверхностью [32]. Учитывая, что Fusabond® АЕВ-560D редко используют изолированно, а лишь как составляющую полимерных смесей, условия его переработки критически важны для конечного результата.

Контроль температуры является критически важным фактором. В температурном интервале от 200 до 250°C малеиновый ангидрид, будучи в ассоциации с полиамидами или иными полимерами, интенсивно взаимодействует с их функциональными элементами. В результате этой реакции, осуществляемой непосредственно в процессе смешивания (*in situ*), формируются привитые и блочные сополимеры, которые затем эффективно функционируют в качестве компатибилизаторов. При этом, температуры, превышающие 280-300°C, спровоцируют термическое распадение ангидридных групп (декарбоксилирование), полностью лишая их реакционной способности. В условиях температур ниже -20°C материал демонстрирует заметную устойчивость к ударным воздействиям и демонстрирует эластичность. Это обусловлено присутствием гибкой этилен-акрилатной матрицы с низкой температурой стеклования, что делает его ценным модификатором для эксплуатации при низких температурах. Для достижения требуемых свойств конечного продукта значительное значение имеют динамические воздействия и сдвиговые нагрузки. Для обеспечения равномерного распределения незначительных количеств модификатора (как правило, 1-10%) в полимерной матрице, например, полиамиде, требуется интенсивная обработка в экструдере. Мощные сдвиговые усилия приводят к измельчению частиц Fusabond® до субмикронных размеров, что существенно увеличивает площадь соприкосновения между фазами и активизирует химические процессы. Недостаточное смешение ведет к образованию агрегатов модификатора, что негативно сказывается на механических показателях, включая ударную вязкость и способность к пластической деформации при растяжении. Эксплуатационные характеристики материала значительно изменяются под воздействием наполнителей и влаги [33]. В составах, куда вводятся наполнители, например, стекловолокно в полиамиде, Fusabond® связывается с поверхностью частиц, способствуя их интеграции в полимерную матрицу и существенному увеличению прочности. В то же время, присутствие влаги в смеси крайне нежелательно, так как она запускает

гидролитическое расщепление ангидридных групп, трансформируя их в менее реакционноспособные карбоксильные группы. Следовательно, перед началом производственного процесса все исходные компоненты, включая полиамид и наполнители, должны быть подвергнуты тщательной сушке.

Fusabond® АЕВ-560D относится к категории модифицированных этилен-акрилатных сополимеров, чья молекулярная структура усилена привитыми ангидридными группами, которые способны образовывать ковалентные связи с аминогруппами, которые содержатся в эпоксидных праймерах, а также непосредственно с металлом поверхности трубы [34].

На практике АЕВ-560D выполняет две роли: повышает ударную вязкость смеси и обеспечивает компатибилизацию фаз, особенно в композициях на полиамидной основе, что подтверждается американским патентом [35].

Как правило, АЕВ-560D не применяется самостоятельно, а используется в качестве добавки в базовый полимер или чаще всего в многокомпонентных полимерных системах. Особую роль при его использовании играет температура переработки, которая находится в пределах 200–250°C. В этих пределах ангидридные группы успевают вступить в реакцию с функциональными элементами полиамида или других полимеров прямо в процессе экструзии. В результате формируются привитые и блочные структуры, которые и обеспечивают ту самую совместимость. Патент US5618881 называет ориентиром около 260°C, что вполне укладывается в указанный диапазон. А вот если температура достигает 280–300°C, начинается термическая деструкция: ангидридные группы распадаются с выделением углекислого газа, теряя способность к связыванию. [35]

Еще одним преимуществом этого материала то, что он придаёт композиции ударную вязкость и сохраняет эластичность там, где обычные полимеры становятся хрупкими. Это обусловлено наличием гибкой этилен-акрилатной основы с низкой температурой стеклования, что подтверждается патентом RU2477299C2 [36].

Отдельного внимания заслуживает применение АЕВ-560D в наполненных системах, где он выступает в роли связующего агента между армирующим наполнителем и полимерной матрицей. Это позволяет повысить прочность композиции в целом по сравнению с прочностью отдельных компонентов [35].

**Primacor™ 3004** — это статистический сополимер, который получают через этерификацию этилена с акриловой кислотой (ЭАК). Его главная особенность, это карбоксильные группы ( $-COOH$ ), равномерно распределенные вдоль всей полимерной цепи. Благодаря такому строению сополимер легко образует физические связи - прежде всего водородные - с полярными поверхностями: металлом, бумагой, алюминием. К тому же он является термостойким и выдерживает воздействие агрессивных химических агентов, что подтверждается практикой. Характеристики материала: температура плавления - 98 °С, показатель текучести расплава - 8,5 г/10 мин, доля акриловой кислоты - 9,7%, плотность - 0,938 г/см<sup>3</sup>. Материал предназначен для экструзионного нанесения на разные подложки с рабочим диапазоном до 288 °С. Его адгезионные и барьерные свойства проявляются в момент экструзии и фиксируются при охлаждении в результате физического взаимодействия компонентов. Особого внимания заслуживает влияние воздушного зазора между экструзионной головкой и охлаждающим валом, который определяет степень окисления поверхности расплава и небольшая окисление улучшает адгезию. Тип подложки также имеет первостепенное значение. Адгезия к металлическим поверхностям и бумаге достигается за счет физико-химических взаимодействий кислотных групп материала с поверхностью [37-40].

Primacor™ 3004, благодаря своим свойствам, в первую очередь является упаковочным материалом и находит применение в нескольких ключевых сферах. В качестве барьерного слоя в жидкой упаковке он используется в многослойных конструкциях для соков, молока и вина, обеспечивая герметичность швов и адгезию между алюминиевой фольгой и картоном. В

гибкой упаковке материал выступает в роли адгезива, связывая слои в ламинатах типа "ПЭТ-фольга-ПЭ" или "бумага-алюминий". Кроме того, в промышленных условиях Primacor™ 3004 может применяться для антикоррозионной защиты металлических деталей и труб, обеспечивая надежную защиту благодаря высокой адгезии и химической стойкости, хотя это и не является его основным назначением согласно техническим спецификациям. Таким образом, Primacor™ 3004 является предпочтительным материалом для производства многослойных упаковочных материалов и защитных покрытий с улучшенными барьерными свойствами.

**Orevac®** представляет собой семейство усовершенствованных полиолефинов, созданных компанией Arkema. Эти полимерные составы, базирующиеся на различных полимерах, обладают уникальными свойствами, зависящими от конкретной марки. Целевые характеристики Orevac® обусловлены наличием ангидридных групп, которые являются ключевым фактором в обеспечении адгезии. Ангидридные группы вступают в химическое взаимодействие с амино- и гидроксильными функциональными группами в таких полимерах, как полиамиды, EVOH и ПЭТ, а также реагируют с гидроксильными группами на поверхностях металлов и минералов. Уровень адгезии напрямую коррелирует с концентрацией активных ангидридных групп и условиями контакта. Рабочие характеристики Orevac® чувствительны к температурному режиму. Для активации адгезионных свойств необходимо, чтобы полимерная матрица достигла температуры плавления, что способствует межмолекулярному взаимодействию. Температура плавления Orevac® варьируется: полиэтиленовые варианты размягчаются при 121-125°C, полипропиленовые – при 147°C. Для марок на основе ЭВА этот показатель зависит от содержания винилацетата, однако максимальная температура ограничена термостойкостью самого материала, и для марки T 9304 не рекомендуется превышать 230°C. Длительное воздействие высоких температур может

привести к деструкции ангидридных групп (декарбоксилированию), что отрицательно сказывается на адгезионных свойствах.

Влияние влаги на Orevac® проявляется на разных этапах. Во время хранения материал склонен к поглощению влаги, что вызывает гидролиз ангидридных групп, трансформируя их в менее реакционноспособные карбоновые кислоты. Поэтому необходимо хранение в сухом, защищенном от УФ-излучения месте. Тем не менее марка Orevac -18341, предназначенная для эксплуатации во влажной среде, например, в кабельной изоляции, демонстрирующая стабильность свойств после 7-дневных испытаний при 70°C и 100% относительной влажности. Состав композиции оказывает значительное влияние на функциональность Orevac®. В безгалогенных огнестойких компаундах (HFFR) он выступает в роли эффективного связующего для минеральных наполнителей (гидроксидов алюминия и магния), обеспечивая механическую прочность и гибкость даже при высокой степени наполнения (до 63%). При создании барьерных материалов для улучшения адгезии к EVOH или полиамидам целесообразно комбинирование с традиционными полиолефинами.

При совместной экструзии Orevac® с другими материалами он создаёт связующий слой, который обеспечивает смачиваемость поверхностей склеиваемых материалов, что позволяет молекулам полиолефина проникать в неполярную область, при этом начинается химический процесс взаимодействия ангидридных групп с полярной основой [41]. Этот материал находит широкое применение в изготовлении кабелей для огнестойких компаундов (HFFR), в разработке упаковочных решений с барьерными свойствами (многослойные плёнки, ёмкости, флаконы), в автотранспортной отрасли (связующие слои в топливных резервуарах), а также в производстве клеевых материалов горячего расплава и плёнок, служащих для скрепления различных субстратов [42-48].

Семейство Admer®, которое выпускает японская компания Mitsui Chemicals. В этих материалах полярные функциональные группы входят в

основную молекулярную цепь, что позволяет добиваться отличной адгезии к самым разным поверхностям— от полярных полимеров до металлов.

В линейке материалов чётко выделяются два направления. Первое - на базе полиэтилена. Такие марки созданы для надёжной сварки с барьерными слоями из EVOH, полиамидами или непосредственно с металлом. Их используют для многослойной упаковки, технических труб и даже для антикоррозионной защиты стальных трубопроводов. Второе направление – материалы на основе полипропилена [49].

Один из характерных представителей - Admer® QB510E, представляющий собой полипропилен с привитыми малеиновыми группами, который работает как универсальный связующий агент. Его основное назначение – обеспечивать адгезию полипропилена с EVOH или полиамидами в бутылках, листах и плёнках [50]. Технические характеристики: текучесть расплава – 3 г/10 мин (измерено при 230°C и нагрузке 2,16 кг), температура плавления - 164°C, твердость по Шору D - 65. При этом продукт сертифицирован по стандартам FDA и ЕС для контакта с едой и переносят пастеризацию, горячий розлив и даже жёсткие режимы стерилизации.

Главная ценность Admer® заключается в его превосходной адгезионной способности к широкому спектру материалов, включая EVOH, полиамиды, ПЭТ, полистирол, иономеры, поликарбонат, сталь и алюминий. Преимуществом является также высокая стабильность адгезионных свойств в долгосрочной перспективе, даже после термической обработки и повторной переработки. Сохраняя присущие базовым полиолефинам свойства, Admer® обладает высокой механической прочностью, термостойкостью (температура плавления до 164°C) и химической стойкостью, что находит широкое применение, в том числе, в автомобильной отрасли. Кроме того, материалы Admer® пригодны для вторичной переработки вместе с основными видами полиолефинов. Активация адгезионных свойств происходит при нагреве, при этом температура плавления варьируется в зависимости от типа Admer®: для

марок на основе полиэтилена она составляет примерно 120-125°C, а для марок на основе полипропилена – 160-165°C [51,52].

Согласно классификации полярных сополимеров этилена, приведённой в научной литературе (ScienceDirect), существует множество промышленных сополимеров, таких как этилен-метилакрилат (ЕМА), этилен-этилакрилат (ЕЕА), этилен-бутилакрилат (ЕВА), этилен-акриловая кислота (ЕАА) и иономеры. Отмечается, что акрилатные сополимеры характеризуются большей термической стабильностью при переработке по сравнению с этиленвинилацетатом (ЭВА), а сополимеры, содержащие акриловую кислоту (ЕАА), демонстрируют превосходные адгезионные свойства к металлам [53-56].

### **1.3 Системы полиолефиновых покрытий и проблемы, возникающие при их эксплуатации**

В последние несколько десятилетий полиолефиновые покрытия, в частности трехслойные системы на основе полиэтилена (3LPE) и полипропилена (3LPP), прочно зарекомендовали себя как мировой стандарт для обеспечения антикоррозионной защиты магистральных трубопроводов [57]. Они обрели широкое применение благодаря своему исключительному сочетанию свойств. Эти покрытия демонстрируют высокую химическую стойкость и превосходные механические показатели, такие как повышенная ударопрочность и износостойкость. Кроме того, их легко наносить в заводских условиях, и они способны обеспечивать надежную и долговременную защиту трубопроводов в самых различных климатических условиях [58].

Подавляющее большинство вновь применяемых систем защиты трубопроводов в мире (65-90%) используют именно полиолефиновые покрытия. Исключение составляют Африка и Ближний Восток (45-50%), а также США, Канада и Великобритания (около 15%), где исторически доминируют другие технологии [59].

Обеспечить надежную защиту стальной трубы одной краской или простой изоляцией практически невозможно, поэтому во всем мире используется система, которая работает в агрессивных средах десятилетиями: трёхслойное полиолефиновое покрытие. Конструкция эта продумана до мелочей. Первым на металл наносят эпоксидный праймер (FBE) - он обеспечивает адгезию с металлической поверхностью, далее, идёт промежуточный слой из модифицированного полиолефина, который создает прочное соединение полярной эпоксидной грунтовки с неполярным внешним слоем из полиэтилена или полипропилена, который является основой защиты и работает как гидробарьер, гасит механические воздействия и не даёт воде и кислороду добраться до стали. [58, 60]. Такое строение покрытия обеспечивает надежную защиту: эпоксидный праймер гарантирует высокую начальную адгезию и химическую стойкость, адгезивный слой надежно связывает разнородные материалы, а внешний полиолефиновый слой защищает от механических повреждений и ограничивает проникновение агрессивных сред [61].

С течением времени и накоплением опыта использования, особенно в суровых условиях Арктики, на глубоководных месторождениях и при перекачке горячих продуктов, стали проявляться существенные недостатки. Эти недостатки ставят под сомнение долговечность данных систем. Множество научных работ и отчетов от управляющих компаний трубопроводными сетями все чаще фиксируют случаи преждевременного выхода из строя полиолефиновых защитных слоев, происходящего задолго до прогнозируемого срока службы в 30-50 лет [57,61].

Это обстоятельство диктует необходимость детального изучения факторов, ведущих к поломкам, осмысления основных процессов разрушения материалов, а также разработки подходов к улучшению как самих материалов, так и методов их нанесения и проверки качества. Важно отметить, что данная проблема многогранна и затрагивает каждый аспект существования трубопровода: от подбора сырья и проектирования защитной системы до

способов нанесения, правил транспортировки и монтажа труб, а также рабочих условий и характеристик систем электрокоррозионной защиты.

Одной из наиболее частых неполадок, с которыми приходится иметь дело при эксплуатации трубопроводов, является потеря адгезии и катодное отслаивание защитного слоя, затрагивающие внушительный объем действующих магистралей. Масштабы этой проблемы весьма значительны: согласно результатам исследований, проведенных на функционирующих газопроводах в разных уголках планеты, доля дефектов изоляционных материалов, вызванных отслаиванием разного рода, достигает от 20% до 40% от общего числа [61]. Отмечаются случаи масштабного отслаивания трехслойных полиолефиновых покрытий, где площадь отслоения может измеряться десятками квадратных метров на каждом километре трубопровода. Такое состояние может провоцировать коррозионные процессы под изоляцией и приводить к критическим повреждениям, если происходит экранирование катодной защиты. В подобных ситуациях отделившийся, но внешне неповрежденный полиолефиновый композит блокирует доступ защитного тока к металлической поверхности. Следует учитывать, что внешне такой участок трубопровода может выглядеть совершенно нормально – наружный слой изоляции остается целым, отсутствуют вздутия или иные очевидные изъяны. Тем не менее, под покрытием уже могут интенсивно развиваться коррозионные процессы, оставаясь скрытыми на протяжении многих лет, а иногда и десятилетий, до момента возникновения аварии [62].

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что отслаивание покрытия катодного типа в основном развивается по линии соприкосновения эпоксидной грунтовки со стальной поверхностью, а не между соседними слоями самого покрытия, как нередко ошибочно считают. Данный феномен запускается одновременным воздействием катодной защиты и наличием повреждений в защитном слое, через которые электролит проникает к металлическому основанию. Смещение потенциала металла в сторону более отрицательных значений, что является неотъемлемой частью современных

систем электрохимической защиты, провоцирует протекание электрохимических реакций на стальной поверхности в местах дефектов. Эти реакции, связанные с восстановлением кислорода и воды, приводят к образованию гидроксильных ионов [63]. Вблизи катода возникает высокощелочная среда, где уровень pH может достигать 12-14.

Данные условия приводят к разрушению эпоксидной смолы, уменьшая адгезию между покрытием и поверхностью трубопровода [64]. Скорость развития катодного расслоения определяется множеством переменных, среди которых: уровень защитного потенциала, температура внешней среды, характеристики жидкой фазы, свойства полимерного материала и качество подготовки металлической подложки. Особо разрушительное влияние оказывает повышение температуры, так как это существенно ускоряет как диффузионные процессы, так и протекание химических реакций. Эксперименты показывают, что повышение температуры с 20°C до 60°C способно увеличить скорость катодного отслаивания в 5-10 раз.

Вода является основным фактором окружающей среды, представляющим угрозу для целостности полимерных покрытий, при этом её воздействие носит комплексный характер. Поглощая влагу, полимерная основа претерпевает изменения в размерах, которые могут достигать нескольких процентов от первоначального объёма. Такое набухание порождает внутренние напряжения в структуре покрытия, особенно заметные на стыках слоёв, отличающихся по своей способности к впитыванию воды [65, 66]. Более того, вода ослабляет сцепление между покрытием и основой вследствие конкурентной адсорбции на активных участках поверхности и гидролитического расщепления связующих химических соединений. Изменения на микроструктурном уровне, связанные с набуханием, включают перестройку полимерных цепей, модификацию уровня кристалличности и формирование мельчайших трещин [67]. Эпоксидные покрытия особо подвержены разрушению под воздействием гидролиза. Это связано с присутствием в их химической структуре сложноэфирных групп, которые под

действием влаги подвергаются деградации [68]. Важно отметить, что эти разрушительные химические процессы зачастую остаются невидимыми до критических стадий ухудшения состояния защитного слоя. Следовательно, крайне актуальна разработка подходов к раннему обнаружению повреждений и прогнозированию срока службы материала. Существующие методы неразрушающего контроля, например, электрохимическая импедансная копия, позволяют идентифицировать скрытые дефекты на начальных стадиях их формирования. Тем не менее, внедрение данных технологий в реальную эксплуатацию трубопроводных систем сталкивается с серьезными техническими трудностями и требует значительных финансовых вложений [62].

Второй серьезной проблемой, является образование трещин в полиолефиновых покрытиях под воздействием нагрузок. Данный вид разрушения представляет особую опасность для полипропиленовых покрытий, применяемых в условиях высоких температур, однако аналогичные явления наблюдаются и в полиэтиленовых системах при определенных обстоятельствах. Основной причиной возникновения трещин выступают физико-механические характеристики самих полиолефинов, несовпадающие со свойствами стальных труб [60,66]. Коэффициент теплового расширения полиолефинов составляет  $150-300 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что превосходит аналогичный показатель стали ( $11-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) примерно в десять раз. Эта разница провоцирует возникновение значительных термических остаточных напряжений в системе покрытия в процессе охлаждения после нанесения покрытия при температурах  $200-220^\circ\text{C}$ . Уровень этих напряжений может достигать нескольких мегапаскалей, что составляет существенную часть от величины предела текучести материала, особенно в условиях эксплуатации при низких температурах [65].

Остаточные напряжения провоцируют отслоение, особенно на краях трубных заготовок или любых участках покрытия, где наблюдается повышенная концентрация напряжений [66]. В этих областях, являющихся

природными концентраторами, напряжения способны возрасти в 3-5 раз по сравнению со средними значениями, что влечет за собой локальный разрыв адгезионных связей и запускает процесс отслоения [69]. Во время эксплуатации в условиях высоких температур, как, например, на участках трубопроводов, по которым перемещаются горячая нефть или газ, внешний полипропиленовый слой подвергается ускоренному старению. Термоокислительная деструкция, протекающая по механизму свободнорадикальных реакций, вызывает разрыв полимерных цепей, снижение молекулярной массы и приводит к охрупчиванию материала и растрескиванию под действием остаточных напряжений [70]. Особую опасность представляют циклические температурные колебания, в ходе которых происходит накопление повреждений от усталости и постепенное формирование микротрещин [71]. Примечательно, что трещины, как правило, ориентированы перпендикулярно максимальным растягивающим напряжениям, то есть вдоль оси трубы, и способны распространяться на всю толщину слоя покрытия [72]. Влияние факторов, приводящих к преждевременному износу защитных покрытий, начинается уже на этапах подготовки основания и нанесения самого материала [73]. Важным также является выбор эпоксидного грунта. Многообразие эпоксидных составов отличается не только скоростью полимеризации, но и способностью противостоять термическим воздействиям и гидролитическому разрушению [68].

Обеспечение защиты кольцевых стыков трубопроводов в полевых условиях является крайне важной задачей, так как именно в местах соединений возникают самые слабые участки защитного покрытия [73]. Среди существующих технологий, применяемых для антикоррозионной защиты сварных стыков, термоусаживаемые манжеты получили наибольшее распространение во всем мире. Их популярность обусловлена легкостью установки, высокой эффективностью и экономической целесообразностью. Современная трехслойная манжета обычно состоит из основы на основе

сшитого полиолефина, слоя термоплавкого адгезива и двухкомпонентного эпоксидного праймера. Такая конструкция гарантирует полное соответствие заводским трехслойным покрытиям [59]. Производство манжет включает экструзию полиолефина, его обработку электронно-лучевым излучением для создания сшитой структуры, придающей материалу гибкость и термостойкость, а также последующее растяжение (ориентацию), что обеспечивает способность к усадке под воздействием тепла. При нагреве адгезив, нанесенный на сшитую основу, выполняет ряд ключевых функций: он крепит манжету к металлу в зоне подготовки стыка и к заводскому покрытию, противостоит силам сдвига, возникающим от давления грунта после укладки трубопровода, и обеспечивает надежную защиту от коррозии на протяжении длительного времени.

Одной из главных проблем выступает слабая адгезия манжет при монтаже на месте, что может быть вызвано рядом причин. Неблагоприятная обстановка для нанесения защитных покрытий вне заводских цехов считается основной причиной выхода из строя изоляции стыковых соединений [74]. В отличие от контролируемых в цехах параметров, таких как температура, влажность и стерильность, при работе на трассе монтажники сталкиваются с изменчивой погодой, ограниченным доступом к нагревательным устройствам и трудностями в очистке поверхностей. Адгезив играет решающую роль в обеспечении долговечности всей системы, поэтому подбор его типа производится с учетом условий эксплуатации трубопровода. Для труб небольшого диаметра, функционирующих при температуре окружающей среды, могут применяться эластичные мастичные адгезивы [75-77].

В то же время для трубопроводов большого диаметра, работающих при повышенных температурах, необходимы твердые, полукристаллические термоплавкие составы, способные выдерживать нагрузки на сдвиг. Даже при тщательном подборе клеящего вещества, достижение требуемой прочности соединения может оказаться неосуществимым, если процедура подготовки сопрягаемых поверхностей была нарушена. В настоящее время существует

достаточное количество таких материалов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям [78-80].

Зона стыка трубопроводов является наиболее уязвимым местом. Именно там заводская изоляция чаще всего нарушается и там сходятся несколько фазовых границ, и стоит влаге просочиться внутрь, как даже минимальный сбой адгезии запускает коррозию. В случае с полиолефиновыми покрытиями есть ещё один скрытый нюанс - их взаимодействие с системами катодной защиты. Этой теме посвящено немало исследований, и выводы там неутешительные. При отслоении покрытия отслоилось возникают условия для так называемого экранирования катодной защиты, о чём подробно писали, например, Пашар и Жоржютти-Дофине в своей работе [62]. Полиолефиновый слой, обладая высокой диэлектрической проницаемостью, даже частично отделившись от металла, продолжает блокировать защитный ток [73].

Для надежной и долговременной работы трубопроводов требуется непрерывное улучшение технических условий и процедур контроля качества, основываясь на данных эксплуатации и научных достижениях. Актуальные направления стандартизации включают более строгие испытания на катодное отслаивание, введение тестов на термоциклирование, разработку методов ускоренного старения, имитирующих реальный ресурс, и применение вероятностных подходов к оценке рисков. Для изоляции стыков на трассе существуют специализированные стандарты, такие как ISO 21809-3, EN 12068, DIN 30672 и NACE SP 0303, которые устанавливают требования к материалам, методам тестирования и способам монтажа. Только такой комплексный подход может гарантировать долговечность и безопасность функционирования трубопроводов в течение их расчетного срока службы [57, 58].

## **1.4 Способы повышения адгезионных характеристик полиолефиновых покрытий**

Металлическая коррозия представляет собой одну из ключевых проблем, с которыми сталкиваются современная промышленность и инфраструктурные объекты. Особую уязвимость перед этим разрушительным процессом демонстрируют стальные магистральные трубопроводы, которые являются основным транспортом для перекачки нефти, газа, воды и теплоносителей [81]. Актуальность темы защиты стальных трубопроводов от коррозии продиктована прежде всего колоссальными экономическими потерями. По оценкам Всемирной организации по борьбе с коррозией, 92% случаев преждевременного выхода оборудования из строя связаны с коррозией под изоляционным слоем, а общие ежегодные убытки от этого явления достигают 2,2 триллиона долларов [82]. Магистральные трубопроводы служат стержнем энергетической инфраструктуры, и их безаварийная эксплуатация на протяжении всего жизненного цикла (30-50 лет) диктует необходимость использования крайне надежных антикоррозионных защитных систем. Современные технологии активно применяют полимерные покрытия, созданные на основе полиэтилена, сополимеров этилена и их смесей [83-88]. Необходимо отметить, что эффективность таких покрытий напрямую зависит от прочности их сцепления с металлической поверхностью. Формирование адгезии в паре "сталь-полимер" происходит посредством нескольких механизмов: механического сцепления (при условии наличия неровностей на поверхности), химического взаимодействия (образование ковалентных или водородных связей между функциональными группами полимера и металлом) и физической адсорбции [89,90]. В процессе эксплуатации (переменные нагрузки, температурные колебания, катодная защита) адгезионные связи разрушаются, что подчеркивает важность поиска способов их укрепления.

Чтобы повысить адгезионную прочность покрытия к стали используются разные способы [91-93], при этом можно выделить три главных направления, которые используют и в лаборатории, и на крупных производствах. Первый вариант - подготовка металлической поверхности. Ей придают шероховатость и поднимают химическую активность, чтобы повысить адгезию покрытия. Вторым способом – обеспечить сцепление между сталью и финишным слоем в роли которых выступают грунтовки или термоклей. Третье решение – разработка рецептуры самого покрытия с добавлением компонентов, которые повышают адгезию к подложке. При этом подготовка поверхности перед нанесением является основной проблемой для получения качественного покрытия. Механическая очистка снимает ржавчину и окалину, но не гарантирует, что поверхность останется химически чистой. По этой причине химические методы обработки приобретают все большее значение и активно разрабатываются.

В наши дни один из самых многообещающих методов борьбы с коррозией заключается в обработке поверхностей органосиланами. В патенте US5633038 [94] показан процесс модификации внутренних поверхностей стальных труб с использованием органосилановых составов. Этот метод основан на нанесении раствора органосилана, зачастую в водно-спиртовом растворе, на тщательно подготовленную поверхность. После испарения растворителя формируется мономолекулярный слой, прочно связанный с оксидным слоем металла. Органосилан обладает уникальной двуединой природой: одна его часть (гидролизуемая) обеспечивает адгезию к металлической основе, а другая (негидролизуемая органическая) успешно взаимодействует с последующим полимерным покрытием. Создатели патента особо выделяют применимость этой технологии для восстановления работающих трубопроводов непосредственно на месте их эксплуатации (*in-situ*), когда механическая очистка исключена. В таких случаях прибегают к химической обработке кислотой с последующей пассивацией. Работа Lee M. K. и соавторов также демонстрирует, что применение силановых покрытий в

условиях морской среды значительно снижает тенденцию к отслаиванию покрытий (peeling and delamination) [89].

Создаваемый гидрофобный барьер предотвращает доступ ионных хлоридов к металлической поверхности, обеспечивая защиту. Одним из перспективных направлений развития является применение энергоемких технологий модификации поверхностного слоя в частности лазерная обработка поверхности, которая не только эффективно удаляет загрязнения и оксиды с поверхности, но и способна формировать сложную рельефную структуру в широком диапазоне масштабов - от микрометров до нанометров. В отличие от традиционных методов, как, например, пескоструйная обработка, лазерное структурирование обеспечивает более высокую стабильность в воспроизведении параметров шероховатости.

Вторым ключевым элементом в системах защиты от коррозии служит адгезионный слой, который может быть реализован в виде грунтовочного покрытия или клеевого состава. Актуальные исследования направлены на разработку материалов с комплексными свойствами, способных обеспечить не только высокое сцепление, но и улучшенную стойкость к отслаиванию при воздействии катодной защиты. Российские специалисты внесли существенный вклад в совершенствование адгезивных составов.

В патенте RU2527449C1 [91] представлена композиция полиэтилена или его сополимера с винилацетатом, в которую вводят сразу три модификатора: олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, эпоксидные олигомеры с молекулярной массой от 360 до 3500 и тройной винилацетатный сополимер с винилверсататом и н-бутилакрилатом. Такая комбинация даёт реальный выигрыш по сравнению с прототипом: адгезия увеличивается на 15–20%, а стойкость к катодному отслаиванию - на 45–70%. При этом эпоксидные группы образуют прочные химические связи с оксидной плёнкой на металле, а пластификаторы снижают внутренние напряжения в клеевом слое [95].

В патенте RU2089588 [96] предлагают более простой вариант: смесь полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с сополимером этилена и

винилацетата в определённом соотношении. Заявленная адгезионная прочность — 8,0 кН/м. Но авторы обращают внимание на один любопытный момент. Они выдержали материал в воде 1000 часов — и адгезия опустилась всего до 2,2 кН/м. Для столь длительного контакта с влагой результат очень достойный.

Сегодня промышленность использует адгезионные материалы, получаемые практически по одной схеме: малеиновый ангидрид вводят в полиолефины. Один из характерных примеров - разработка по патенту RU2562267C1[92], в котором предлагается термопластичный композит, в полимерную цепь которого вводят функциональный мономер (малеиновую кислоту или её ангидрид) в дозировке 0,1–0,5% по массе. Процесс запускают радикальными инициаторами - чаще всего пероксидами. Авторы патента специально подчёркивают: именно ангидридные фрагменты дают высокую реакционную способность по отношению к эпоксидным грунтовкам.

Для обеспечения прочного сцепления критически важен точный контроль температурных режимов. Нагрев трубы до 240-250°C инициирует химическую реакцию, в которой эпоксидные группы праймера реагируют с ангидридными группами адгезива. Эта реакция приводит к образованию чрезвычайно прочного соединения, известного как "химическая сварка" [92]. В патентной литературе, касающейся работ Абраменко В.Н. [97], описывается состав клеевого материала, в котором в сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА), вводят дополнительно силикатный наполнитель и полиизоцианат, повышающий стойкость к катодному отслаиванию за счет взаимодействия изоцианатных групп с гидроксилами, которые находятся либо прямо на поверхности металла, либо в структуре силикатного наполнителя.

Долговечность трубы под землёй или под водой определяется не только исходными свойствами покрытия, но способностью сохранять эти характеристики годами под нагрузкой, перепадами температур и действием агрессивных сред.

Наиболее распространенной формой разрушения труб, находящихся под катодной защитой, служит явление катодного отслаивания. При приложении высокого отрицательного потенциала, необходимого для электрохимической защиты от коррозии, происходит движение гидроксильных ионов в сторону границы раздела между покрытием и металлом. Это явление запускает щелочной процесс деградации, разрушающий адгезионные связи. В патентах [91] и [97] ключевым индикатором эффективности выступает именно время, в течение которого покрытие остается целым под воздействием катодной поляризации, прежде чем начнется отслаивание при этом увеличен этот показатель в 2 раза.

Кроме заводской защиты, которая используется при производстве труб, большое количество работ по изоляции трубопроводов выполняется в полевых условиях, где осуществляется монтаж и ремонт магистральных линий. Сварные швы, стыки и места с повреждённой заводской изоляцией, являются наиболее уязвимыми участками трубопровода. Именно в этих зонах коррозия начинается в первую очередь. Для защиты этих зон применяются термоусадочные материалы - ленты и муфты, которые дают отличную адгезию и устойчивость к внешней среде [91]. В основе таких муфт лежит полимерный слой, прошедший радиационную сшивку. Технология описана, в частности, в патенте RU 2278886[93]. Полиэтиленовую или полипропиленовую основу облучают пучком ускоренных электронов дозы берут в диапазоне от 80 до 150 кГр. Этот процесс формирует пространственную сетку поперечных связей (сшивание) между макромолекулами. Вследствие этого полимер приобретает «эффект памяти формы»: при нагреве выше температуры плавления (120–140°C) материал стремится вернуться к своим первоначальным размерам, создавая на трубе равномерное обжимающее усилие [92].

Типичная конструкция термоусаживающейся муфты состоит из трех функциональных слоев. Первый - наружный защитный слой, выполненный из сшитого полиэтилена или полипропилена высокой плотности, обеспечивает механическую прочность, стойкость к истиранию и барьерные свойства.

Второй - адгезионный (клеевой) слой, представляющий собой термоплавкий клей на основе сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированных добавками, улучшающими адгезию и антиоксидантными свойствами. Третий - праймер (грунтовка), который является жидкой композицией, наносимой на металл непосредственно перед монтажом муфты. Его функция заключается в химической активации поверхности и обеспечении начальной адгезии [98].

Главной особенностью термоусаживаемых систем является то, что окончательное формирование скрепляющего слоя происходит непосредственно в процессе монтажа. Как указано в исследованиях Расстригина И.И. [99], это предъявляет строгие требования к температурным режимам. Нагрев трубы и защитной муфты должен обеспечивать не только усадку, но и достижение температуры клеевого слоя выше точки его плавления (обычно 160–200°C). Это необходимо для равномерного распределения адгезива по поверхности и его проникновения в микроструктуру металла. Адгезионная прочность соединения "термоусадочная муфта - сталь" определяется тремя главными факторами. Физико-механический фактор заключается в заполнении нагретым клеевым слоем с низкой вязкостью микронеровностей поверхности, образованных после абразивной обработки (степень очистки не менее Sa 2,5 по ISO 8501). При последующем охлаждении адгезив кристаллизуется, и его структура механически закрепляется в микроуглублениях металла. Дополнительное прижатие клеевого слоя к основанию обеспечивается усадочным напряжением, возникающим при охлаждении сшитого наружного слоя, что увеличивает реальную площадь контакта и этот механизм отвечает за 40–50% начальной адгезионной прочности.

Химический фактор связан с наличием в составе клеевого слоя реакционноспособных групп (например, малеинового ангидрида, эпоксидных олигомеров), способствующих химическому взаимодействию с функциональными группами праймера и оксидной пленкой металла. В патенте RU 2429382 [100] представлена адгезионная система для термоусаживаемых

лент. Основные элементы этой системы - привитый малеиновый ангидрид, который вводят во вторичный полимер в количестве 0,3–0,8%, плюс эпоксидный олигомер. Эксперименты показывают: ангидридные группы обеспечивают сдвиговую прочность на уровне 12–15 Мпа, при этом после выдержки 1000 часов в горячей воде (80°C) адгезия падает не больше чем на 25%, а это заметно выше отраслевых требований. Праймер, который наносят перед монтажом улучшает смачивание и вытесняет влагу из микронеровностей. В патенте RU 2378561[101], например, описаны эпоксидно-силановые составы, которые сохраняют работоспособность до –15°C. Для северных регионов России это свойство становится основополагающим. Однако суровый климат диктует свои условия. Обычные термоусадочные материалы на базе СЭВА (сополимера этилена с винилацетатом) ниже –20°C становятся жёсткими и хрупкими. Решение предложено в патенте RU 2562267 [92]. Там используют низкотемпературный СЭВА с содержанием винилацетата 28–33% и специальный пластификатор — полиэфирный олигомер. Результат: адгезионная стойкость не падает ниже 5 кН/м даже при –40°C (испытания по ASTM D4541). Другой подход реализуется применением двухкомпонентных праймеров, которые полимеризуются за счёт атмосферной влаги. Трубы можно не греть. В патенте RU2798627C1[102] описан состав на основе эпоксисиланового олигомера и аминосилана. При –10°C он формирует прочную связь уже через 30–40 минут, практически не уступая результатам, полученным в тёплых условиях.

В итоге обеспечение высокой адгезионной прочности - это комплексная работа: радиационная сшивка полимерной основы, введение реакционноспособных групп в клеевой слой, активные праймеры и строгий контроль температурно-временных режимов при монтаже. Анализ научно-технической и патентной документации позволил выявить ключевые тенденции в сфере улучшения адгезионных свойств стальных магистральных трубопроводов. Основой эффективной защиты является комплексный подход, где качество финального покрытия зависит от совокупности грамотной

подготовки поверхности (будь то абразивная или лазерная обработка), верного подбора адгезионного промежуточного слоя и основного защитного материала. Современные тенденции в химической модификации адгезивов направлены на создание мультикомпонентных систем. Они включают в себя группы, участвующие в химических реакциях (такие как малеиновый ангидрид или эпоксидные олигомеры), а также стабилизаторы, повышающие устойчивость к термическому окислению и катодному отслаиванию [91,92]. Новые методы обработки поверхности, например, применение силановых аппретов и лазерной обработки с целью формирования микрорельефа.

Многослойные покрытия, включая трехслойные полиэтиленовые/полипропиленовые системы, а также термоусаживающиеся ленты и муфты, остаются наиболее надежным решением для эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе при пересечении морских глубин или подводных участков [103]. При терморезистивной изоляции сварных стыков и проведении восстановительных мероприятий, термоусаживающиеся материалы приобретают первостепенное значение. Их превосходная работоспособность достигается за счет радиационной модификации полимерной структуры, применения праймеров с повышенной реакционной способностью и строжайшего контроля за этапами нанесения [92, 93]. Анализ срока службы демонстрирует, что главными виновниками ослабления адгезионной прочности становятся катодное отслаивание и агрессивное воздействие морской среды. В связи с этим возникает необходимость использования специальных составов, устойчивых к щелочной среде, а также введение антикоррозионных ингибиторов [97, 103]. Дальнейшее развитие технологий связано с внедрением нанотехнологий, например, гибридных золь-гель покрытий на основе органосиланов. Также перспективными направлениями являются использование сверхбыстрой лазерной обработки защищаемых поверхностей и разработка самовосстанавливающихся адгезивов, способных устранять локальные повреждения защитного слоя.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Сополимеры этилена с винилацетатом и полиэтилен

Для проведения исследований были отобраны образцы следующих материалов: полиэтилен высокого давления марки 15303-003 (соответствующий ГОСТ 16337-77), а также сополимеры этилена с винилацетатом марок СЭВА 11104-030 (СЭВА-7), СЭВА 11306-075 (СЭВА-14) и СЭВА 11507-375 (СЭВА-22). Данные сополимеры, производство которых осуществляется ПАО «Казаньоргсинтез» (согласно ТУ 20.16.10-211-00203335-2017), характеризуются наличием различных долей сложноэфирных групп. Полиэтилен использовали в исследованиях как контрольный компонент с нулевым содержанием полярного сомономера. Кроме того, в исследовании были задействованы тройные сополимеры этилена с малеиновым ангидридом и варьирующимся содержанием бутилакрилата, представленные марками Lotader 3210 и 4210. Также был использован тройной сополимер этилена, этилакрилата и малеинового ангидрида под маркой Lotader 6200. Основные свойства этих материалов представлены в таблице 2.1.

Для адгезионных испытаний в качестве внешнего защитного слоя использовали композицию полиэтиленовую трубную марки P3804 – PERT (ПЭ80) производства ПАО «Сибур». Свойства композиции: плотность 0,936-0,940 г/см<sup>3</sup>, ПТР 0,30-0,4 г/10мин, предел текучести не менее 17 МПа, прочность при разрыве не менее 30 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 600%.

#### 2.1.2 Растворители

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, где рабочей жидкостью служил ректификат этилового спирта. Сорбционные

**Таблица 2.1** - Характеристики исследуемых полимеров

Характеристики	ПЭВД 15303-003	СЭВА 11104-030	СЭВА 11306-075	СЭВА 11507-375	СЭБА Lotryl 35 ВА 320	СЭЭА CAS № 9010-86-0	СЭБАМА Lotader 3210	СЭБАМА Lotader 4210	СЭЭАМА Lotader 6200
Условное обозначение	ПЭВД	СЭВА 7	СЭВА 14	СЭВА 22	СЭБА	СЭЭА	СЭБАМА1	СЭБАМА2	СЭЭАМА
Содержание ВА, %	-	7	14	22	-	-	-	-	-
Содержание МА, %	-	-	-	-	-	-	3,1	3,6	2,8
Содержание ЭА/БА, %	-	-	-	-	36	18	6	6,5	6,5
Показатель текучести расплава, г/10 мин T=190°C, 2,16 кг	0,3	1,2	6,1	27,8	305	19,8	5	11,6	15,2
Температура плавления, °C	106	103	102	91	67	116	107	105	102
Предел текучести, МПа	10,8	8,1	7,6	4,5	1,3	9,3	9,1	8,7	8,1
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,0	20,3	18,8	12,0	1,6	11,5	12,55	15,8	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	550	610	670	830	200	600	600	550	560

характеристики изучали с использованием гексана, соответствующего качеству «чистый для анализа». Растворимость исследовали на основе хлороформа той же марки «чистый для анализа».

Этанол (ГОСТ Р 55878-2013),  $C_2H_5OH$  - бесцветная прозрачная жидкость, не содержащая механических примесей, характерный запах ректификованного спирта без запаха посторонних веществ. Плотность  $0,78945 \text{ г/см}^3$ ; молярная масса  $46,069 \text{ г/моль}$ ; показатель преломления  $n_{20}^D=1,3611$ . Температура кипения –  $78,39^\circ\text{C}$ , температура плавления – минус  $114,3^\circ\text{C}$ .

Гексан (ТУ 2631-003-05807999-98),  $C_6H_{14}$  - бесцветная прозрачная жидкость. Плотность  $0,6598 \text{ г/см}^3$ ; молярная масса  $86,17 \text{ г/моль}$ ; показатель преломления  $n_{20}^D=1,3753$ . Температура кипения –  $68,7^\circ\text{C}$ , температура плавления – минус  $95^\circ\text{C}$ .

Хлороформ (ГОСТ 20015-88),  $CHCl_3$  - бесцветная летучая жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом. Плотность  $1,524 \text{ г/см}^3$ ; молярная масса  $119,38 \text{ г/моль}$ ; показатель преломления  $n_{20}^D= 1,4467$ . Температура кипения –  $61,2^\circ\text{C}$ , температура – плавления минус  $63,5^\circ\text{C}$ .

### **2.1.3 Наполнитель**

В качестве наполнителя был использован тальк марки ТРПН (ГОСТ 19729-74). Тальк представляет собой порошок белого цвета, с плотностью  $2,7\text{-}2,8 \text{ кг/м}^3$ , насыпной плотностью  $480 \text{ кг/м}^3$ , термостойкостью  $900^\circ\text{C}$ .  
Химическая формула:  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

### **2.1.4 Модификаторы**

Высокомолекулярный ароматический амин марки Ацетонанил Р (ТУ 6-02-1116-82) - аминный антиоксидант на основе полимеризованного 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина. Представляет собой гранулы тёмно-янтарного цвета. Растворим: в бензоле, ацетоне, спирте, хлороформе. Химическая формула:  $(C_{12}H_{15}N)_n$ . Температура плавления (каплепадения):  $70\text{--}85^\circ\text{C}$ .

$\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (марка АГМ-9, ТУ 20.14.51-267-00209013-2019),  $C_9H_{23}NO_3Si$ . Прозрачная бесцветная жидкость с молекулярной массой 221,4 г/моль. Плотность при 25 °С 0,940–0,950 г/см<sup>3</sup>, показатель преломления  $n_{20}^D = 1,418–1,428$ , содержание аминных групп 7-7,5 %. Температура плавления -70 °С, температура распада 217 °С, температура кипения 194°С.

Полиизоцианат марки Voronate M229 (производство DOW EUROPE GMBH). Тёмно-коричневая жидкость. Содержание NCO-групп 30,4–32,0%. Вязкость при 25°С 160–240 мПа·с. Плотность при 25 °С 1,23 г/мл.

### 2.1.5 Эпоксидная грунтовка

Для работы была выбрана эпоксидная грунтовка (праймер), которая удовлетворила технологическим и эксплуатационным требованиям ГОСТ Р 51164-98. В состав грунтовки входят: эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) в количестве 55%мас., эпоксиуретановый олигомер ПЭФ-3А (ТУ 38.103466-80) – 15% мас., окись хрома (ГОСТ 2912-79) – 15% мас., тальк ТРПН – 15% мас. В качестве отвердителя использован полиэтиленполиамин (ТУ 2413-357-00203447-99), используемый в соотношении 6 мас.ч. на 100 мас. ч. грунтовки.

ЭД-20 — олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана (бисфенола А). Высоковязкая прозрачная жидкость светло-желтого цвета. Содержание эпоксидных групп 20,0–22,5% мас. Средняя молекулярная масса - 390-430 г/моль. Плотность при 20 °С 1,166 г/см<sup>3</sup>. Динамическая вязкость при 25 °С 13-20 Па·с.

ПЭФ-3А – олигомерный эпоксиуретановый каучук. Вязкая однородная жидкость желтого цвета без посторонних включений. Плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>. Вязкость при 50°С не более 18 Па·с. Массовая доля эпоксидных групп 6,0–7,5%.

Окись хрома пигментная марки ОХП-1 - порошок зеленого цвета. Массовая доля общего хрома в пересчете на  $Cr_2O_3$  не менее 99 %.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) – темно-желтая маслянистая жидкость без механических примесей, с запахом нашатыря. Химическая формула:  $[-C_2H_4NH-]_n$ . Массовая доля общего азота не менее 30%, массовая доля минеральных примесей не более 0,2%, массовая доля воды не более 2%, отверждающая способность не более 1,5 часа

Эпоксидную композицию готовили при температуре 20-25°C при относительной влажности 50±5%. Приготовление композиции проводилось следующим образом: необходимые количества компонентов взвешивали в пластиковом стакане на весах, затем тщательно перемешивали стеклянной палочкой до получения однородной массы. После приготовления грунтовка наносится на металлические пластины и отверждается без подвода тепла.

### 2.1.6 Тестовые жидкости

Для определения свободной поверхностной энергии и ее компонентов, а также параметра кислотности поверхностей исследованных полимеров и их смесей было использовано 10 тестовых жидкостей с известными СПЭ и ее составляющими, которые приведены в таблице 2.2.

**Таблица 2.2** - Свободная поверхностная энергия тестовых жидкостей, ее дисперсионная, полярная, кислотная и основная составляющие

Тестовая жидкость	$\gamma_L$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_L^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_L^{ab}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_L^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_L^-$ , мДж/м <sup>2</sup>
Вода дистиллированная	72,2	22	50,2	28,3	22,2
Анилин	43,2	41,2	2,0	0,2	5,7
88%-ный водный раствор фенола	40,4	37,8	2,6	6,4	0,3
Формаид	57,5	31,8	25,7	5,2	32,4
Диметилформаид	37,3	32,4	4,9	2,4	2,5
Глицерин	63,7	33,9	29,8	32,7	6,8
$\alpha$ -бромонафталин	44,6	44,6	0	0	3,0
Диметилсульфоксид	43,6	34,9	8,7	2,1	9,1
Насыщенный водный раствор K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	104,9	34	70,9	63,9	19,7
Йодистый метилен	52,2	49,8	2,4	0,2	6,0

## **2.2 Получение полимерной композиции и образцов для испытаний**

### **2.2.1 Получение полимерных композиций**

Полимерные смеси с варьируемым соотношением ингредиентов были получены методом расплавленного смешения в аппарате Brabender. Процесс проводился в течение десяти минут после внесения предварительно смешанных вручную полимерных материалов. Оптимальная температура смешения составляла 150 градусов Цельсия, а скорость вращения рабочих элементов была установлена на 150 оборотов в минуту.

### **2.2.2 Методика получения образцов для испытаний**

Образцы для испытаний изготавливались методом прямого прессования в рамках-ограничителях по ГОСТ 12019-2021. Применялись рамки толщиной 1 мм, имеющие два окна габаритами 70×100 мм. Масса полимерной навески для каждого окна составляла 7,0–7,4 грамма.

Подготовленный материал помещался в ограничительные рамки, которые располагались между двумя стальными листами с антиадгезионной прокладкой. В роли такой прокладки использовалась пленка из полиэтилентерефталата (ПТФЭ) марки Ф-4. Собранный пресс-форма с материалом устанавливалась на нижнюю плиту прессового оборудования, а давление создавалось посредством перемещения нижней подвижной плиты.

Процесс прессования проводился при температуре 160°C и удельном давлении 10 МПа. Режим включал предварительный нагрев в течение 5 минут, выдержку под давлением 5 минут и последующее охлаждение в течение 2 минут. После отключения охлаждения нижняя плита опускалась, и готовые пластины извлекались из ограничивающих рамок. Все полученные композиции после прессования согласно ГОСТ 12423-2013 выдерживались при комнатной температуре на протяжении 24 часов для устранения остаточных внутренних напряжений в полимерной матрице.

Для оценки адгезионной прочности металлические пластины предварительно очищались от следов коррозии и масляных загрязнений с помощью абразивной шкурки и обезжиривались ацетоном. При необходимости на пластины наносилась эпоксидная грунтовка, которая отверждалась без подвода тепла. Затем пять подготовленных металлических пластин размещались в нижней части пресс-формы. На них укладывались отпрессованные образцы смесевой композиции, а сверху — предварительно приготовленная пластина из композиции полиэтиленовой трубной марки Р3804 – PERT (ПЭ80) производства ПАО «Сибур». Полученная конструкция для формирования адгезионного контакта выдерживалась в прессе под давлением плиты в течение 20 минут при температуре 220°С. По окончании этого времени, без снятия нагрузки, осуществлялось охлаждение образцов в течение 5 минут. После охлаждения нижняя плита пресса опускалась, и готовые испытательные образцы извлекались из рамок-ограничителей.

## **2.3 Методы испытаний**

### **2.3.1 Физико-механические испытания образцов**

Испытательные образцы изготавливались в форме лопаток посредством использования специально предназначенного режущего инструмента. Важным условием для лопаток после изготовления являлось отсутствие неровностей и дефектов на их поверхности. До начала проведения испытаний осуществлялось измерение толщины и ширины рабочей зоны каждого образца в трех различных точках. Затем вычислялось среднее арифметическое значение этих параметров для рабочей части каждого образца.

Оценка деформационных и прочностных характеристик образцов выполнялась на универсальном испытательном оборудовании Inspekt mini. Процесс испытания проходил при скорости приложения нагрузки, составляющей 50 мм/мин, с одновременной автоматической фиксацией получаемых данных. Для определения относительного удлинения растяжения

образцов использовался стандартизированный расчетный участок длиной 20 мм. Испытания проводились в строгом соответствии с требованиями ГОСТ 11262-2017. Температурный режим испытаний поддерживался на уровне  $20\pm 2^\circ\text{C}$ , а относительная влажность воздуха составляла  $50\pm 5\%$ . Анализ полученных результатов осуществлялся автоматически при помощи специализированного программного обеспечения LabMaster, которое являлось частью комплектации разрывной испытательной машины. К финальному результату испытания применялся подход, основанный на усреднении данных всех параллельных измерений.

### **2.3.2 Определение показателя текучести расплава**

Для оценки показателя текучести расплава (ПТР) исходных полимеров и их композиций был использован капиллярный вискозиметр модели ИИРТ. Процедура измерения соответствовала требованиям стандарта ГОСТ 11645-2021. Испытания полиэтилена высокого давления (ПЭВД) проводились при температуре  $190^\circ\text{C}$  и под воздействием нагрузки 2,16 кг. Аналогичные условия –  $190^\circ\text{C}$  и 2,16 кг – были применены при тестировании сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА). Определение ПТР для сополимеров этилена, винилацетата и малеинового ангидрида (СЭБАМА), сополимеров этилена и этилакрилата (СЭЭАМА), а также смесей, содержащих эти соединения, также осуществлялось при температуре  $190^\circ\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг.

### **2.3.3 Селективное экстрагирование в аппарате Сокслета**

Суть методики состоит в последовательном извлечении компонентов анализируемой смеси, используя чистый растворитель и аппарат Сокслета согласно общепринятому регламенту. Селективность экстракции достигается подбором растворителя, который обеспечивает растворение только целевого компонента из всей совокупности веществ. Выбор хлороформа был обусловлен его способностью растворять сополимеры этилена с алкилакрилатами и малеиновым ангидридом, в то время как другие испытанные полиолефины в нем не растворяются. Для выполнения

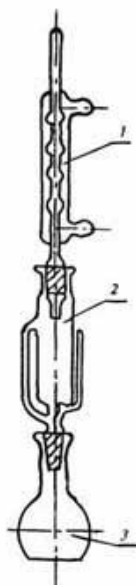
экспериментов, ориентировочно 0,3 грамма каждого композита помещаются в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги, предварительно точно взвешенную с отклонением не более 0,0002 г.

Гильзы с подготовленными образцами располагают в экстракционной насадке (см. рис. 2.1), следя за тем, чтобы верхний край фильтровальной бумаги находился на 1–1,5 см ниже верхнего края сифонной трубки. Далее в колбу заливают 800 мл хлороформа, собирают установку, соединяя экстрактор с обратным холодильником 1 и колбой 3, и помещают на колбонагреватель. Процесс экстрагирования осуществляется на протяжении 8 часов (или 24 часов) при интенсивном кипении растворителя. По завершении экстракции гильзы аккуратно извлекаются из насадки и подвергаются сушке при комнатной температуре до достижения постоянного веса.

Растворимость смесей определяют по формуле (2.1):

$$P = \frac{m - m'}{m} \times 100\% , \quad (2.1)$$

где  $P$  – интегральная растворимость, %;  $m$  – масса смеси до экстрагирования, г;  $m'$  – масса смеси после экстрагирования, г.



**Рисунок 2.1** – Аппарат Сокслета: 1 – холодильник, 2 – насадка для экстрагирования, 3 – колба.

### 2.3.4 Исследование поверхностной энергии

Были изучены поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики полиолефинов, с использованием метода Бергер [104], опирающийся на уравнение Оуэнса – Вэндта. Данный метод предназначен для количественной оценки поверхностной кислотности, обозначенной как параметр D [105,106]. Помимо кислотности, с использованием этого подхода определяются иные поверхностно-энергетические свойства композитов, включая суммарную поверхностную энергию (СПЭ)  $\gamma$  и её компоненты: ван-дер-ваальсову составляющую  $\gamma^{LW}$  и кислотно-основную  $\gamma^{AB}$ . Для этого измеряли контактные углы, образуемые при нанесении на поверхность различных тестовых жидкостей. В эксперименте использовался широкий спектр тестовых жидкостей, включая воду, глицерин, формамид, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), анилин,  $\alpha$ -бромнафталин и йодистый метилен, а также насыщенные водные растворы фенола и карбоната калия.

На каждую исследуемую поверхность наносили как минимум по пять капель каждой тестовой жидкости. Для измерений с глицерином временной интервал составлял 2 минуты после нанесения, тогда как для остальных жидкостей измерения проводились немедленно после контакта с поверхностью.

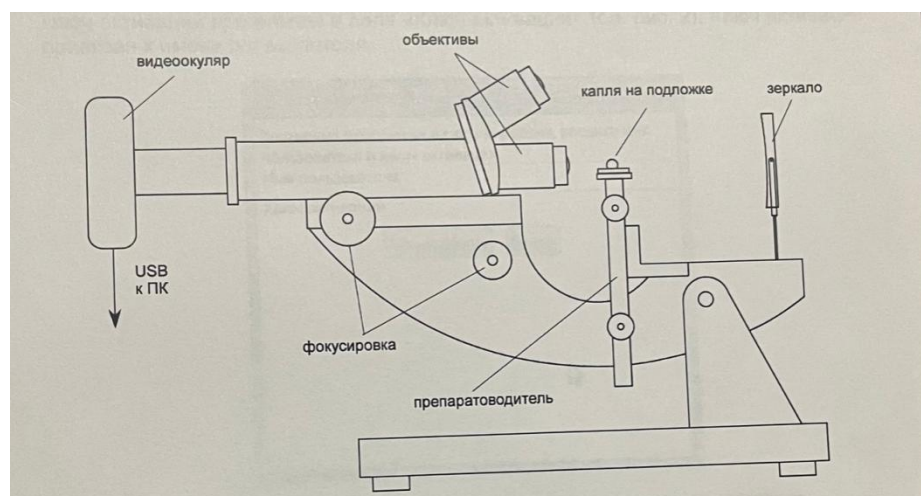


Рисунок 2.2 - Гониометр ЛК-1

Эксперименты проводились с использованием гониометра ЛК-1 (рис. 2.2). Образец подложки располагался на горизонтальном держателе, который, в свою очередь, был зафиксирован на препаратодержателе. Для нанесения капель исследуемой жидкости на поверхность использовался микрошприц или автоматический дозатор.

### **2.3.5 Дифференциально-сканирующая калориметрия**

Для проведения исследований применялась установка Netzsch Phoenix DCS 204F1. В эксперименте были задействованы образцы, отличающиеся своей предварительной обработкой. Образцы первого типа (после закалки), имеющие толщину 1 мм, были сформированы методом прессования с последующим охлаждением со скоростью 50°C/мин. Образцы второго типа (после отжига), также толщиной 1 мм, были получены из первого типа образцов. Процесс заключался в нагреве до температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента композиции и дальнейшем охлаждении со скоростью 0,5 °C/мин. Образцы третьего типа, толщиной 150 мкм, были изготовлены прессованием и последующим охлаждением со скоростью 80°C/мин.

Образцы №1 и №2 исследовались исключительно в режиме нагрева, без снятия предыстории. Их помещали в ячейку калориметра при стандартной комнатной температуре, затем охлаждали до 25 °C (начальная точка сканирования), после чего проводили нагрев до +200 °C со скоростью 10 град/мин. Во всех экспериментах скорость сканирования составляла 10 град/мин, а температурный диапазон варьировался от -100 до 200 °C.

Термограммы образцов третьего типа записывались в несколько этапов: сначала при увеличении температуры, затем при её снижении и повторном нагреве. Такой подход позволил на первом этапе нагрева "обнулить" предысторию материала, определить температуры кристаллизации системы при последующем снижении температуры сканирования, а затем, в унифицированных условиях, установить температуры плавления компонентов

и исследуемых бикомпонентных систем. На основе полученных ДСК-термограмм, согласно стандартной методике [107], были определены температуры фазовых переходов (плавление и кристаллизация), температура стеклования, а также тепловые эффекты процесса плавления.

### **2.3.6. Лазерная интерферометрия**

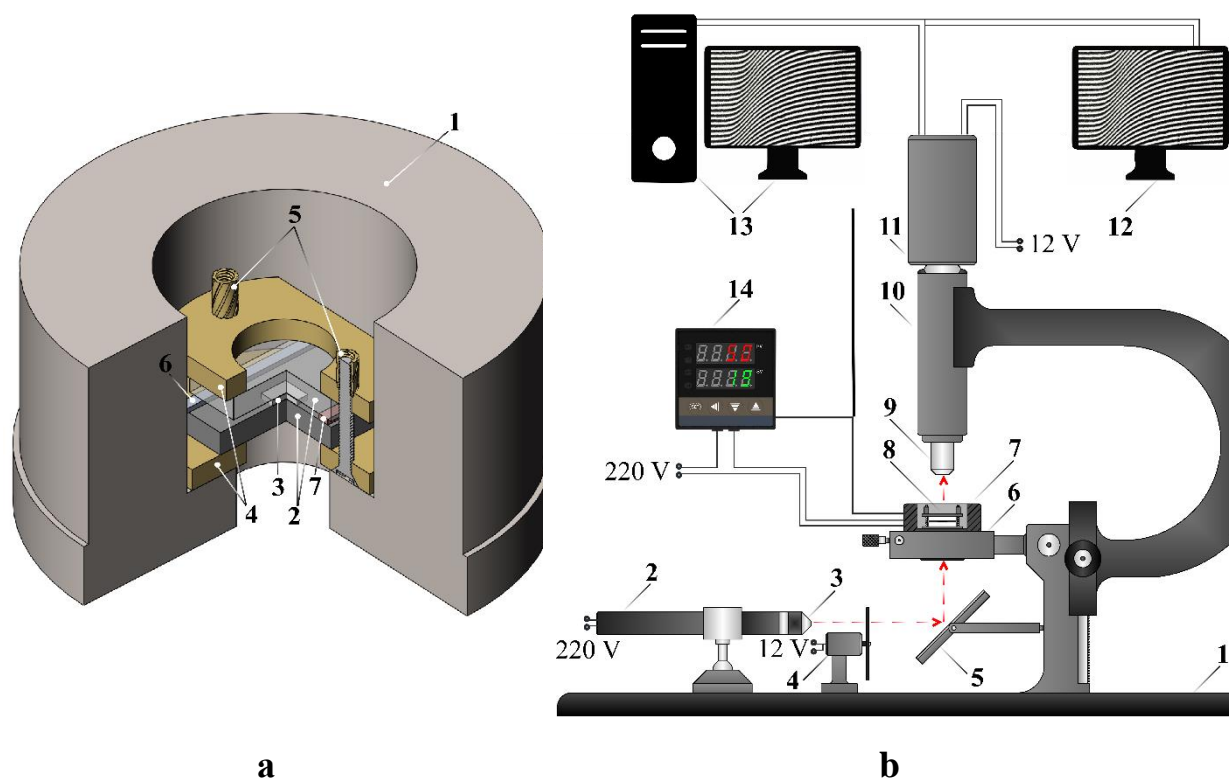
Изучение фазовых равновесий в полиолефинах, смешанных с Lotader, осуществлялось с помощью лазерной микроинтерферометрии. Для этого использовался оптический диффузиометр ОДА-2, разработанный в ИФХЭ РАН (Россия). Принципиальная схема прибора показана на рисунке 2.3.

Суть метода заключается в определении распределения оптической плотности в зоне контакта компонентов при заданных изобарных и изотермических условиях. Эксперименты проводились на пленках толщиной около 150 мкм, изготовленных методом прессования. Пленки компонентов исследуемых систем помещались в диффузионную ячейку между полупрозрачными стеклами. Эти стекла, покрытые сплавом Ni-Cr, располагались под углом не более  $2^\circ$ , что критически важно для формирования картины интерференции при прохождении лазерного луча с рабочей длиной волны 635 нм.

После сборки ячейки вся система подвергалась термостатированию при температуре, превышающей точки плавления компонентов. Момент соприкосновения компонентов считался отправной точкой процесса взаимодиффузии. Далее интерференционные картины регистрировались через определенные промежутки времени.

Сложности в оценке совместимости компонентов были связаны с их высокими температурами плавления и значительной вязкостью в расплавленном состоянии. Это обусловило необходимость чрезвычайно точного позиционирования пленок обоих компонентов в диффузионной ячейке на этапе сборки. Такой подход отличался от стандартной практики, когда легкотекучий компонент просто вводят в зазор между стеклами, как это

обычно делается при работе с большинством реакто- и термопластичных систем.



**Рисунок 2.3** – (а) Схема диффузионной кюветы и ячейки: 1 – термостатирующая рубашка, 2 – стеклянные пластины, 3 – образец, 4 – зажимы ячейки, 5 – винты, 6,7 – клинья разной толщины; (б) Схема оптического диффузиометра ОДА-2: 1 – станина, 2 – гелий-неоновый лазер, 3 – «beam expander» (расширитель луча), 4 – оптический диффузор, 5 – металлическое зеркало, 6 – гониометрический столик, 7 – диффузионная кювета, 8 – диффузионная ячейка, 9 – объектив оптического микроскопа, 10 – тубус увеличения, 11 – видеокамера, 12 – вспомогательный монитор, 13 – компьютер, 14 – система термостатирования. Стрелками показан ход луча

Для исследования состояний равновесия фаз, интерферограммы систем генерировались с интервалами в 20 градусов Цельсия, охватывая диапазон температур от 20 до 200 градусов Цельсия. Измерения проводились как при повышении, так и при понижении температуры, с фиксацией на каждом этапе в изотермических условиях до достижения равновесного состояния. Обработка полученных интерферограмм осуществлялась стандартными методами.

Когда в диффузионной области наблюдалось S-образное искажение интерференционных полос, что указывает на плавное изменение концентрации, это свидетельствовало о полной взаимной растворимости компонентов системы во всем диапазоне концентраций при конкретной температуре. Для таких систем представляется возможным вычисление коэффициентов взаимодиффузии, а также построение их зависимостей от концентрации и температуры, что позволяет определить энергию активации диффузионного процесса.

В случае, если диффузионная зона характеризуется наличием фазовой границы, разделяющей области растворения компонентов, и искажение интерференционных полос нарушено этой границей, система классифицируется как частично совместимая. Её поведение описывается нелинейным концентрационным профилем с разрывом, на основе которого при данной температуре определяются составы сосуществующих фаз.

Если же в зоне контакта компонентов образуется фазовая граница, а концентрационный градиент отсутствует по обе стороны от неё, несмотря на длительность опыта, такая система считается полностью несовместимой. В этом случае взаимное смешение компонентов приводит к образованию механической смеси.

### **2.3.7. Адгезионные исследования**

Прочность адгезионного контакта полимер-сталь, полимер-эпоксидная грунтовка определяли методом отслаивания под углом 180. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Test 108 P со скоростью 50 мм/мин. Испытания проводились через 24 часа после создания адгезионного контакта, согласно методике, изложенной в ГОСТ 411-77 (метод А).

### **2.3.8 Определение диффузионно-сорбционных свойств**

Определение сорбционно-диффузионных характеристик полимеров проводилось согласно рекомендациям, изложенным в источнике [108], а также

в соответствии со стандартом ГОСТ 12020-2018. Для изучения кинетики процесса набухания образцы взвешивались через заданные временные интервалы при температуре 20 °С.

Из спрессованной полимерной пластины были вырезаны пять образцов, каждый весом не менее 200 мг. После первоначального взвешивания образцы помещались в бюкс и заливались растворителем. Одновременно с этим стартовала фиксация времени. Через 5 минут образцы извлекались из растворителя с помощью пинцета, остаточный растворитель удалялся фильтровальной бумагой, после чего проводилось повторное взвешивание. Затем образцы погружались обратно в бюкс с растворителем. Исследования продолжались до момента достижения образцами состояния равновесного набухания, когда зафиксированные изменения массы трех последних измерений не превышали 0,002 г. Расчет сорбционной емкости и коэффициента диффузии выполнялся согласно методике, представленной в [108] и ГОСТ 12020-2018.

### **2.3.9 Определение плотности образцов и плотности аморфной фазы**

Определение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ Р 57713-2017. В качестве рабочей жидкости использован этанол.

Плотность аморфной фазы композиции рассчитывалась согласно стандартной методике [107] исходя из плотности образца, его степени кристалличности и объемной доли компонентов смеси. Плотность кристаллической фазы полиэтилена, этиленовых сополимеров принята как 1,000 г/см<sup>3</sup>.

## ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ [154-166]

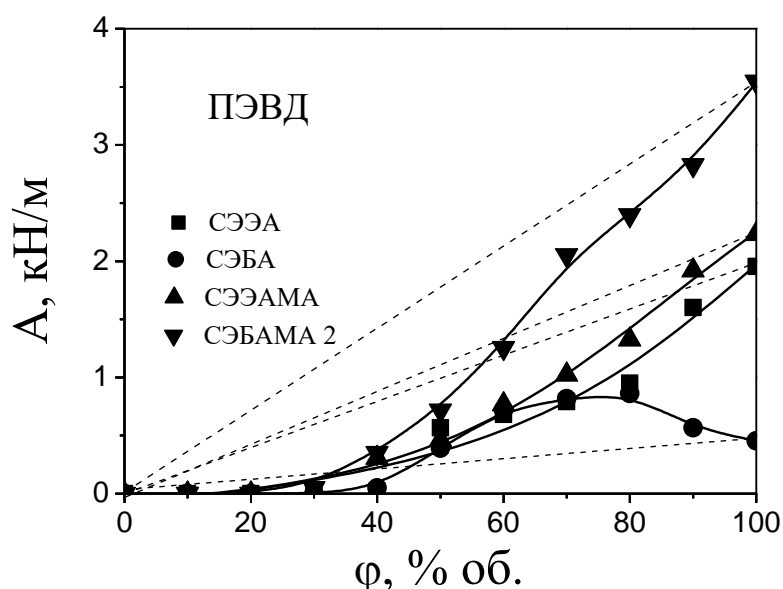
### 3.1 Адгезионные характеристики смесей этиленвинилацетатных сополимеров с тройными сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида

С конца прошлого века в практику антикоррозионной защиты в качестве адгезионного слоя смеси полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом или малеинизированным полиэтиленом, смеси СЭВА с различным содержанием винилацетатных групп, позднее были предложены смеси ПЭ и СЭВА с тройными сополимерами этилена, винилацетата и малеинового ангидрида [22-26, 36, 83-89, 91-95, 98, 109-116]. Однако ассортимент полиолефинов, содержащих адгезионно-активные функциональные группы, включает в себя и сополимеры этилена с различными акрилатами, в частности, выпускаемые фирмой SK Functional Polymer, двойные этилен-акрилатные сополимеры Lotryl и этилен-акрилат-ангидридные сополимеры Lotader [117], представляющие несомненный интерес как адгезионно активные компоненты полиолефиновой смеси.

Сравнение адгезионных характеристик смесей полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом с двойными (этилен-алкилакрилат) и тройными (этилен-алкилакрилат-малеиновый ангидрид) сополимерами показало, что характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности в контакте со сталью Ст3 во многом определяется наличием полярных групп в основном полимере смеси. Полиэтилен с этой точки зрения можно рассматривать как этиленвинилацетатный сополимер, содержащий 0% полярного сомономера.

Полиэтилен практически не обладает адгезией к различным субстратам, поэтому смеси, где его содержание более 60% об., не проявляют адгезионной способности к стали (рис 3.1). С увеличением содержания в смеси адгезионно-активного полимера наблюдается возрастание адгезионной прочности к стали, которая тем не менее находится ниже аддитивных значений, что делает

нецелесообразным применение смесей на основе ПЭВД в качестве адгезивов и покрытий. Только для смесей ПЭВД с сополимером этилена и бутилакрилата характер концентрационной зависимости адгезионной прочности в контакте со сталью Ст3 имеет максимум в области концентрации полярного сополимера более 50% об.

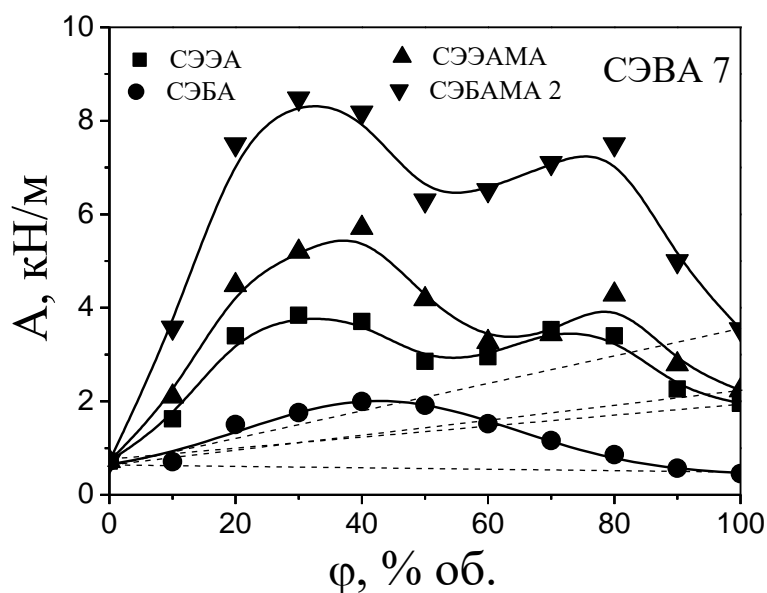


**Рисунок 3.1** – Адгезионная прочность к стали Ст3 смесей ПЭВД с двойными и тройными этилен-акрилатными сополимерами. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Таким образом, несмотря на то, что этилен-акрилатные сополимеры используются для ламинирования бумаги, алюминия, в качестве связующих слоев в многослойных пленках, клеи-расплавы, модификаторы полиамидов, АБС-пластиков и сложных полиэфигов, из-за низких адгезионных показателей смеси данных сополимеров с полиэтиленом не имеют практического интереса.

Иначе ведут себя смеси на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащем 7% полярного ингредиента (рис. 3.2). Концентрационные зависимости адгезионной прочности композиций имеют экстремальный характер с двумя максимума в областях преобладания по содержанию одного из компонентов, при этом все композиции имеют значительное (в 1,6 - 4,8 раза)

превышение показателей над аддитивными значениями. Исключение составляют смеси с сополимером этилена и бутилакрилата, вероятно из-за низких прочностных характеристик последнего. Аналогичные результаты были получены в работе [109] для некоторых бинарных смесей сополимеров этилена с винилацетатом, обладающих собственной высокой адгезией к стали. Наличие двух максимумов автором было объяснено тем, что в концентрационных интервалах их расположения один из компонентов смеси образует непрерывную фазу, обогащенную растворенным в нем вторым полярным компонентом. Это приводит к интенсификации межфазного взаимодействия на границе адгезив-субстрат и росту прочности адгезионного соединения. В области средних составов, где наблюдается минимальная адгезионная прочность, реализуется инверсия фаз, что ослабляет межфазную адгезию компонентов в граничащем с субстратом слое из-за максимальной площади контакта полимерных фаз смеси.

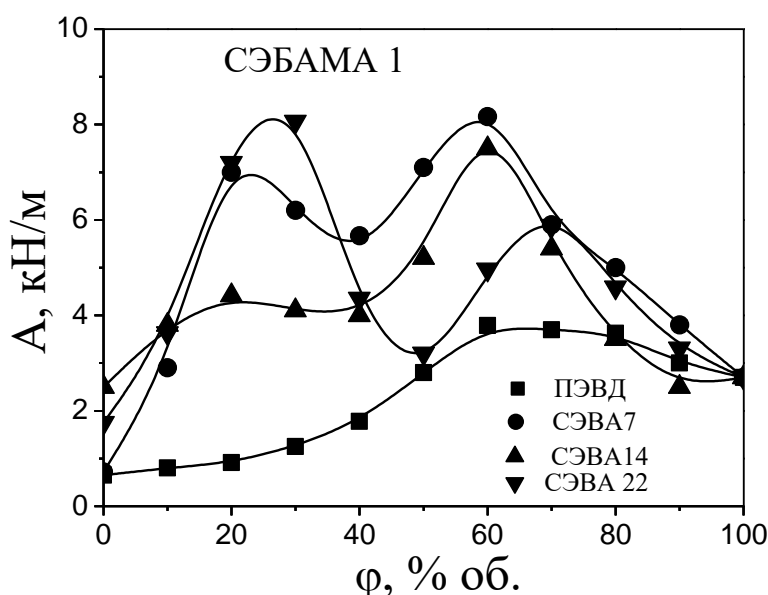


**Рисунок 3.2** – Адгезионная прочность к стали Ст3 смесей СЭВА7 с двойными и тройными этилен-акрилатными сополимерами. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Таким образом, для разработки адгезионных композиций, предназначенных к использованию в качестве клеящего слоя

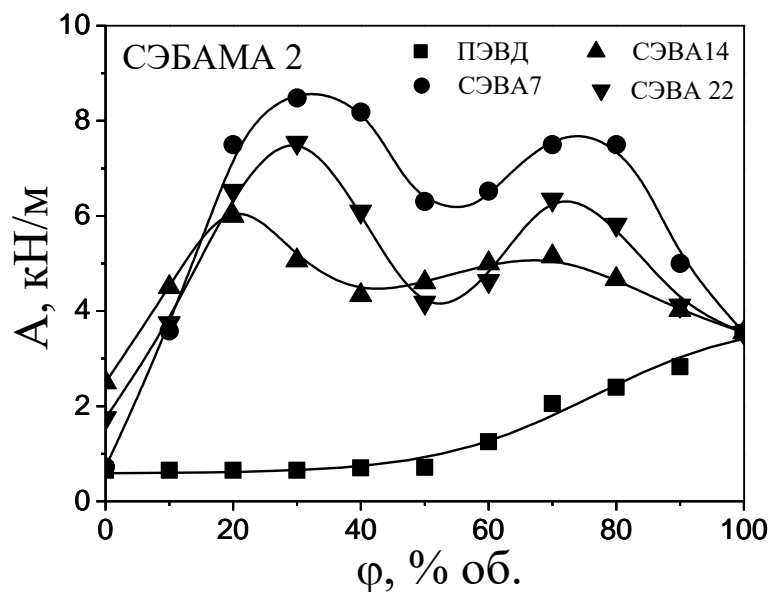
антикоррозионных покрытий и термоусаживаемых манжет, представляет интерес смеси на основе различных сополимеров этилена и винилацетата с тройными этилен-акрилатными сополимерами.

Исследование адгезионной прочности к стали Ст3 смесей на основе более широкого ассортимента сэвиленов, различающихся содержанием полярного компонента (СЭВА7, СЭВА14 и СЭВА22) показало, что для всех исследованных систем концентрационная зависимость адгезионной прочности к стали так же проявляет себя как бимодальная, характеризующаяся максимумами в области преобладания концентрации одного из компонентов смеси (рис.3.3-3.5).

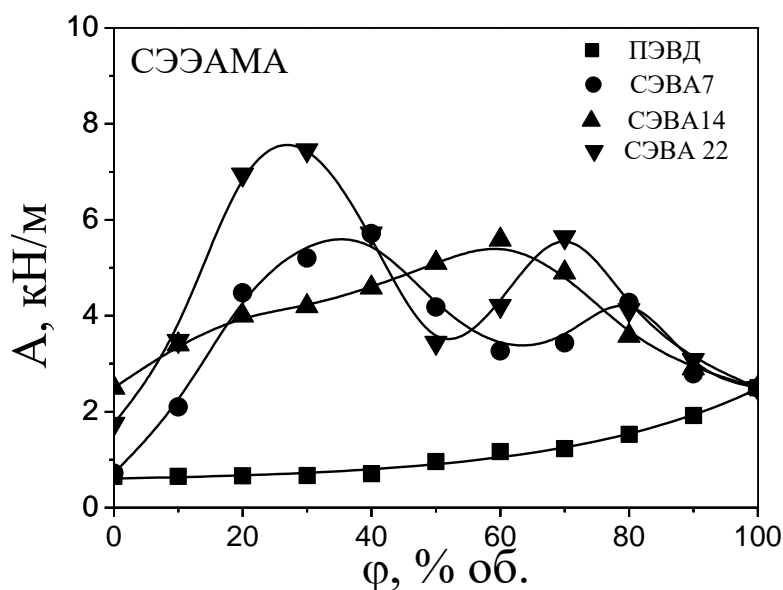


**Рисунок 3.3** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.

Превышение адгезионной прочности полученных смесей над аддитивными значениями составляет для СЭВА7 1,4-4,8 раза, для СЭВА14 1,3-2,8 раза, для СЭВА22 в 1,3-4 раза. Сравнивая полученные адгезионные характеристики исследованных смесей с требованиями ГОСТ Р 511164-98 к полиолефиновым антикоррозионным покрытиям, можно сделать заключение о возможности их использования только для изготовления адгезионного слоя термоусаживаемых манжет.



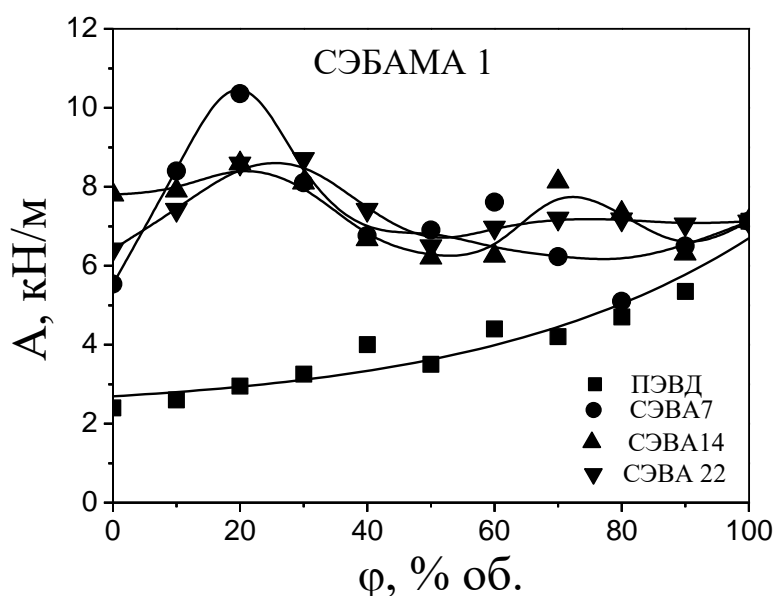
**Рисунок 3.4** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



**Рисунок 3.5** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером.

Известно, что введение некоторых дисперсных наполнителей позволяет, за счет сорбции продуктов термоокисления и деструкции, существенно повысить адгезию полиолефинов к стали [114, 118,119], в частности введение

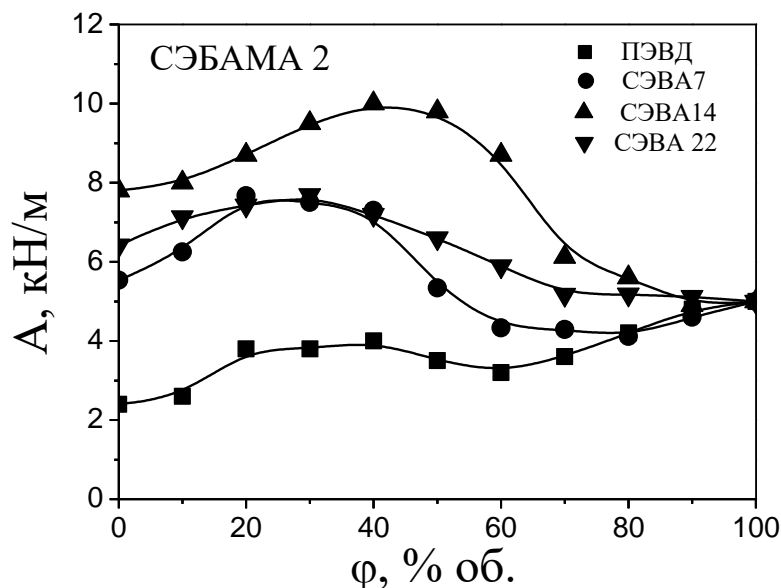
талька в смеси ПЭВД с СЭВА или с тройным сополимером этилена, винилацетата и малеинового ангидрида, позволяеткратно увеличить прочность адгезионного соединения в системе ПЭ-адгезив-сталь по сравнению с индивидуальными исходными и наполненными полимерами [109]. Использование талька в составе смесевых композиций приводит к увеличению прочности адгезионного соединения композиций со сталью Ст3 (рис.3.6-3.8), сохранению экстремальности, но изменяет в ряде случаев ее характер.



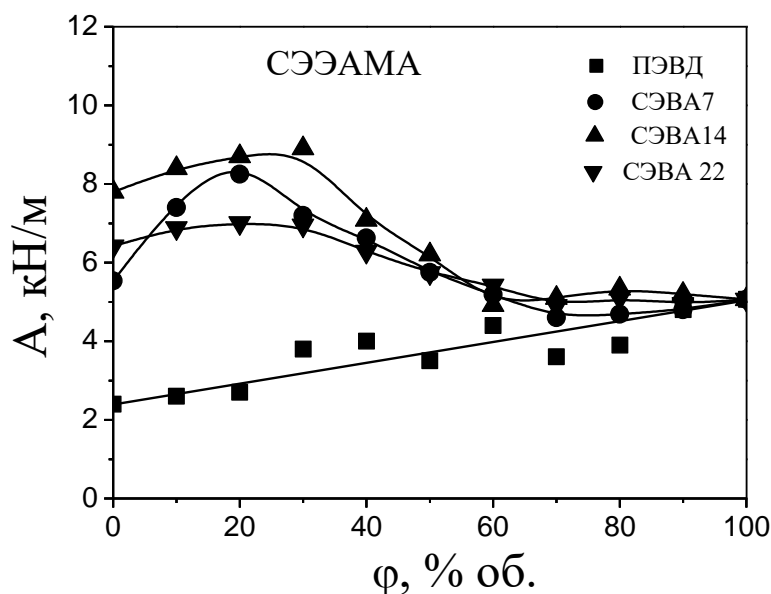
**Рисунок 3.6** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька.

Можно видеть, что имеет место изменение характера кривых с бимодального на унимодальный, причем максимальные значения «смещаются» в область средних составов. Можно предположить, что это связано с адсорбцией полярных групп обоих сополимеров, входящих в состав смеси, поверхностью талька, играющего в данном случае роль добавки, способствующей совмещению (ДСС). Это приводит к росту межфазной адгезии и увеличению содержания различных адгезионно-активных полярных функциональных групп сополимеров на границе адгезив-субстрат.

Исключение естественным образом составляют композиции с полиэтиленом, поскольку он не содержит активных функциональных групп.



**Рисунок 3.7** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька.

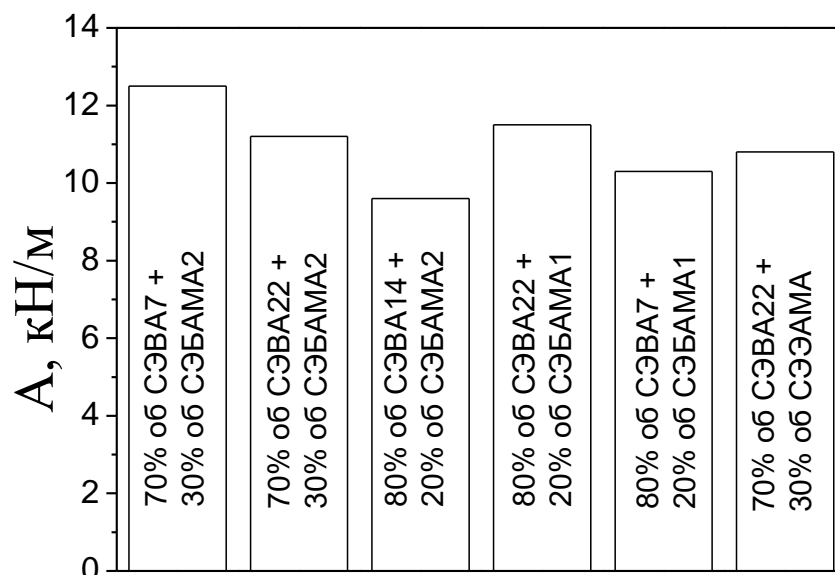


**Рисунок 3.8** – Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька.

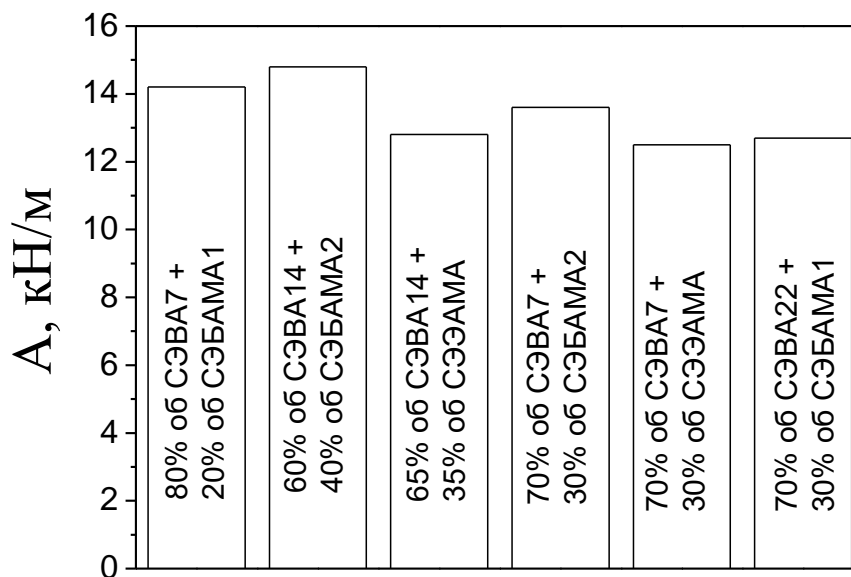
Максимальное превышение адгезионной прочности при контакте со сталью Ст3 для наполненных смесей полярных этиленовых сополимеров

менее выражено, чем для ненаполненных и составляет для СЭВА7 1,4 раза, для СЭВА14 1,3-1,5 и для СЭВА22 1,2 раза. При этом адгезионная прочность наполненных смесей выше прочности ненаполненных на 15-30 % (СЭВА7), 30-50% (СЭВА14) и 20-40% (СЭВА22), что следует из сравнения рисунков 3.3-3.8. Это связано с более значительным повышением значений адгезионной прочности к стали для индивидуальных наполненных полимеров. Тем не менее, синергический эффект от использования бинарной смеси сохраняется.

Адгезионные композиции часто эксплуатируются в составе термоусаживаемых манжет и тройных антикоррозионных покрытий, где они контактируют с эпоксидным праймером. Для смесей оптимального состава, как ненаполненных, так и содержащих тальк, была определена прочность адгезионного контакта с эпоксидной грунтовкой. Результаты приведены на рисунках 3.9 и 3.10. Можно видеть, что для всех полученных смесей, как ненаполненных, так и наполненных тальком, наблюдаются более высокие значения прочности адгезионного контакта в системе ПЭ-адгезив-эпоксидная грунтовка по сравнению с системой ПЭ-адгезив-сталь.



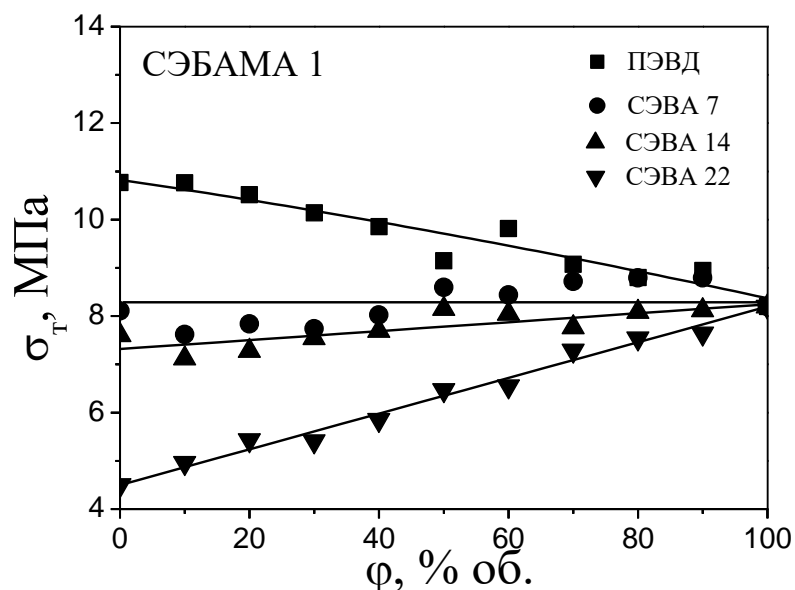
**Рисунок 3.9** – Адгезионная прочность к эпоксидной грунтовке смесей полиолефинов с тройным этилен-алкилакрилатным сополимером.



**Рисунок 3.10** – Адгезионная прочность к эпоксидной грунтовке смесей полиолефинов с тройным этилен-алкилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька.

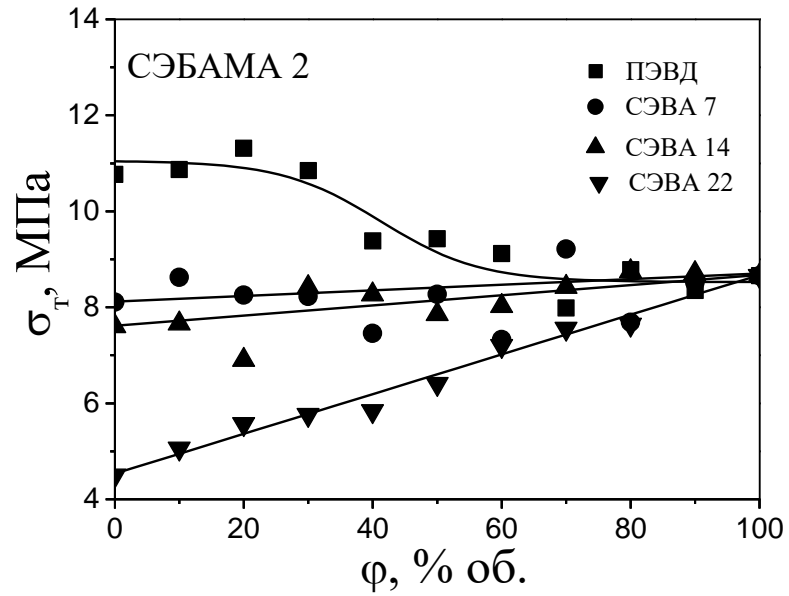
Сравнение адгезионные характеристики исследованных наполненных смесей с требованиями ГОСТ Р 511164-98 к полиолефиновым антикоррозионным покрытиям, показало, что данные композиции могут быть использованы не только для изготовления адгезионного слоя термоусаживаемых манжет, но и как адгезив двух- и трехслойного антикоррозионного покрытия для магистральных трубопроводов (для составов с содержанием тройного этил-акрилатного сополимера менее 40% об.).

Поскольку адгезионная прочность композиций в контакте с субстратом существенным образом зависит от когезионной прочности материала, естественным представляется исследование влияния состава полимерной смеси на ее деформационно-прочностные характеристики.

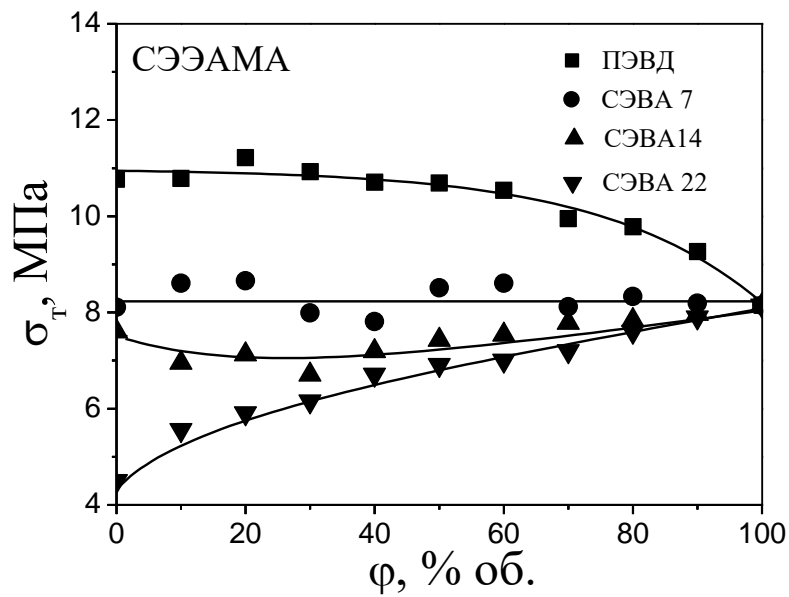


**Рисунок 3.11** – Предел текучести смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.

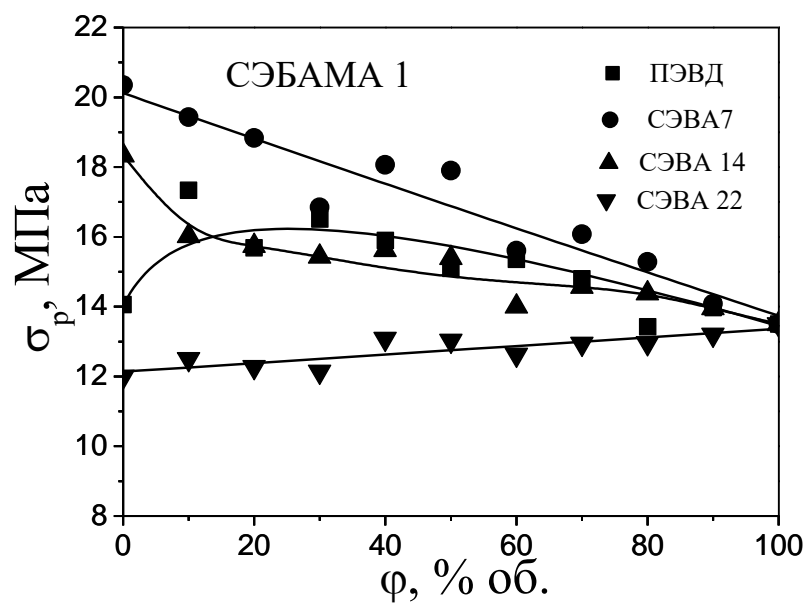
Анализ данных, представленных рисунках 3.11-3.19, показал, что концентрационные зависимости предела текучести, разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве для всех исследованных полимерных смесей имеют вид практически аддитивных, либо имеют незначительные отклонения от аддитивных значений, что характерно для полимерных смесей с небольшими отличиями в химической структуре и взаиморастворимых в широком диапазоне составов [120-122]. Превышение деформационно-прочностных показателей над аддитивными значениями свидетельствует о реализации высокой межфазной адгезии. Однако, отсутствие экстремумов на концентрационных зависимостях прочности позволяет утверждать, что на характер зависимости адгезионной прочности когезионная прочность композиций не оказывает влияния.



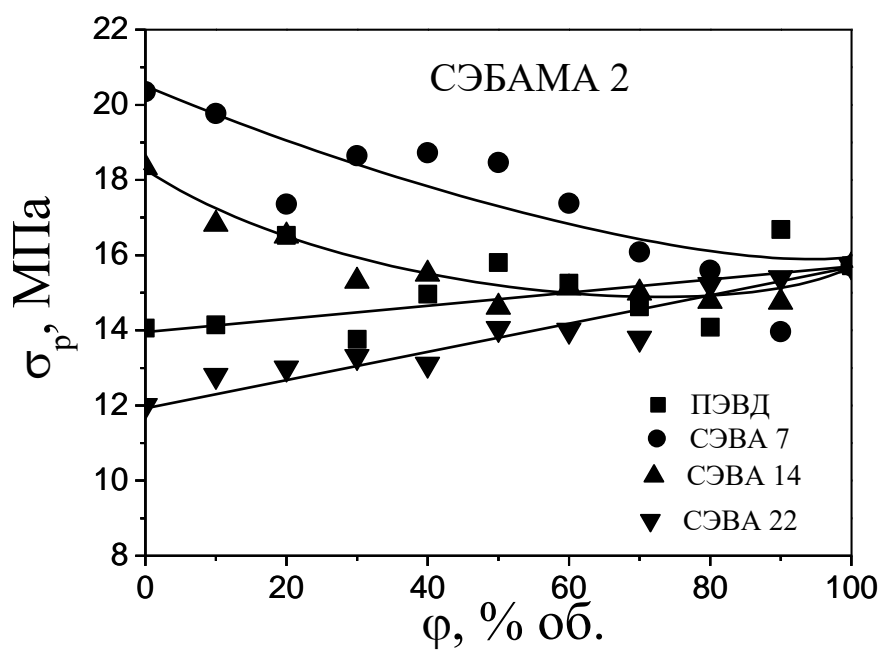
**Рисунок 3.12** – Предел текучести смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



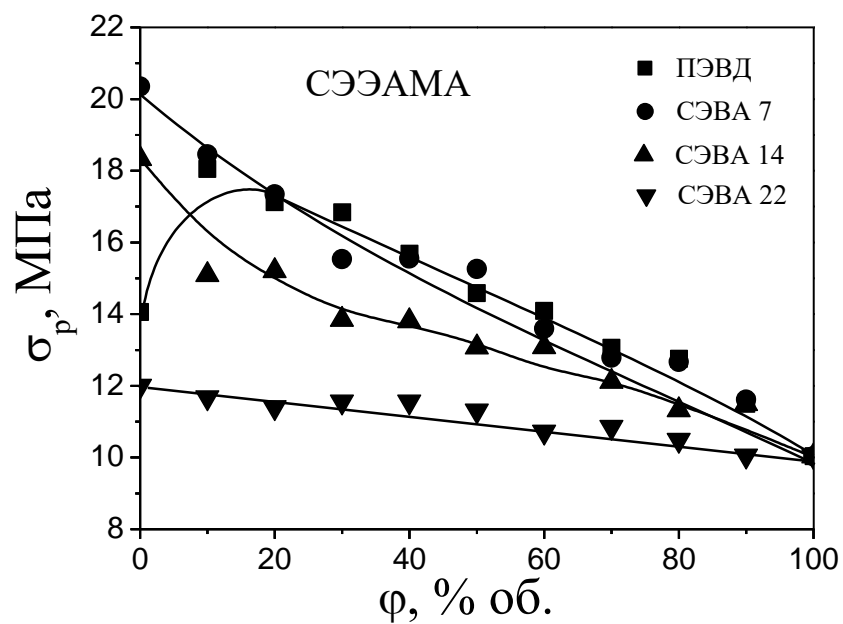
**Рисунок 3.13** – Предел текучести смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером.



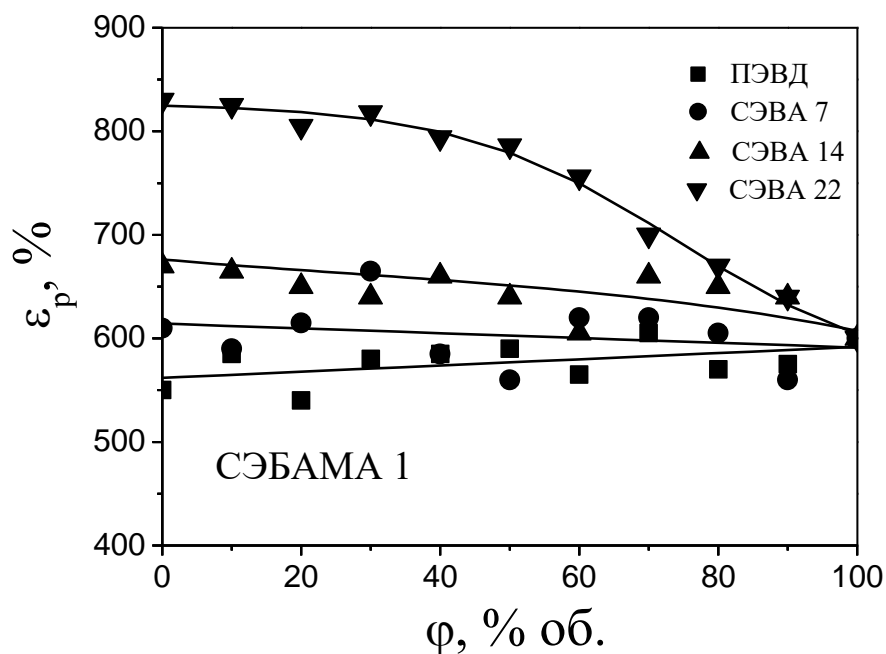
**Рисунок 3.14** – Разрушающее напряжение смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



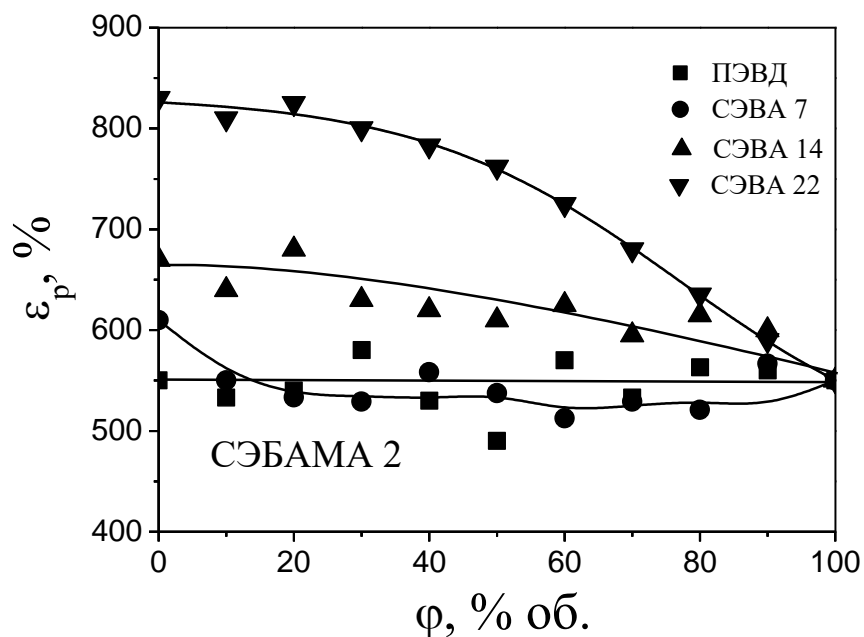
**Рисунок 3.15** – Разрушающее напряжение смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



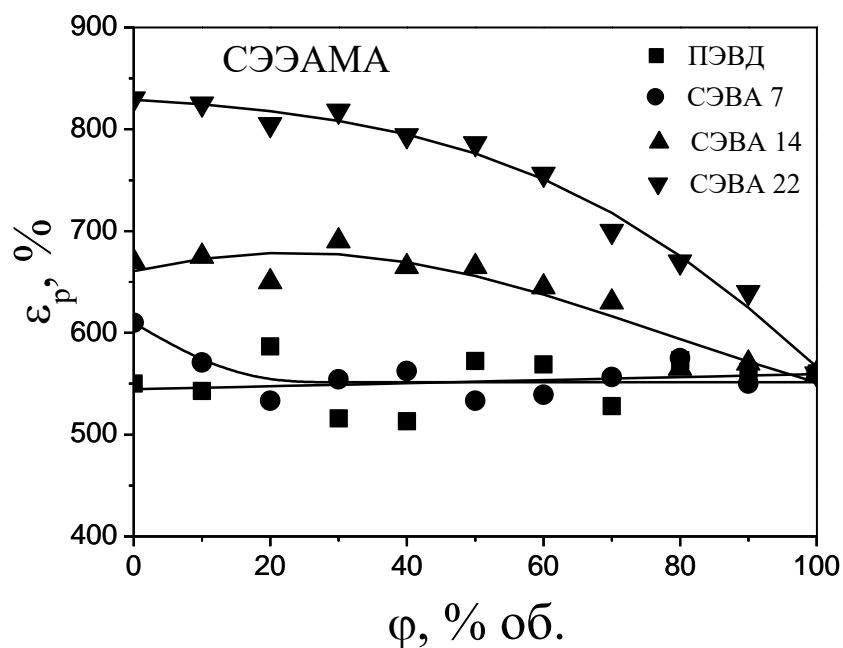
**Рисунок 3.16** – Разрушающее напряжение смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером.



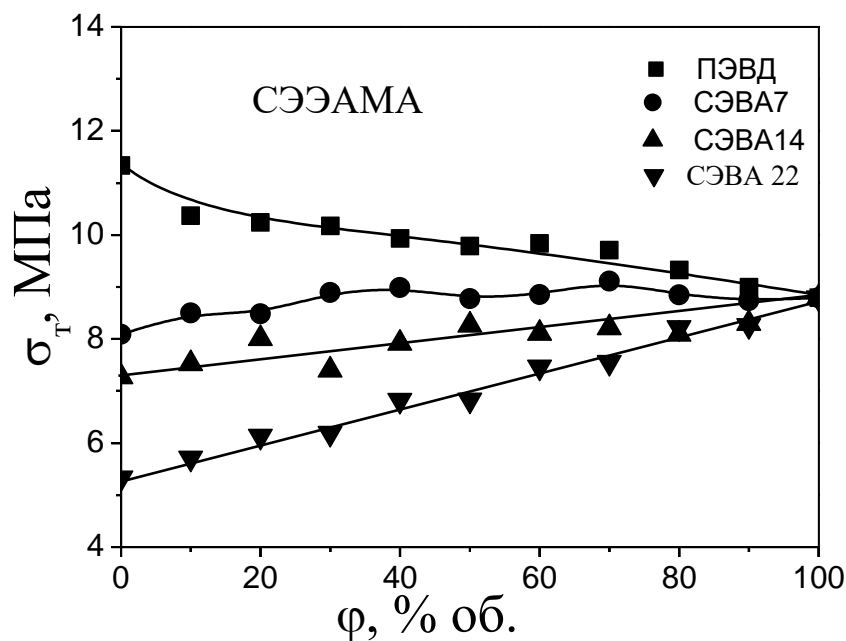
**Рисунок 3.17** – Относительное удлинение при разрыве смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



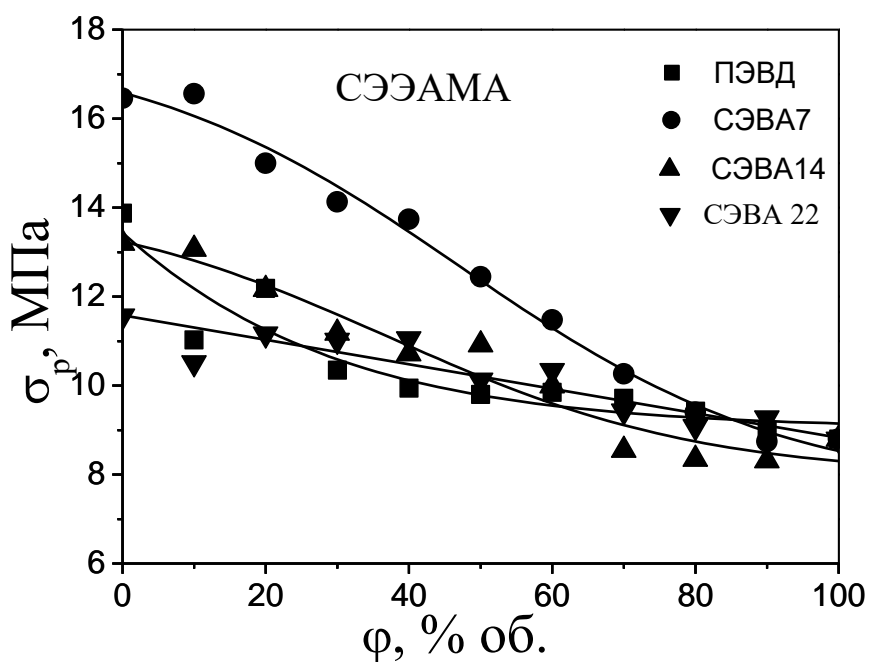
**Рисунок 3.18** – Относительное удлинение при разрыве смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером.



**Рисунок 3.19** – Относительное удлинение при разрыве смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером.



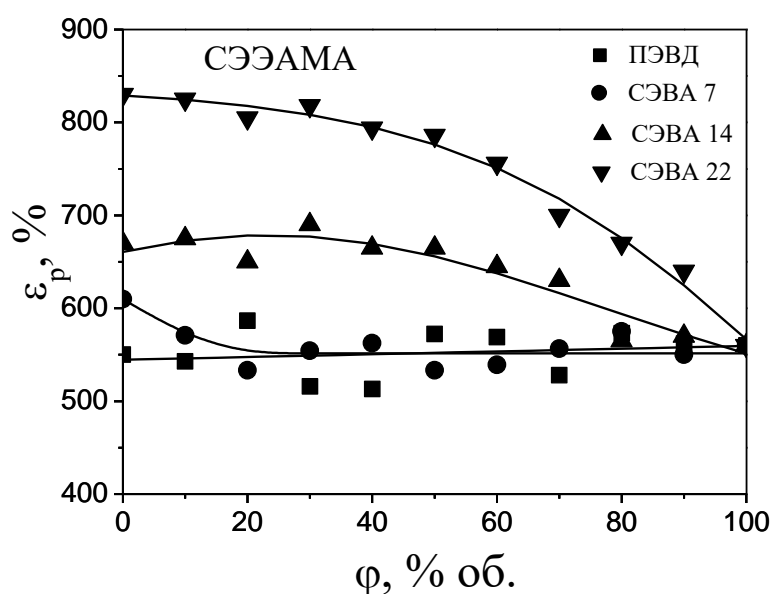
**Рисунок 3.20** – Предел текучести смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька



**Рисунок 3.21** – Разрушающее напряжение смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька

Изучение деформационно-прочностных характеристик наполненных 10% талька смесей исследованных полимеров, показало незначительное

влияние талька на свойства композиций, так как этот наполнитель не является усиливающим. Ожидаемо, при наполнении им смесей полимеров характер концентрационных зависимостей прочностных показателей существенным образом не изменился, что полностью согласуется с данными работы [123]. В качестве примера на рисунках 3.20-3.22 приведены концентрационные зависимости деформационно-прочностных показателей для смесей исследованных полиолефинов с сополимером этилена, этилакрилата и малеинового ангидрида.



**Рисунок 3.22** – Относительное удлинение при разрыве смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька

Таким образом, на бимодальность экстремальных концентрационных зависимостей адгезионной прочности к стали Ст3 исследованных смесей этиленвинилацетатных сополимеров с тройными сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида деформационно-прочностные характеристики композиций не оказывают влияния, в связи с их аддитивным или близким к таковому характером. Следовательно, основное влияние на вид зависимостей адгезии к стали оказывают структурные характеристики смесей

сополимеров и их совместимость, что будет рассмотрено в последующих разделах.

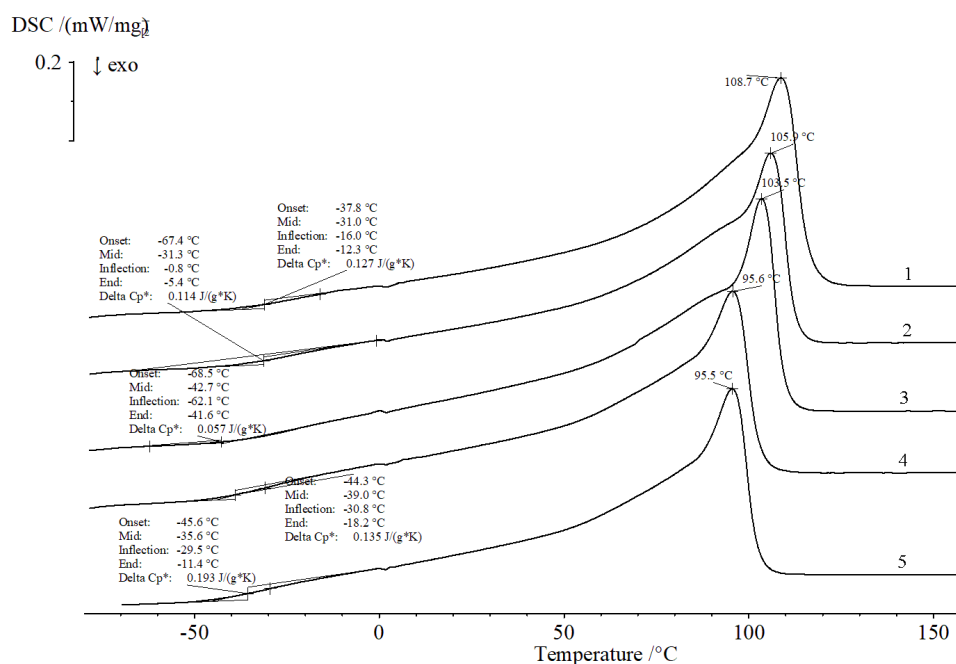
### 3.2 Исследование взаимной растворимости компонентов смесей

Структура, а следовательно, и свойства полимерных композиционных материалов на основе смесей полимеров во многом определяются взаимной растворимостью компонентов и фазовой структурой смесей при различных температурах [124-128]. Изучение растворимости полимеров необходимо и при переработке полимеров, и при прогнозировании структурообразования в процессе получения материалов и изделий, и при расчете кинетической и термодинамической стабильности фазовой структуры.

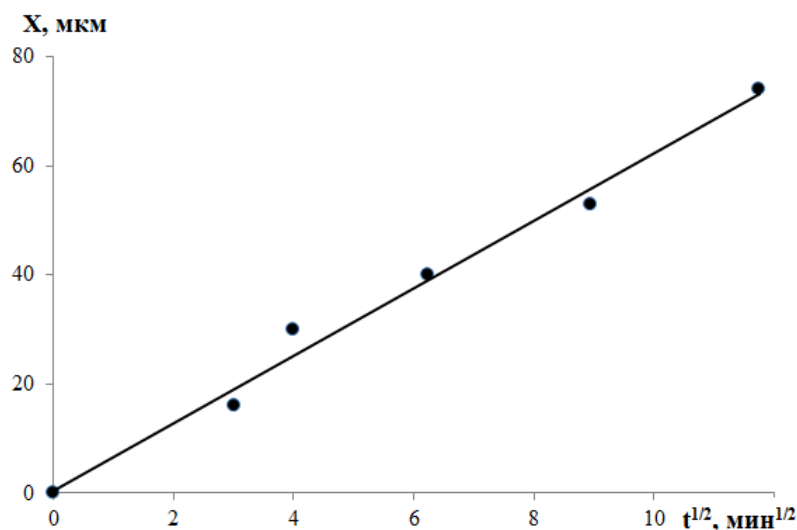
Гомогенные и гетерогенные равновесные состояния бикомпонентных систем графически представляют в виде фазовых диаграмм на температурно-концентрационном поле с использованием бинодальной кривой для аморфного расслоения и линии ликвидуса и солидуса для кристаллизующихся систем. На рисунке 3.23 представлены термограммы ДСК для исходных компонентов исследуемых систем. Видно, что все сополимеры являются аморфно-кристаллическими и характеризуются температурами стеклования в области отрицательных температур от -31 до -43 °С и температурами плавления от 95 до 110 °С. Отметим, уширение эндотермического пика в область пониженных температур, что свидетельствует о широком распределении кристаллических структур по размерам и наличие мелких и дефектных кристаллитов, плавление которых начинается уже при 50 °С [128].

Совмещение пар компонентов исследуемых систем, показало однотипные изменения в зоне взаимодиффузии. Во всех системах при приведении в контакт компонентов выше температуры плавления фазовая граница отсутствует и со временем вследствие возникновения концентрационного градиента наблюдается расширение области взаимодиффузии согласно зависимости  $x \sim t^{1/2}$ . На примере предельно разбавленного раствора СЭЭАМА в СЭВА14 (рис. 3.24) видно, что в

диффузионных координатах зависимость движения изоконцентрационного фронта линейна, что говорит о диффузионном механизме смешения компонентов исследуемых систем [130, 131].



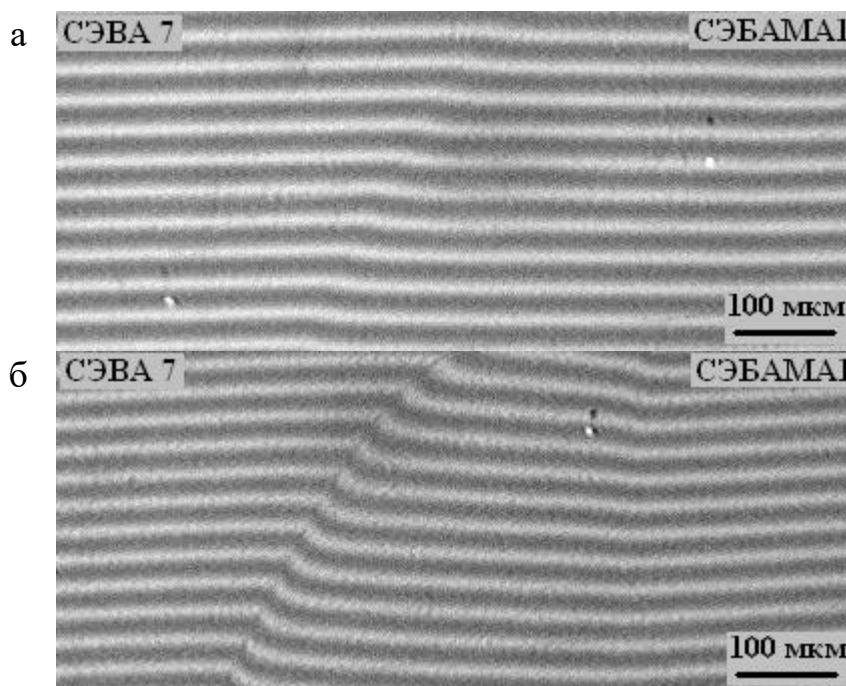
**Рисунок 3.23** - Термограммы ДСК компонентов исследуемых сополимеров: 1 – СЭБАМА1, 2 – СЭБАМА2, 3 – СЭЭАМА, 4 – СЭВА7, 5 – СЭВА14. Цифрами около кривых обозначены: температура плавления (максимум эндотермического пика), температура стеклования и изменение теплоемкости при переходе через нее



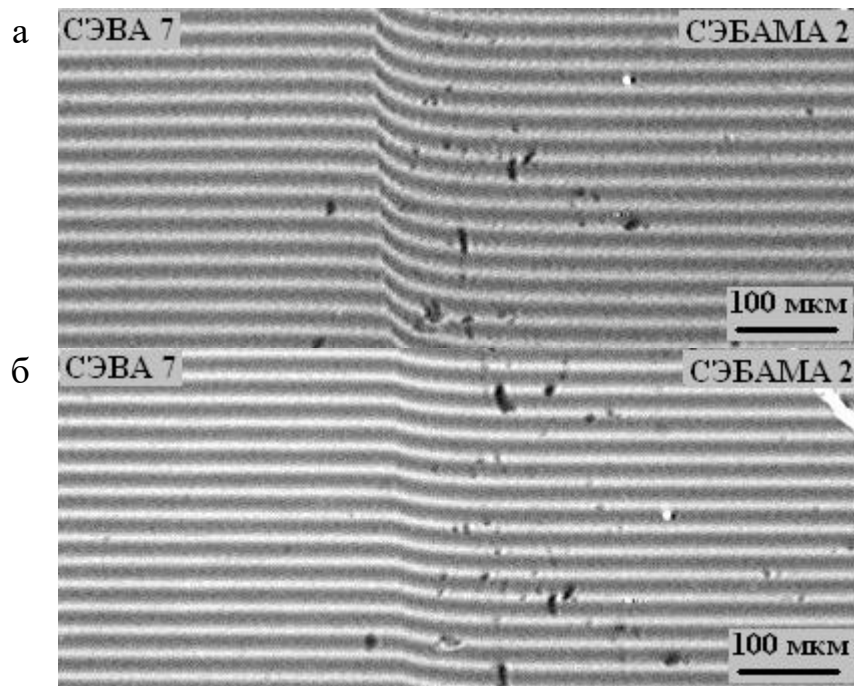
**Рисунок 3.24** - Типичная для всех исследованных систем зависимость движения изоконцентрационного фронта в диффузионных координатах на примере предельно разбавленного раствора СЭЭАМА в СЭВА 14

На рисунках 3.25-3.30 представлены интерферограммы систем СЭВА-этиленакрилатный сополимер, полученные при температурах выше и ниже температур плавления компонентов. Для всех исследованных полимерных пар выше температур плавления компонентов возникает переходная зона самопроизвольного смешения исходных веществ. В зоне взаимодиффузии наблюдается оптическое разрешение интерференционных полос, что говорит о совместимости компонентов во всем концентрационном диапазоне. Отметим, незначительный градиент оптической плотности в переходной зоне всех систем, обусловленный близкими значениями показателя преломления компонентов.

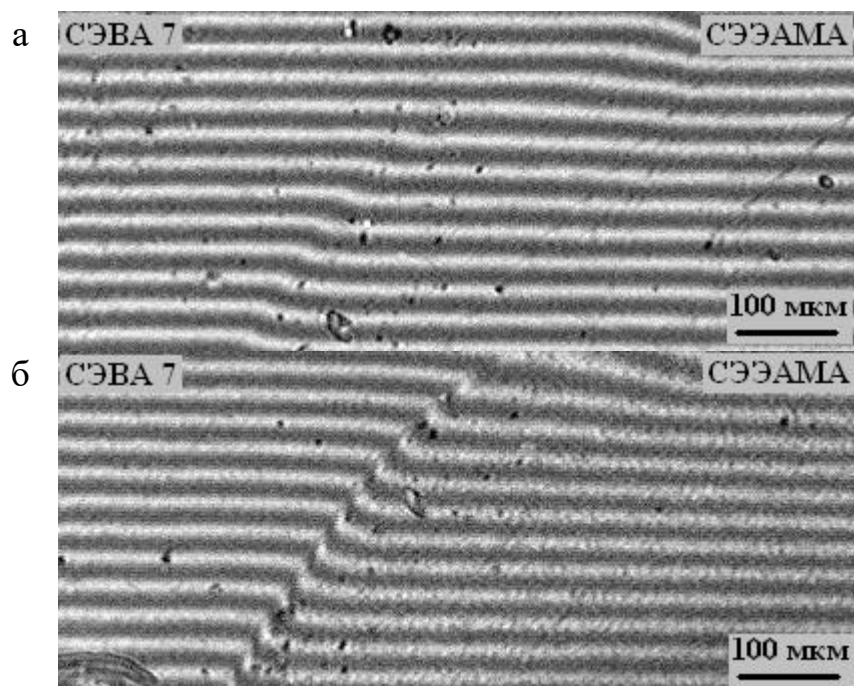
При понижении температуры на некоторых интерференционных картинах наблюдаются искривления интерференционных полос или появление полостей, а также помутнения и дисперсные частицы. Такие оптические изменения обычно сопровождают кристаллизацию в полимерных системах и связаны со скачкообразным изменением значения показателя преломления, усадочными процессами и образованием кристаллических структур различных размеров, соответственно.



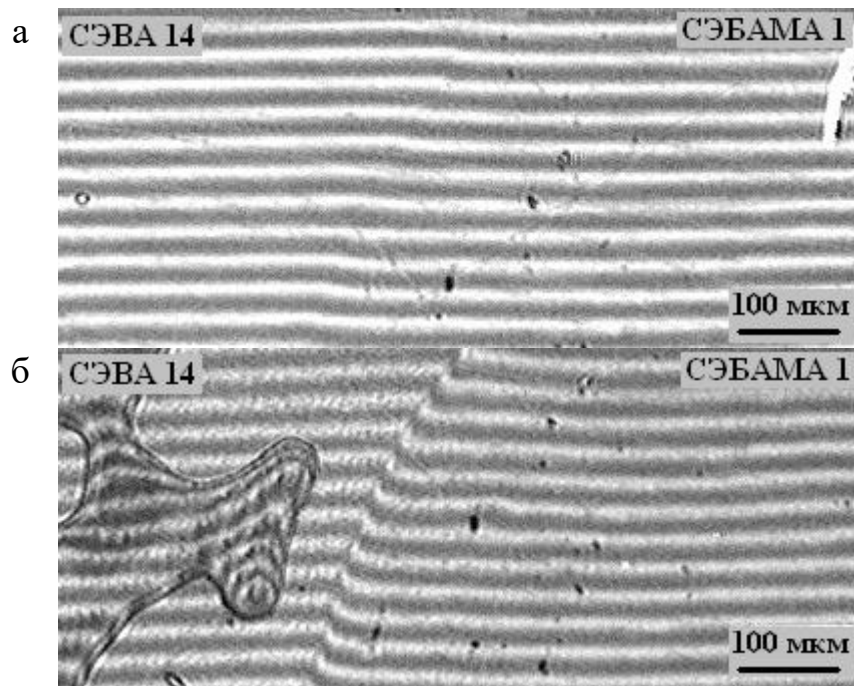
**Рисунок 3.25** – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА7-СЭБАМА1, полученные при температурах 160 (а) и 45 °С (б)



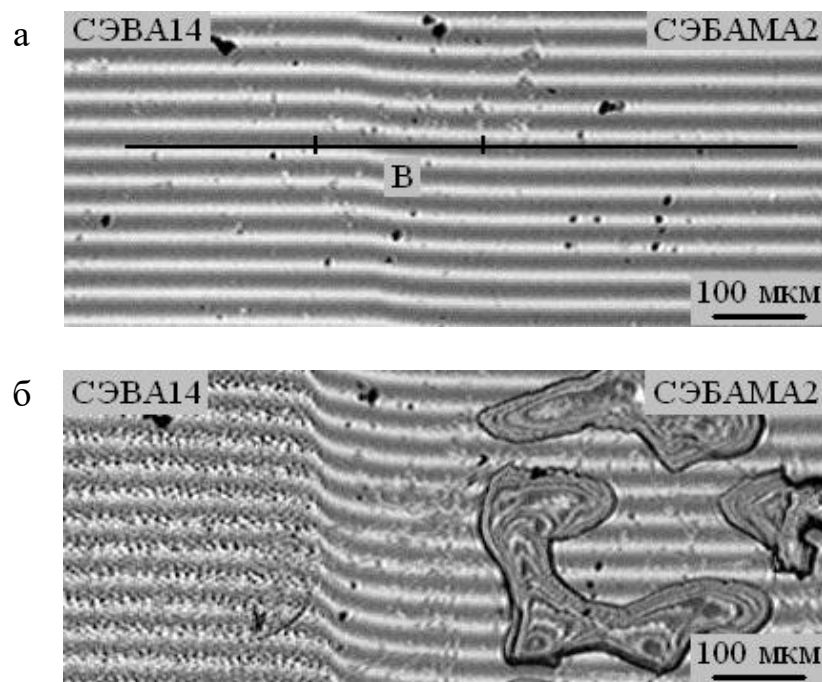
**Рисунок 3.26** – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА7-СЭБАМА2, полученные при температурах 160 (а) и 40 °С (б)



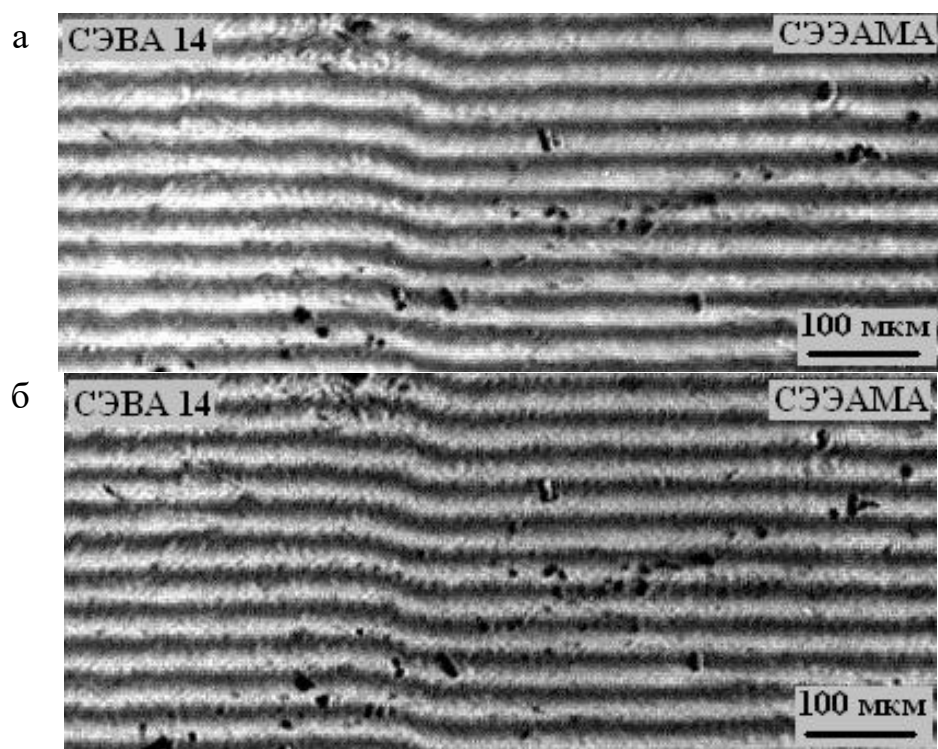
**Рисунок 3.27** – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА7-СЭЭАМА, полученные при температурах 160 (а) и 45 °С (б)



**Рисунок 3.28** – Интерферограммы зоны взаимодействия диффузии системы СЭВА14-СЭБАМА1, полученные при температурах 160 (а) и 60 °С (б)



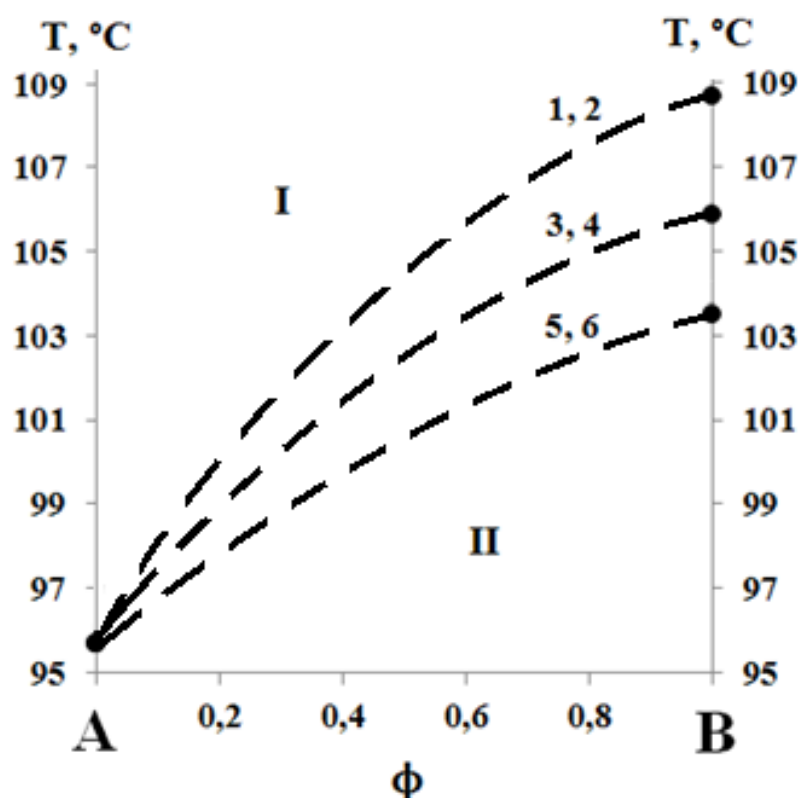
**Рисунок 3.29** – Интерферограммы зоны взаимодействия диффузии системы СЭВА14-СЭБАМА2, полученные при температурах 160 (а) и 90 °С (б)



**Рисунок 3.30** – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА14-СЭЭАМА, полученные при температурах 190 (а) и 60 °С (б)

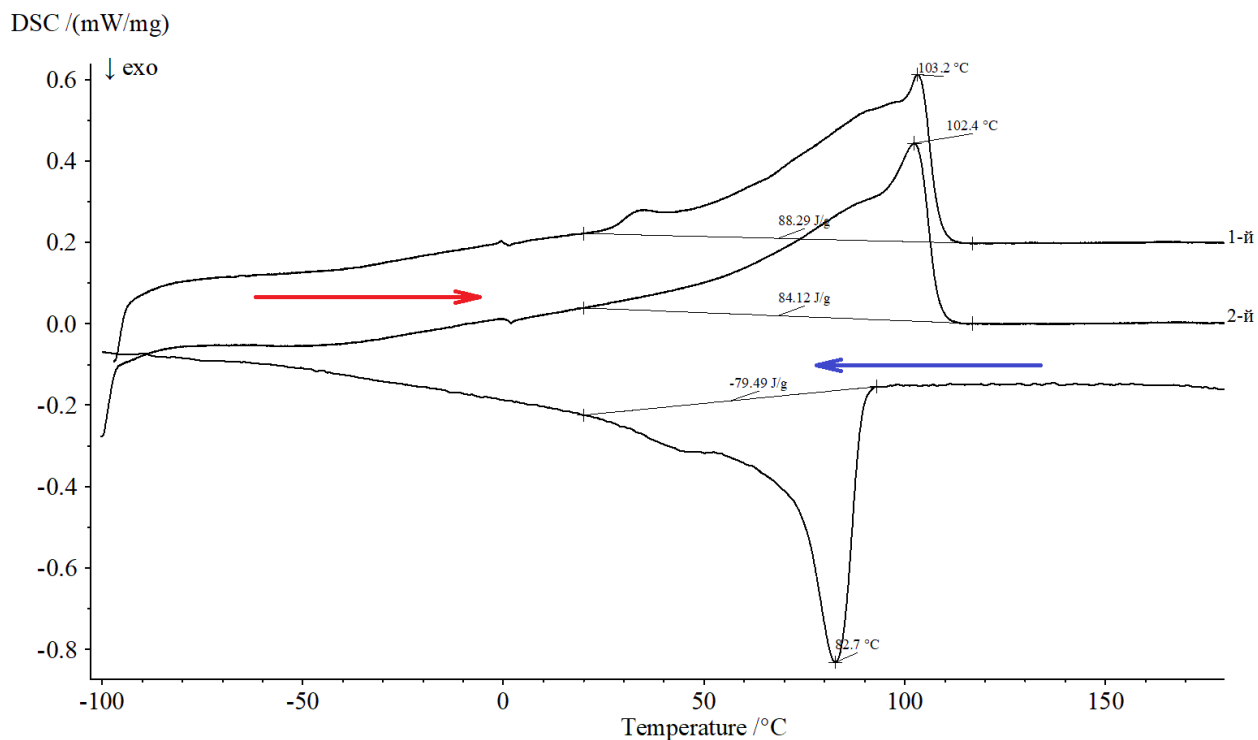
Первично кристаллизация происходит в объемах чистых веществ, затем в переходной зоне от концентрированных в сторону разбавленных по кристаллизующему компоненту растворов. При уменьшении температуры сначала кристаллизуется более тугоплавкий компонент и его концентрированные растворы в диффузионной зоне. Ввиду отсутствия фазовых границ на интерферограммах, исследуемые системы характеризуются кристаллическим равновесием, а фазовые равновесия на диаграмме описываются линиями ликвидус. Низкая диффузионная подвижность и близость показателей преломления компонентов исследуемых систем не позволили получить концентрационный профиль высокого разрешения в диффузионной зоне. В этой связи составы сосуществующих фаз (линии ликвидус) на температурно-концентрационном поле диаграммы фазовых состояний (рис. 3.31) нанесены качественно на основании данных о температурах плавления чистых компонентов и по положению на интерференционной картине границы между оптической прозрачностью

(интерференционными полосами) и кристаллическими структурами (дисперсия, помутнения, искривления).

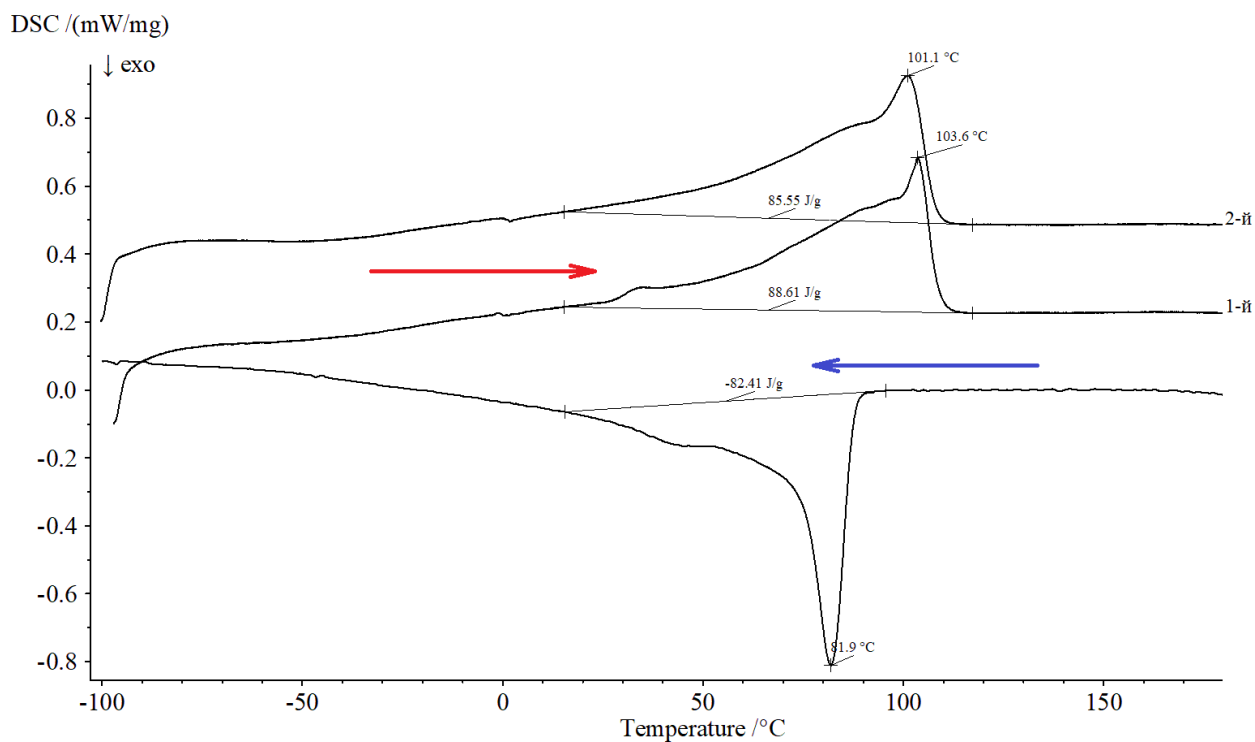


**Рисунок 3.31** – Диаграмма фазовых состояний кристаллического равновесия бикомпонентных систем, где: А – СЭВА7 или СЭВА14, В – СЭБАМА1, СЭБАМА2 или СЭЭАМА. Зоны I – гомогенного и II – гетерогенного фазовых состояний. Пунктирными линиями обозначены зависимости температур плавления пар компонентов: 1 – СЭВА7 – СЭБАМА1, 2 – СЭВА14 – СЭБАМА1, 3 – СЭВА7 – СЭБАМА2, 4 – СЭВА14 – СЭБАМА2, 5 – СЭВА7 – СЭЭАМА, 6 - СЭВА7 – СЭЭАМА

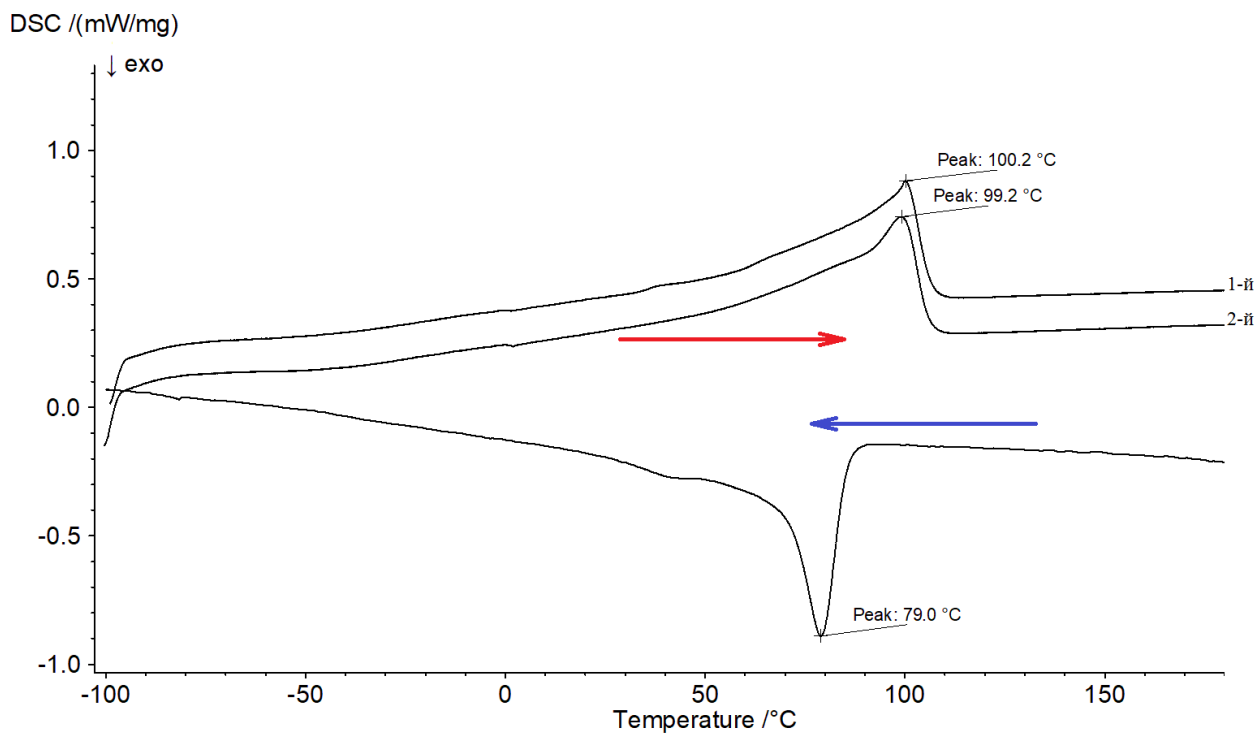
Таким образом, фазовое разделение в исследуемых смесях, вероятно, происходит за счет сокристаллизации компонентов. Для подтверждения этого факта проведены исследования смесей в соотношении 50:50 % об. методом дифференциальной сканирующей калориметрии и установлены температуры плавления формирующихся при охлаждении кристаллических структур. На рисунках 3.32-3.37 представлены термограммы ДСК смесей исследованных пар сополимеров при соотношении компонентов 50:50 % об., полученные в режимах нагревания (2 прогона) и охлаждения.



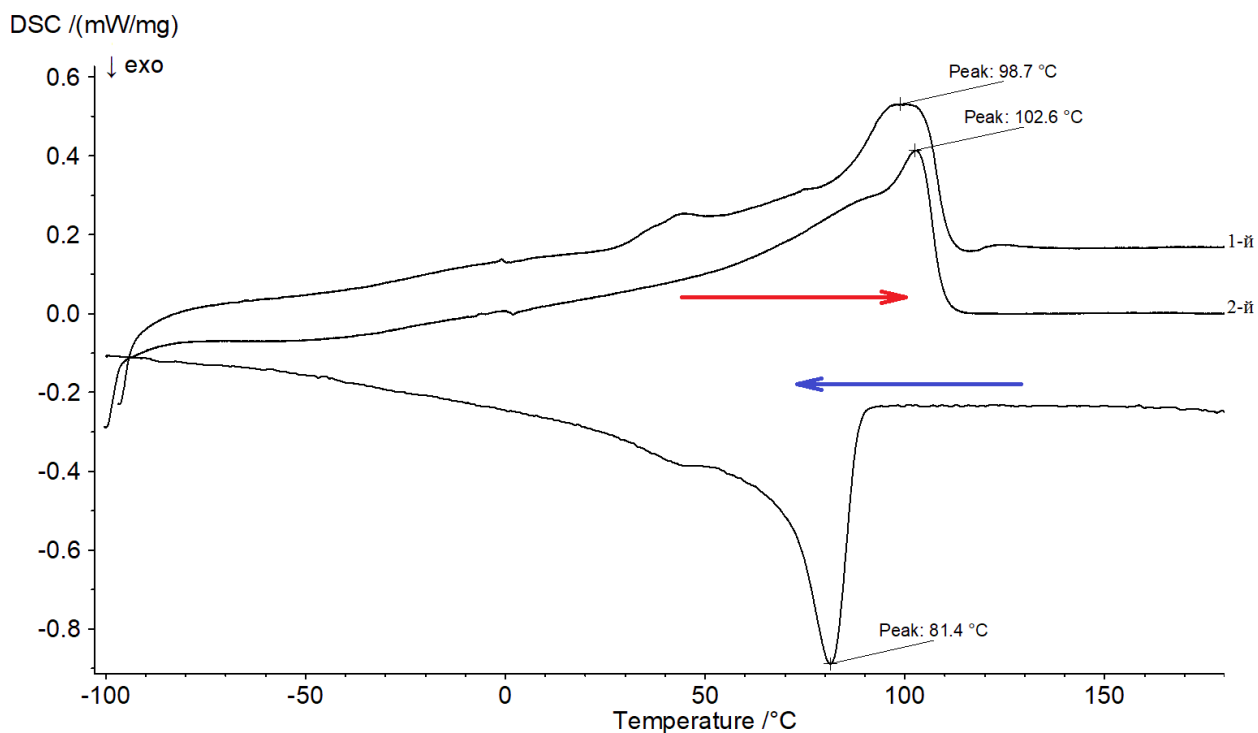
**Рисунок 3.32** – Термограммы ДСК системы СЭВА7 – СЭБАМА1 (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения



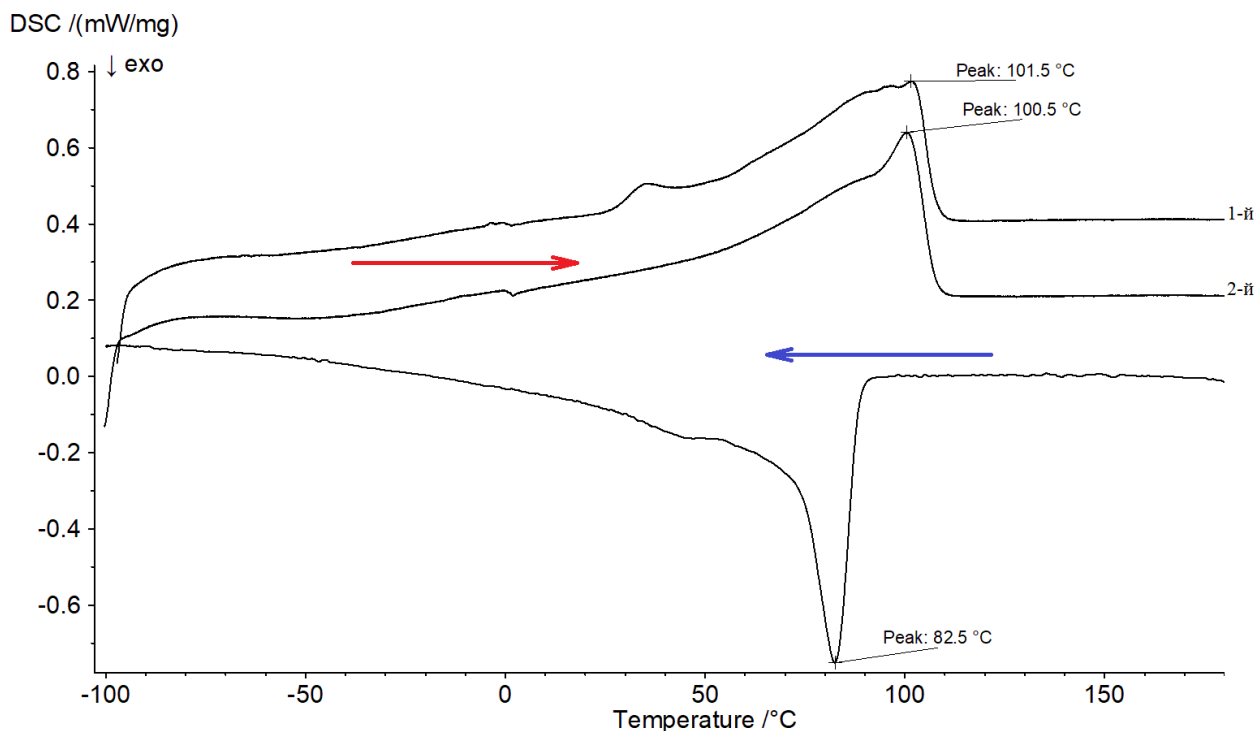
**Рисунок 3.33**– Термограммы ДСК системы СЭВА7 – СЭБАМА2 (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения



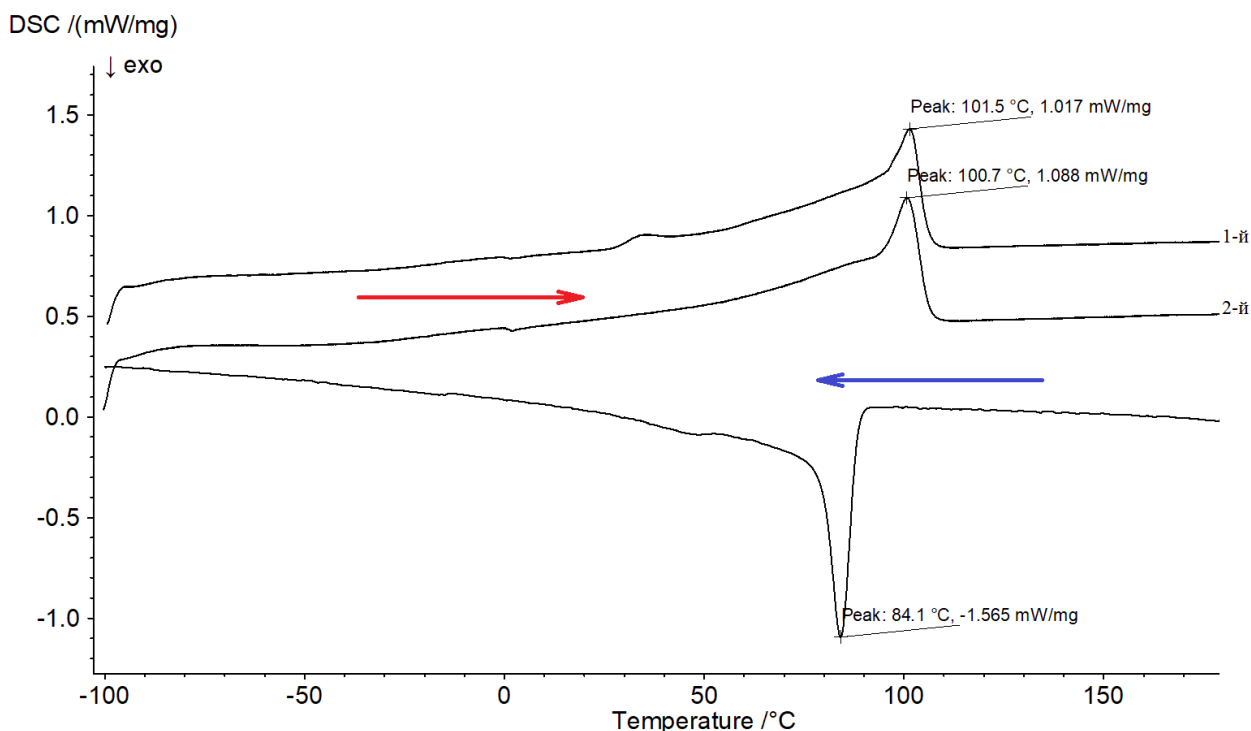
**Рисунок 3.34** – Термограммы ДСК системы СЭВА7 – СЭЭАМА (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения



**Рисунок 3.35**– Термограммы ДСК системы СЭВА14 – СЭБАМА1 (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения



**Рисунок 3.36**– Термограммы ДСК системы СЭВА14 – СЭБАМА2 (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения



**Рисунок 3.37**– Термограммы ДСК системы СЭВА14 – СЭЭАМА (50:50 % об.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

В ходе исследований установлено, что все термограммы характеризуются одним эндотермическим пиком плавления и экзотермическим – кристаллизации. Форма пика говорит о полимодальности

кристаллических структур с большой разницей температур плавления мелких дефектных и более совершенных крупных кристаллитов [129]. Поэтому сложно определиться с фазовой принадлежностью кристаллитов, энтальпии плавления которых формируют эндотермические пики, представленные на термограммах. В этой связи мы сопоставили значения температур в максимумах эндотермических пиков исследованных смесей компонентов в соотношении 50:50 % об. со средними значениями температур плавления чистых компонентов (таблица 3.1). Установлено, что температуры плавления смесей компонентов, полученные методом ДСК, практически во всех случаях отличаются менее чем на 0,5 градуса от температур плавления, рассчитанных по аддитивному способу на основании данных ДСК исходных компонентов.

**Таблица 3.1** – Температуры плавления компонентов и их смесей, определенные методом ДСК и рассчитанные по аддитивному способу

Система	$T_{пл} A,$ °C	$T_{пл} B,$ °C	$T_{пл} сред.,$ °C	$T_{пл} ДСК$ 50:50, °C	$\Delta,$ °C
<b>СЭВА7 - СЭБАМА1</b>	95,6	108,7	102,15	102,4	0,25
<b>СЭВА7 – СЭБАМА2</b>		105,9	100,75	101,1	0,35
<b>СЭВА7 – СЭЭАМА</b>		103,5	99,55	99,2	0,35
<b>СЭВА14 - СЭБАМА1</b>	95,5	108,7	102,1	102,6	0,5
<b>СЭВА14 – СЭБАМА2</b>		105,9	100,7	100,5	0,2
<b>СЭВА14 – СЭЭАМА</b>		103,5	99,5	100,7	1,2

Таким образом исследование совместимости компонентов в смесях сополимеров этилена и винилацетата СЭВА7 и СЭВА14 с различными сополимерами этилена с алкилакрилатом и малеиновым ангидридом показало их полную совместимость при температурах выше температур плавления исходных веществ. Снижение температуры сопровождалось кристаллизацией концентрированных по кристаллизующемуся компоненту растворов с последующей кристаллизацией разбавленных растворов.

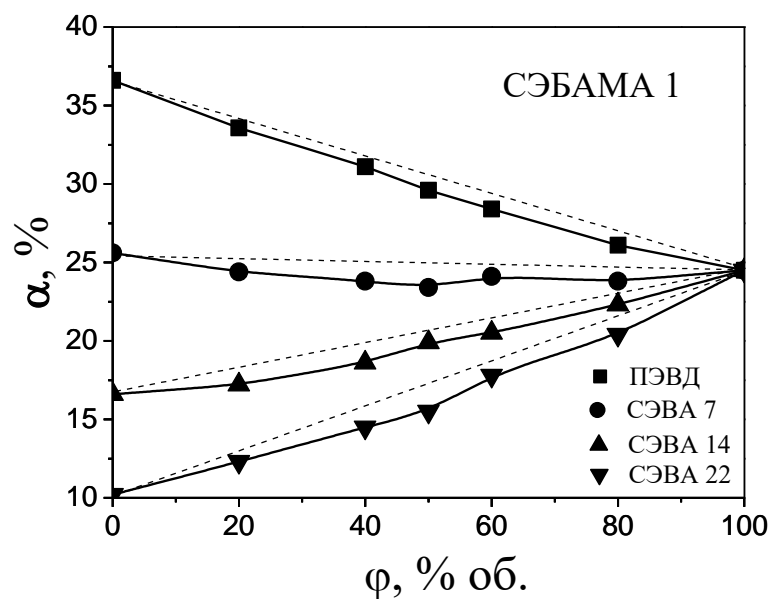
Изучение кристаллизации и плавления смесевых композиций с заданным соотношением компонентов показало, что при охлаждении в системах происходит сокристаллизация исходных веществ с формированием кристаллической фазы, в состав которой входят исходные компоненты.

Таким образом, совместимость компонентов в расплаве и частичная совместимость ниже температуры плавления при наличии сосуществующих фаз подтверждают на качественном уровне предположение о причинах возникновения бимодальных экстремальных зависимостей адгезионной прочности для исследуемых композиций.

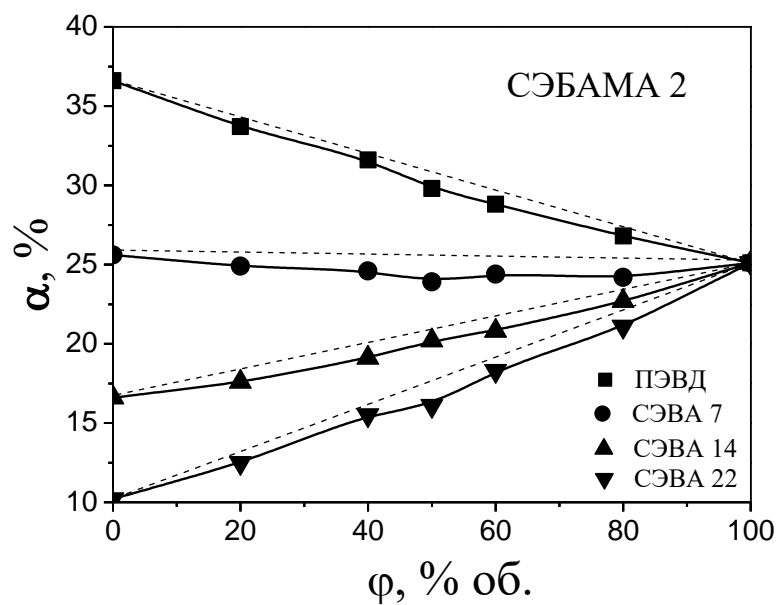
### **3.3 Влияние состава смесей на структурные характеристики композиций**

Надмолекулярная структура аморфно-кристаллических полимеров во многом определяет их физико-механические и, следовательно, эксплуатационные характеристики. Для смесей полимеров на термограммах ДСК наличие одного пика плавления или кристаллизации свидетельствует о совместимости компонентов системы, как было показано выше (раздел 3.2). Анализ данных, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии, показал, что для исследованных бинарных смесей во всем концентрационном интервале наблюдается некоторое уменьшение удельной теплоты плавления ниже аддитивных значений, что обусловлено снижением степени кристалличности полимеров.

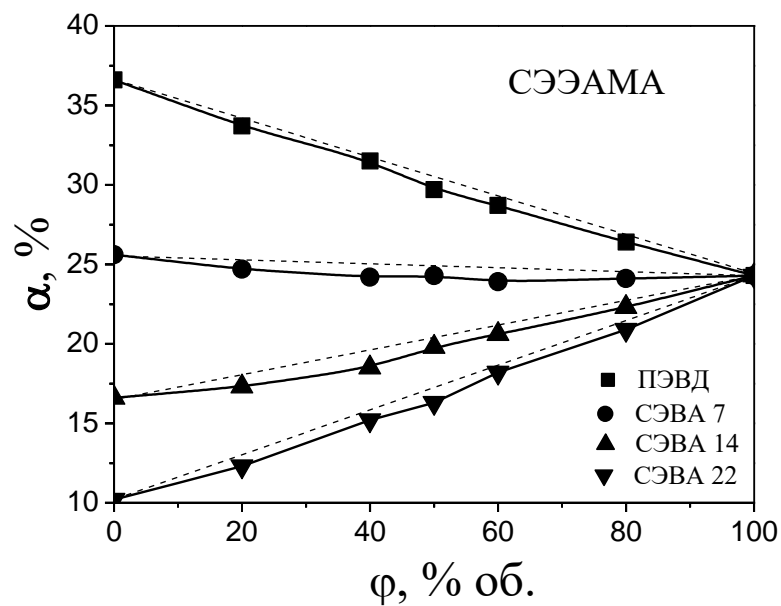
На рисунках 3.38-3.40 представлены концентрационные зависимости степени кристалличности смесей полиолефинов с тройными сополимером этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида. Наблюдаемое незначительное снижение (не более 3%) степени кристалличности обусловлено, вероятно, образованием более мелких кристаллических образований в процессе сокристаллизации компонентов системы, что подтверждает форма пиков плавления и кристаллизации, имеющих уширение в область пониженных температур как было показано в разделе 3.2 (рис. 3.32-3.37).



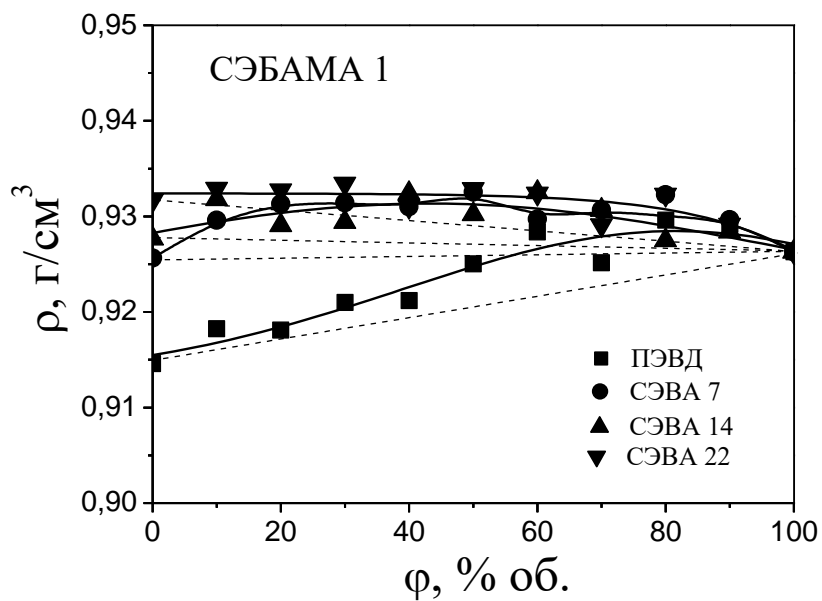
**Рисунок 3.38** - Степень кристалличности смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



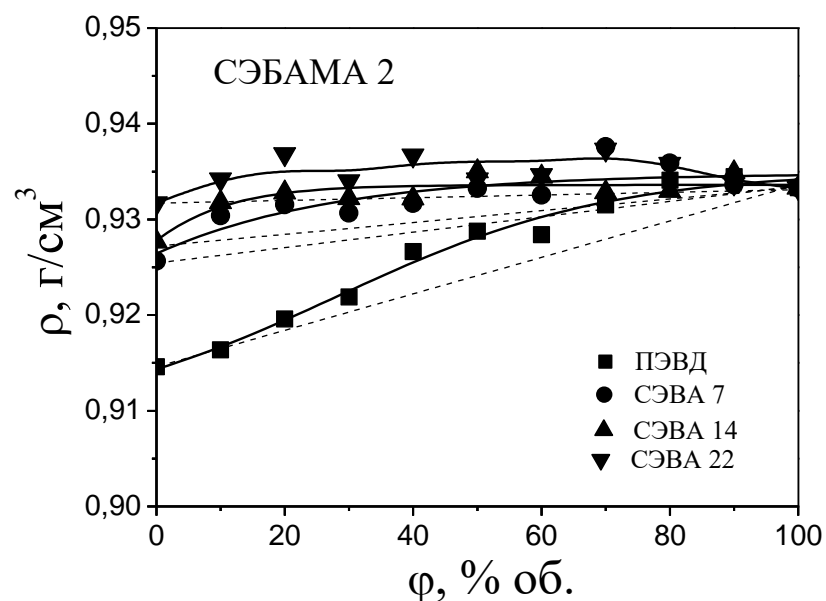
**Рисунок 3.39** - Степень кристалличности смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



**Рисунок 3.40** - Степень кристалличности смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.

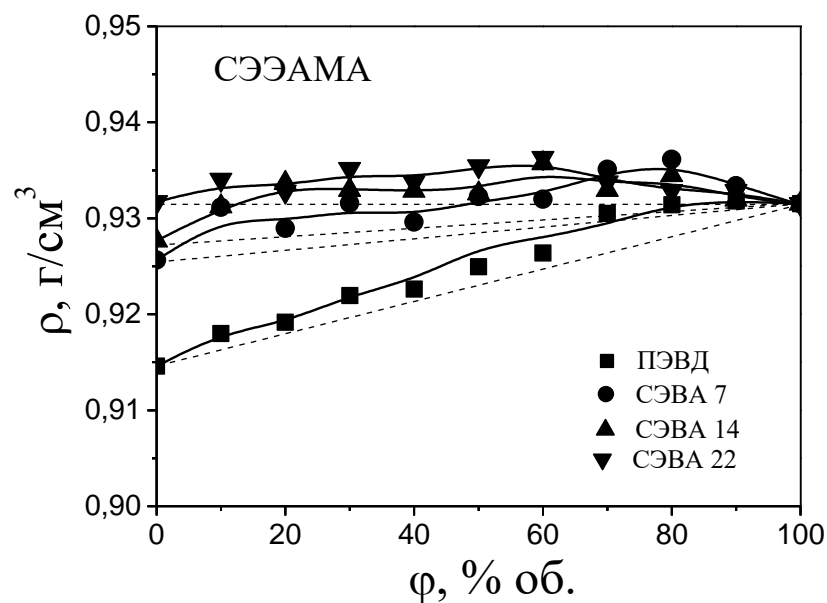


**Рисунок 3.41** - Плотность смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.

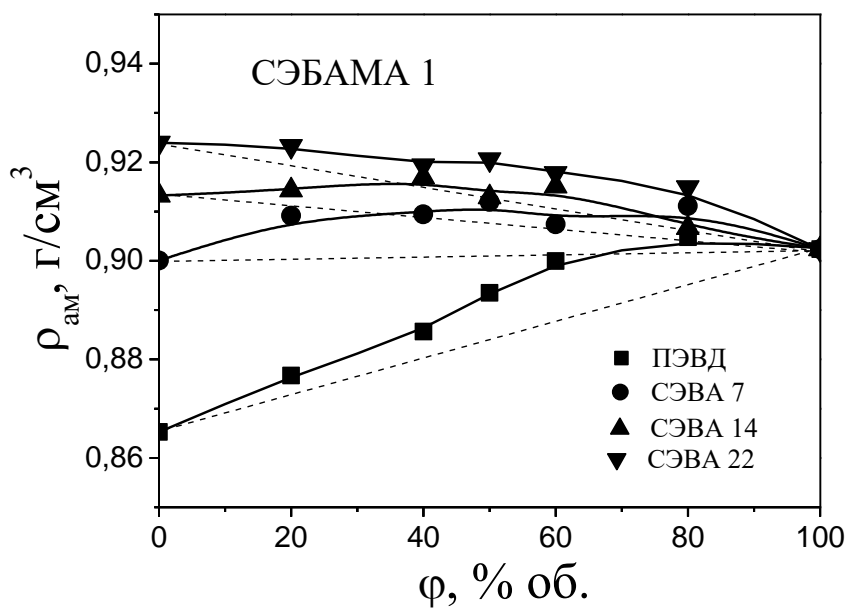


**Рисунок 3.42** - Плотность смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.

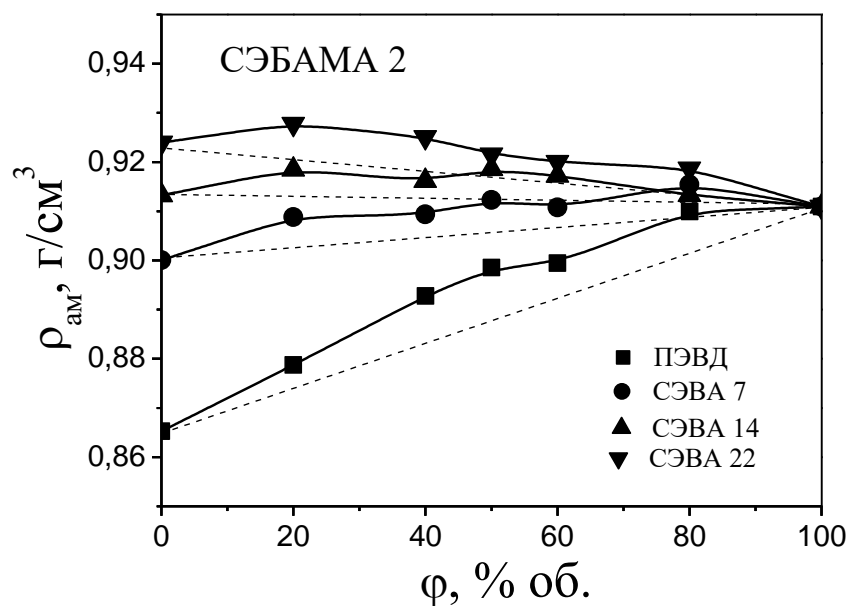
При этом наблюдается незначительное (на 0,1-0,7%) превышение плотности композиций над аддитивными значениями (рис.3.41-3.43), что связано с увеличением плотности (на 0,2-1,4 %) аморфной фазы (рис. 3.44-3.46), вероятно, за счет водородных связей между функциональными группами полярных сополимеров. Следует учитывать, что при формировании адгезионного контакта на адгезионную прочность влияет количество межмолекулярных взаимодействий между адгезивом и субстратом. Увеличение плотности исследованных смесей полярных этиленовых сополимеров обуславливает интенсификацию взаимодействия на границе адгезив – адгеренд, за счет чего происходит рост прочности адгезионного соединения.



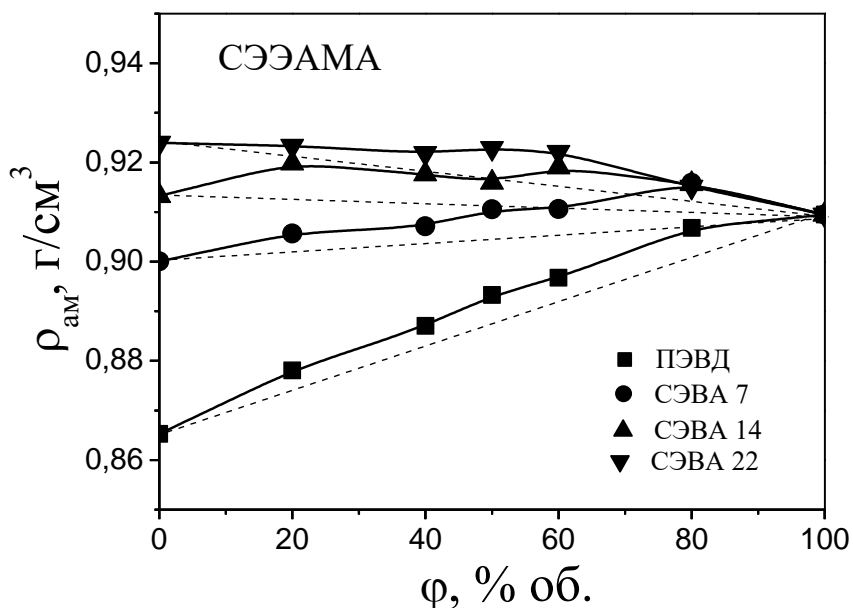
**Рисунок 3.43** - Плотность смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



**Рисунок 3.44** - Плотность аморфной фазы смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



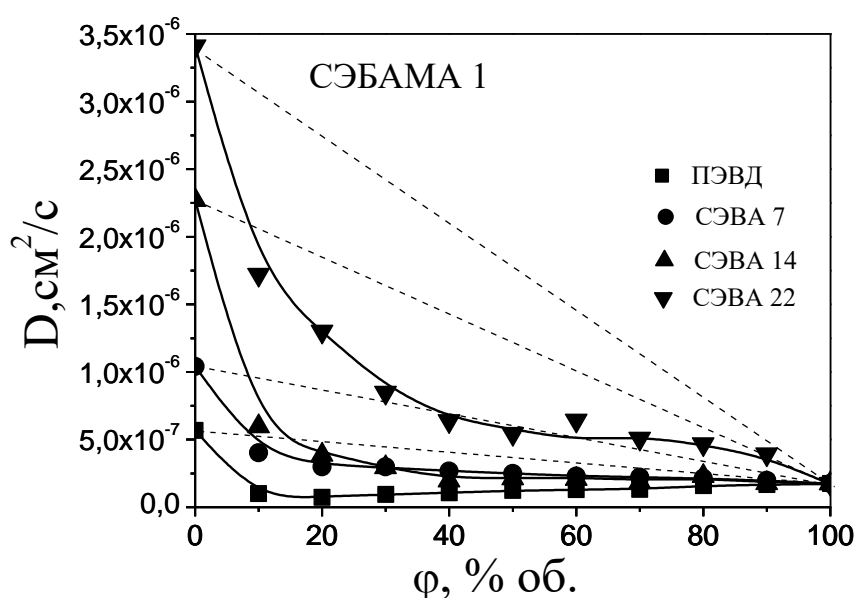
**Рисунок 3.45-** Плотность аморфной фазы смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



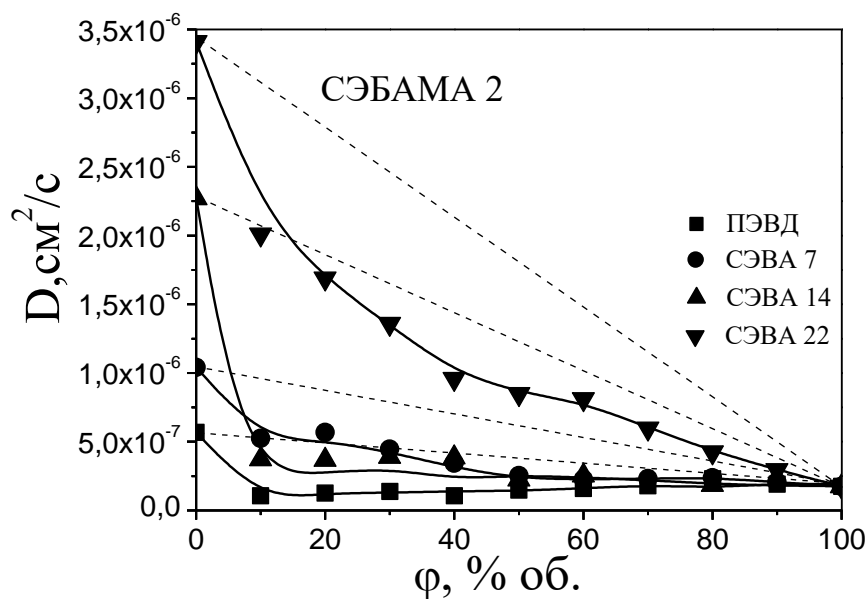
**Рисунок 3.46 -** Плотность аморфной фазы смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.

Уплотнение аморфной фазы естественным образом приводит к снижению скорости проникновения растворителя в объем полимера и количеству сорбированного полимерной матрице гексана, а следовательно,

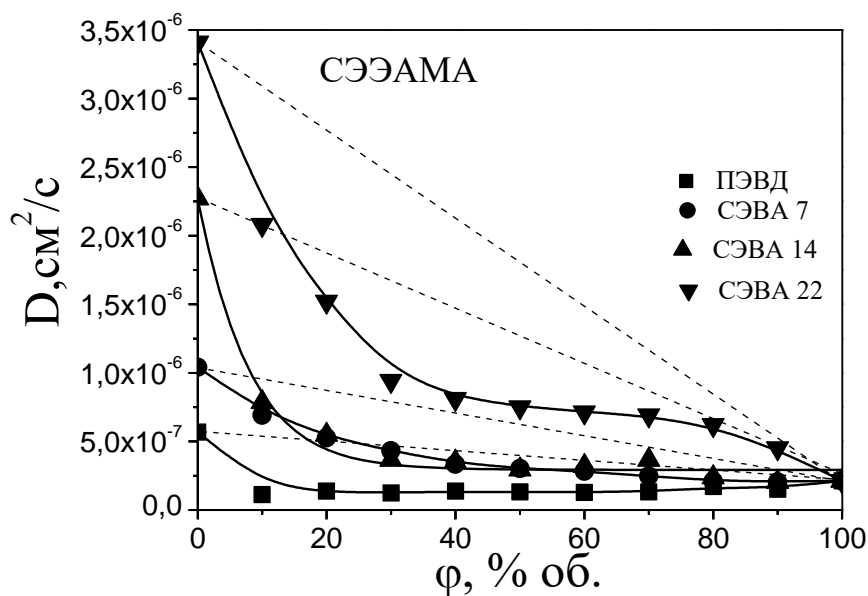
снижению сорбционно-диффузионных характеристик материала (рис.3.47-3.52). Наблюдается уменьшение коэффициента диффузии гексана (рис. 3.47-3.49) при введении 20 % об. этил-акрилатного сополимера в исследованные полиолефины в 2,5-5 раз, что существенно ниже аддитивных значений. Возможно, дополнительным фактором препятствующем диффузии неполярного растворителя в полимерную смесь является увеличение полярности материала. Сорбционная емкость всех исследованных бинарных смесей изменяется непрерывно и монотонно ниже (максимально в 1,1-1,5 раза) аддитивных значений (рис.3.50-3.52), что обусловлено уплотнением аморфной фазы полимерной смеси.



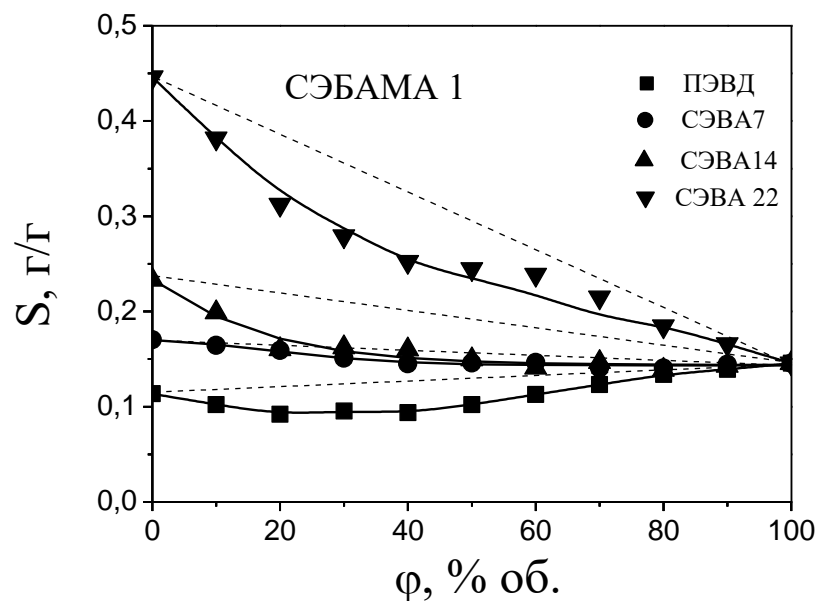
**Рисунок 3.47** – Коэффициент диффузии смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



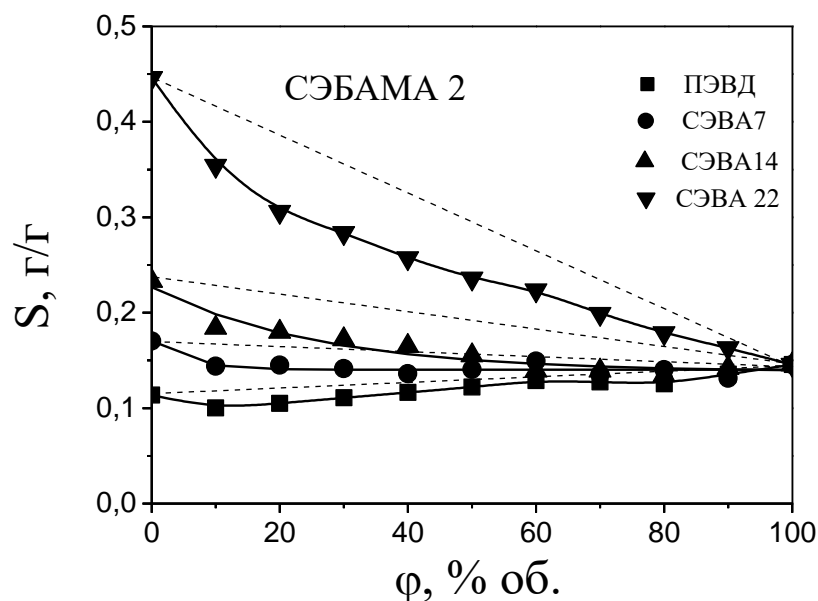
**Рисунок 3.48** – Коэффициент диффузии смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



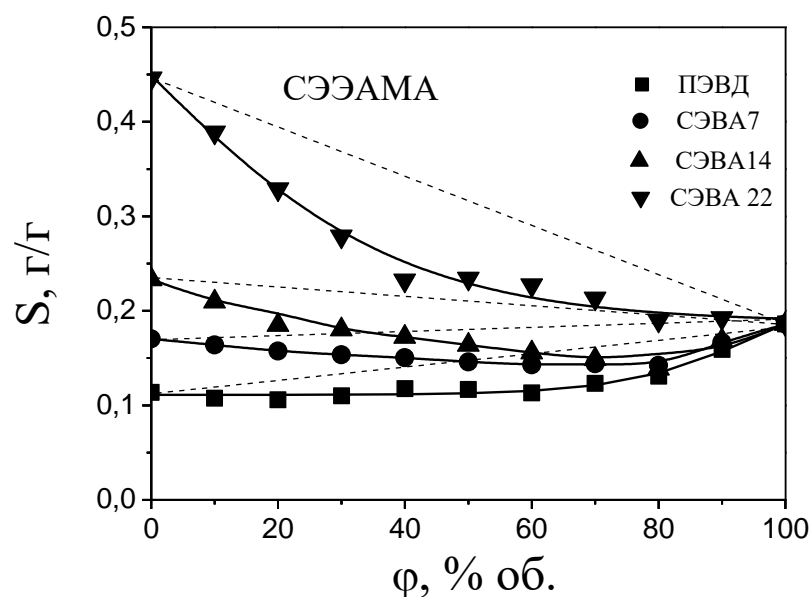
**Рисунок 3.49** – Коэффициент диффузии смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



**Рисунок 3.50** – Сорбционная емкость смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



**Рисунок 3.51** – Сорбционная емкость смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.



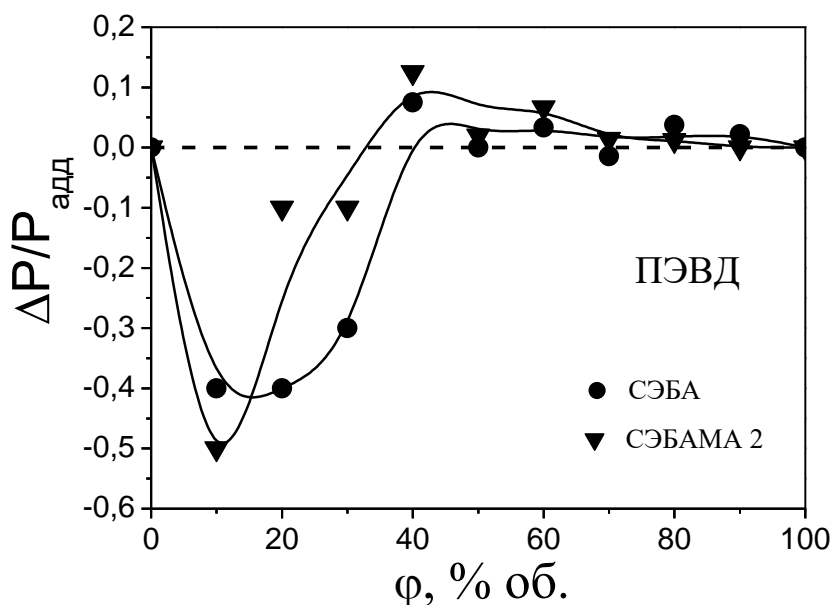
**Рисунок 3.52** – Сорбционная емкость смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – линии аддитивности.

Таким образом, установлено, что введение тройных этилен-акрилатных сополимеров приводит к некоторому снижению степени кристалличности (на 3-10 %) относительно аддитивных значений за счет увеличения полимодальности кристаллических образований полимеров, сопровождающееся увеличением плотности материала и плотности его аморфной фазы, соответственно, уменьшением сорбционной емкости и коэффициента диффузии гексана в полимерную матрицу.

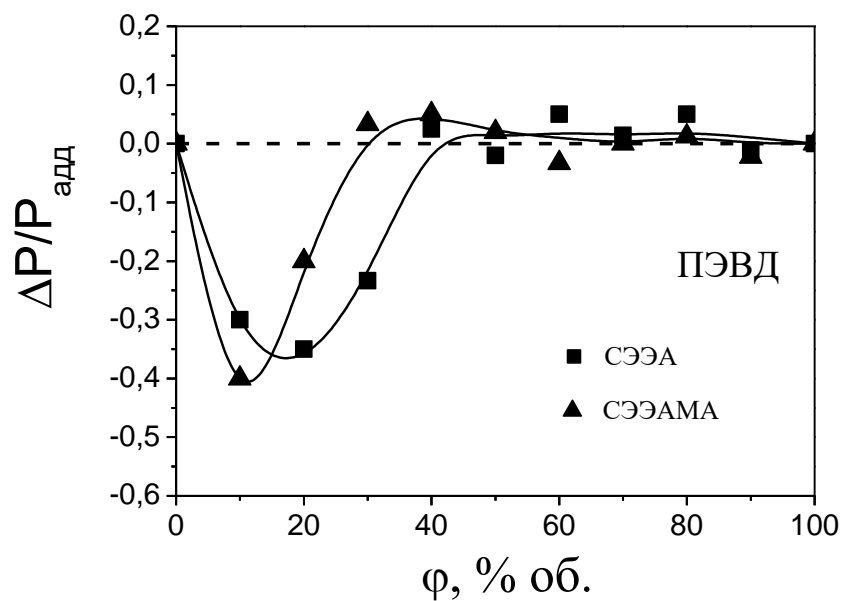
Коллоидную структуру смесей полимеров, концентрационные интервалы непрерывности фаз отдельных компонентов, область инверсии фаз в работах [109, 132-135] предложено оценивать методом селективной растворимости. Для этого используется растворитель, в котором растворяется только один компонент. По отклонению интегральной растворимости от линии аддитивности, можно определить каком концентрационном диапазоне растворимый компонент будет являться дисперсионной средой.

В качестве примеров на рисунках 3.53-3.56 приведены результаты исследований смесей на основе ПЭВД и СЭВА7. Как видно из данных, представленных на рисунках, в смесях на основе полиэтилена и

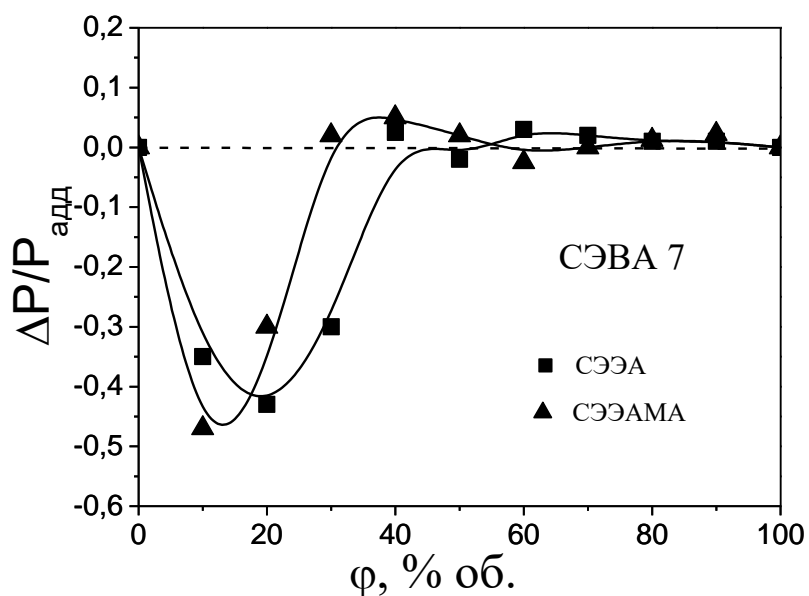
этиленвинилацетатного сополимера с двойными акрилатными сополимерами (СЭЭА и СЭБА), растворимые в хлороформе сополимеры этил- и бутилакрилата образуют дисперсионную среду в области концентраций более 40-50 % об. При этом для тройных сополимеров этилен/алкилакрилат/малеиновый ангидрид, содержащих в своем составе меньшее количество полярных групп, чем двойные сополимеры, область инверсии фаз несколько смещена в область меньших концентраций (30-40 % об.). Концентрационные зависимости отклонения интегральной растворимости от аддитивных значений для смесей на основе СЭВА14 и СЭВА22 практически полностью совпадают с таковыми для ПЭВД и СЭВА7.



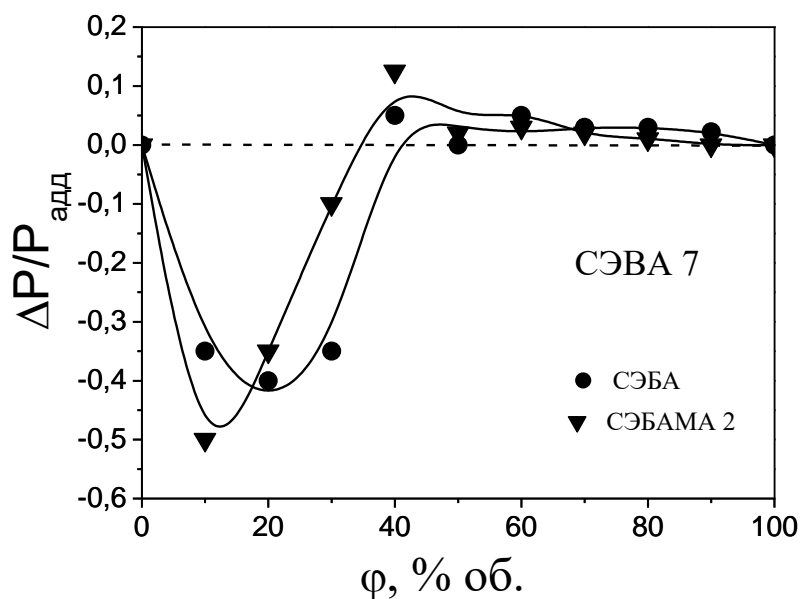
**Рисунок 3.53** – Отклонение интегральной растворимости смесей ПЭВД с двойным и тройным этилен-бутилакрилатным сополимером от аддитивных значений. Пунктиром обозначены аддитивные значения



**Рисунок 3.54** – Отклонение интегральной растворимости смесей ПЭВД с двойным и тройным этилен-этилакрилатным сополимером от аддитивных значений. Пунктиром обозначены аддитивные значения



**Рисунок 3.55** – Отклонение интегральной растворимости смесей СЭВА 7 с двойным и тройным этилен-этилакрилатным сополимером от аддитивных значений. Пунктиром обозначены аддитивные значения



**Рисунок 3.56** – Отклонение интегральной растворимости смесей СЭВА 7 с двойным и тройным этилен-бутилакрилатным сополимером от аддитивных значений. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Поскольку исследованные смеси представляют собой типичную двухкомпонентную систему с инверсией фаз, то свойства композиции, в том числе адгезионные, определяются характеристиками полимера, который образует дисперсионную среду.

Таким образом, исследования влияния состава на надмолекулярную и коллоидную структуру бинарных смесей этиленвинилацетатных сополимеров с тройными сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида позволяют заключить, что бимодальность экстремальной концентрационной зависимости адгезионной прочности к стали для всех исследованных пар сополимеров обуславливают особенности структуры полимерной смеси. Максимумы адгезионной прочности находятся в областях непрерывности одного из сополимеров смеси. За счет высокой взаимной растворимости компонентов, непрерывная фаза (дисперсионная среда) представляет собой раствор одного полимера в другом, то есть он содержит функциональные группы двух полярных сополимеров. В области инверсии фаз, когда оба полимера образуют непрерывные фазы, часть межмолекулярных

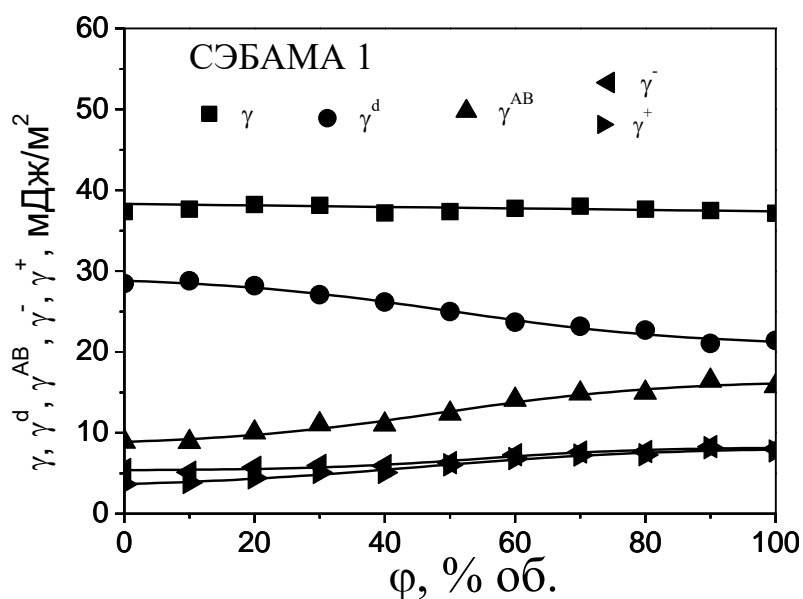
взаимодействий расходуется на обеспечение межфазной адгезии, что снижает адгезионную прочность на границе полимер-субстрат. Увеличение плотности аморфной фазы, обусловленное увеличением межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси, приводит к возрастанию интенсивности межфазного взаимодействия на границе адгезив – металл, что оказывает благоприятное воздействие на прочность адгезионного соединения. Введение талька, работающего по механизму ДСС, изменяет бимодальный характер кривых на унимодальный.

### **3.4 Поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики смесей этиленовых сополимеров**

Смеси полимеров являются сложными многокомпонентными многофазными системами, обладающими достаточно протяженной межфазной границей, свойства которой, в частности межфазная адгезия, не могут не влиять на характеристики материала в целом. При этом ведущую роль в обеспечении высокой адгезии на границе раздела фаз играют кислотно-основные взаимодействия между различными фазами системы [136-140]. Помимо этого, кислотно-основные взаимодействия между полимерами и неорганическими субстратами играют заметную роль в обеспечении адгезии между наполнителями и полимерами в композиционных материалах, а также высоких эксплуатационных показателей полимерных материалов, предназначенных для антикоррозионной защиты металла [141-144]. Следует отметить, что желательным является как можно более существенное различие в величинах параметров кислотности контактирующих поверхностей, оптимальным является контакт поверхности, обладающей электроноакцепторными (кислотными) свойствами, с электронодонорной (основной) поверхностью.

Исследование энергетических характеристик поверхности смесей полиолефинов с тройными этилен-акрилатными сополимерами показало, что для смесей с различными СЭВА, отличающимися содержанием

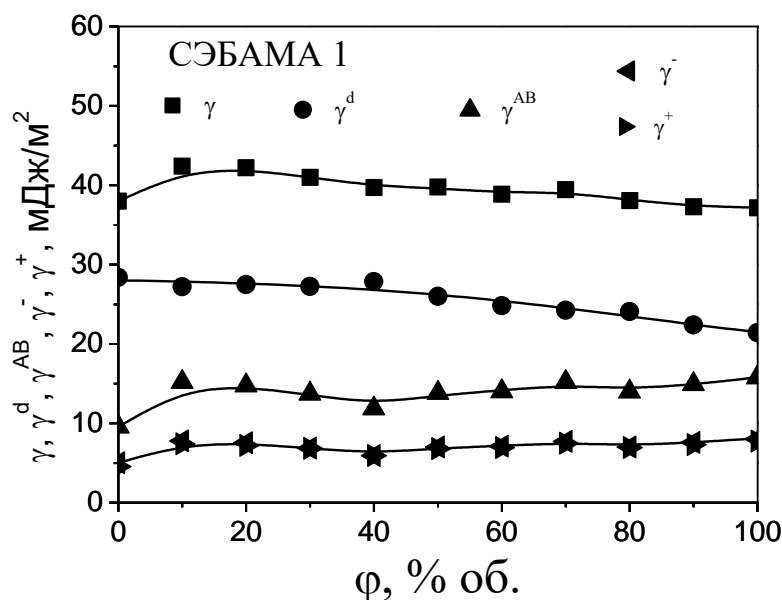
сложноэфирных групп, отсутствуют изменения свободной поверхностной энергии ( $\gamma$ ) при незначительном снижении ее дисперсионной ( $\gamma^d$ ) и росте полярной ( $\gamma^{AB}$ ) составляющих, а также увеличении электроноакцепторной и электронодонорной ( $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ ) компонент, что связано с увеличением количества функциональных групп в композиции. На рисунке 3.57 в качестве примера приведены концентрационные зависимости СПЭ и ее слагаемых для смесей СЭВА14 с СЭБАМА1. Для остальных смесей на основе сэвиленов зависимости аналогичны.



**Рисунок 3.57** - Влияние концентрации СЭБАМА 1 на поверхностно-энергетические характеристики смесей с СЭВА 14

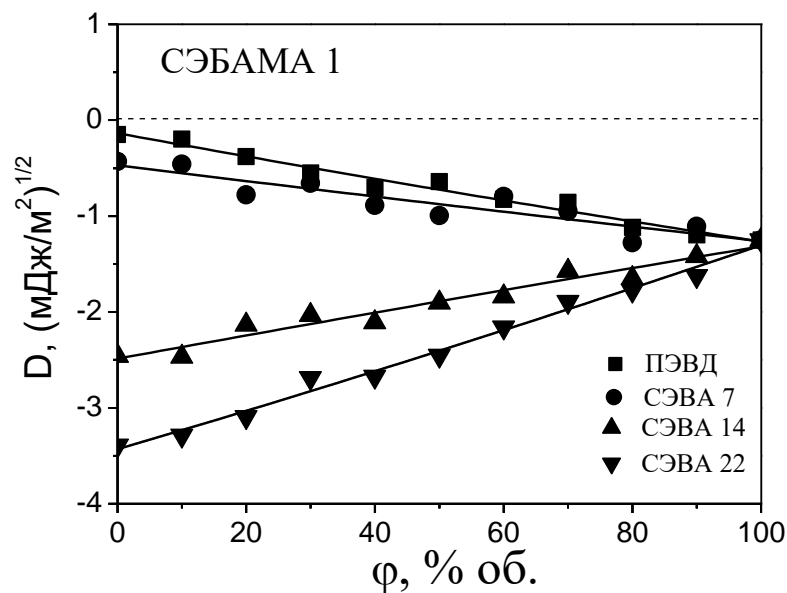
В связи с тем, что полиэтилен высокого давления не содержит в своем составе полярных функциональных групп, характер концентрационных зависимостей поверхностно-энергетических характеристик отличается от таковых для смесей с СЭВА (рис. 3.58). Так, введение полярного полимера приводит к увеличению полярной составляющей и, соответственно, СПЭ в целом. Однако с увеличением концентрации полярного этилен-акрилатного сополимера за счет снижения дисперсионной компоненты, наблюдается незначительное снижение СПЭ. При этом для кислотной и основной

компонент концентрационные зависимости практически совпадают. Наблюдаемые явления полностью согласуются с данными, приведенным в работе [145] для полиэтиленов, модифицированных различными по своей природе полярными добавками.

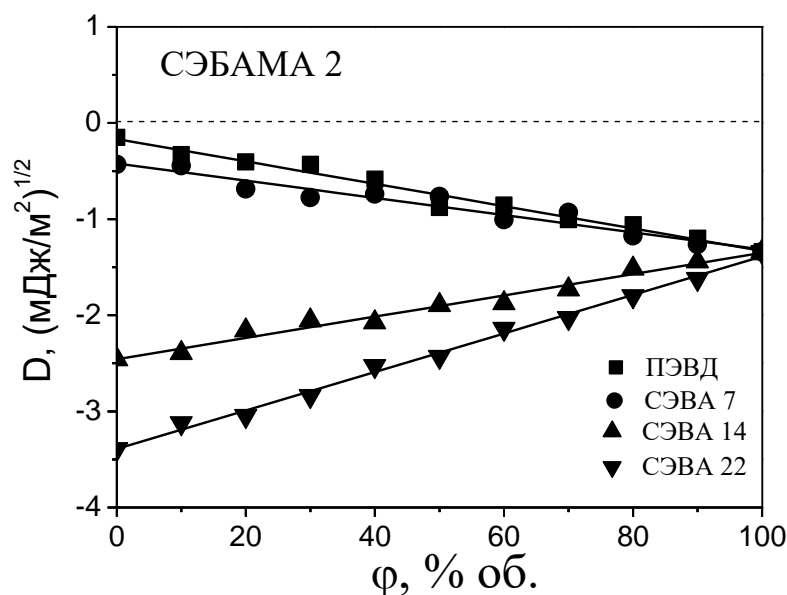


**Рисунок 3.58** - Влияние концентрации СЭБАМА 1 на поверхностно-энергетические характеристики смесей с ПЭВД

Для разработки адгезионных композиций, предназначенных для антикоррозионной защиты, бóльший интерес представляет информация о влиянии состава композиций на параметр кислотности поверхности полимеров. Это связано с тем, что ранее в работах [142-150] был показано, что для обеспечения высокой прочности адгезионного контакта необходимо, чтобы одна поверхность проявляла электронодонорные (основные), а вторая электроноакцепторные (кислотные) свойства. Поскольку поверхность свежечищенной от загрязнений стали Ст3, имеет параметр кислотности  $D=+1,7$   $(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$ , т.е. ее поверхность, согласно Льюису, проявляет электроноакцепторные свойства, следовательно наилучшей адгезией к ней будут обладать композиции с отрицательными значениями  $D$ .



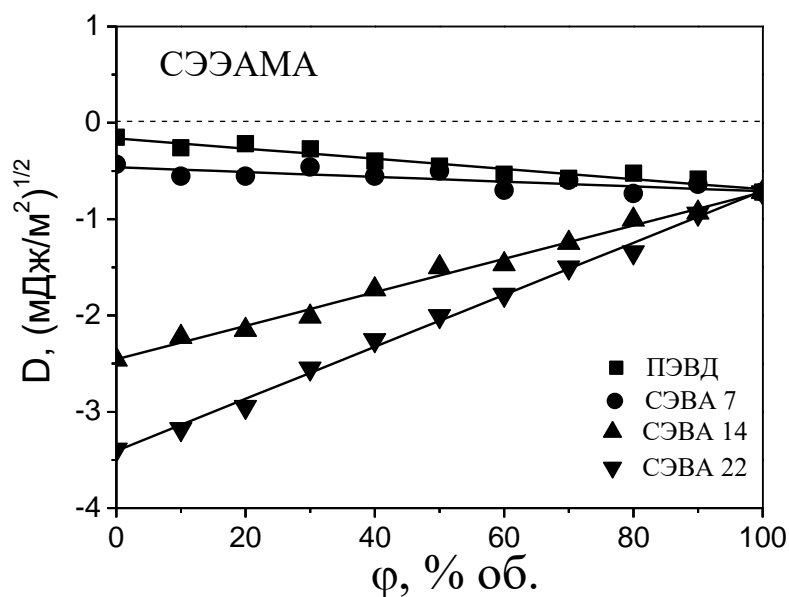
**Рисунок 3.59**– Параметр кислотности поверхности смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – уровень нейтрали



**Рисунок 3.60** – Параметр кислотности поверхности смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – уровень нейтрали

Анализ полученных концентрационных зависимостей (рис. 3.59-3.61) параметра кислотности показал, что для всех полученных смесей сохраняется основной характер поверхности материала, что позволит их использовать в качестве адгезива для стали. При этом зависимости подчиняются закону

аддитивности. Следует отметить, в тройных этилен-акрилатных сополимерах содержатся нейтральные этиленовые звенья, электродонорные звенья алкилакрилата и звенья малеинового ангидрида, также проявляющие основные свойства. Однако, при термоокислительном воздействии в процессе смешения или переработки полимера цикл малеинового ангидрида может раскрываться с образованием бифункциональных звеньев кислоты, являющихся донорами протона (акцепторами электронов).



**Рисунок 3.61** – Параметр кислотности поверхности смесей полиолефинов с тройным этилен-этилакрилатным сополимером. Пунктир – уровень нейтралит

Таким образом, исследование поверхностных энергетических характеристик исследуемых композиций этиленовых сополимеров показало, что на характер концентрационных зависимостей свободной поверхностной энергии и ее составляющих, а также параметра кислотности влияет только содержание компонентов в смеси. При этом во всем концентрационном интервале поверхность полученных композиций обладает основным характером, что важно для разработки адгезионных покрытий для стали. Между тем, следует заметить, что полученные данные по параметру кислотности не симбатны экстремальным концентрационным зависимостям прочности адгезионного соединения, в отличие от данных, касающихся

фазовой структуры изучаемых бинарных смесей. Можно предположить, что в условиях когезионного разрушения при адгезионных испытаниях фазовая структура граничащих с металлом полимерных слоев может играть решающую роль.

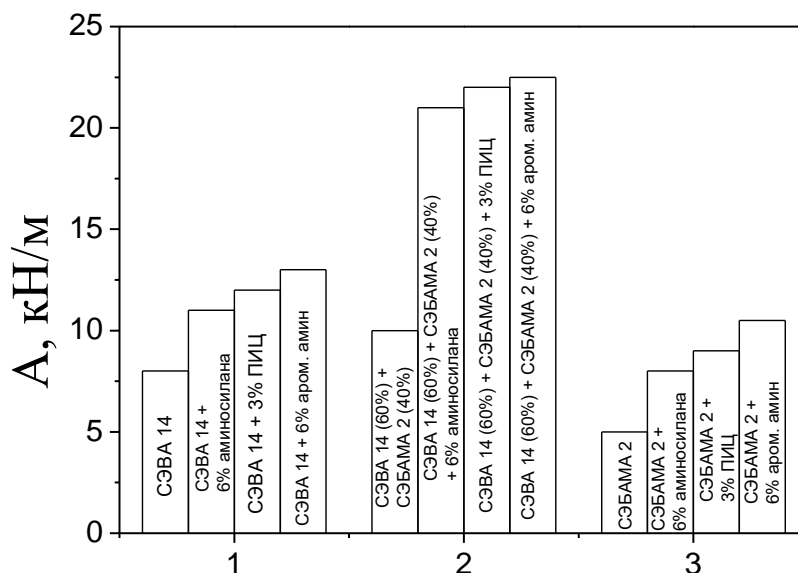
### **3.6 Разработка адгезионных композиций на основе этиленвинилацетатных сополимеров и тройных сополимеров этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида**

В практике антикоррозионной защиты трубопроводов предъявляют достаточно жесткие требования к большому числу эксплуатационных характеристик полимерных покрытий. Достигнуть которые часто не представляется возможным без использования различных модифицирующих агентов, которые, в частности могут вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами полимерной смеси. Особенно важным для адгезионных композиций является способность к сохранению адгезионных характеристик в условиях повышенных температур или в течении длительного времени эксплуатации.

С этой точки зрения наиболее привлекательными модификаторами являются полиизоцианаты (ПИЦ), ароматические полиамины и аminosиланы, которые способны вступать в химические реакции либо с этиленвинилацетатными сополимером, либо с тройным этиленакрилатным, в составе которого имеются очень реакционноспособные группы малеинового ангидрида [108, 151-153]. При этом необходимо учитывать, что как показано в работе [108] полиизоцианаты в количестве более 6% мас. после хранения композиции в течении 12 недель снижают показатель текучести расплава практически до нуля, что является неприемлимым.

Ориентируясь на результаты исследований адгезионных характеристик бинарных смесей полярных этиленовых сополимеров и патентную литературу в качестве модификаторов были выбраны: высокомолекулярный ароматический амин (марка Ацетонанил Р),  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан

(марка АГМ-9) и полиизоцианат (марка Voronate M229, производство DOW EUROPE GMBH). Были проведены исследование влияния выбранных модификаторов на адгезионную прочность к стали наполненных 10% мас. талька индивидуальных полимеров и их наполненных смесей, обладающих



**Рисунок 3.62** – Результаты испытаний адгезионной прочности к стали Ст3 наполненных 10 % мас. талька: 1- СЭВА-14, 2 - смесь СЭВА14 (60% мас.) и СЭБА 2 (40% мас.), 3 – СЭБАМА 2 .

Таблица 3.2 – Состав адгезионных композиций

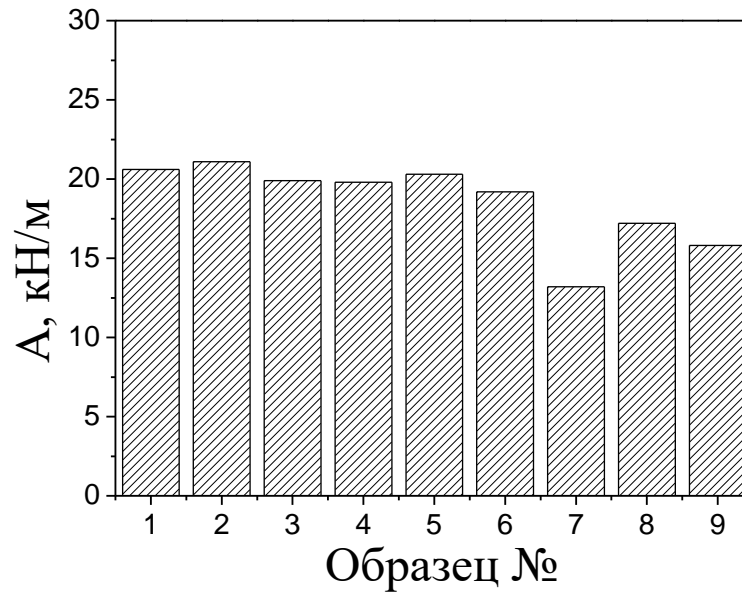
Компонент	Содержание компонента, % мас.					
	Композиция №					
	1	2	3	4	5	6
СЭВА7	61	62				
СЭВА14			56	52	41	
СЭВА22						57
СЭБАМА1		21		34		
СЭБАМА2	26				45	
СЭЭАМА			28			28
Тальк	10	10	10	10	10	10
Ароматический амин		7		4		5
Аминосилан			6		4	
ПИЦ	3					

максимальной адгезией к стали. В качестве примера на рисунке 3.62 приведены данные для СЭВА14, СЭБАМА 2 и их оптимальной смеси. По

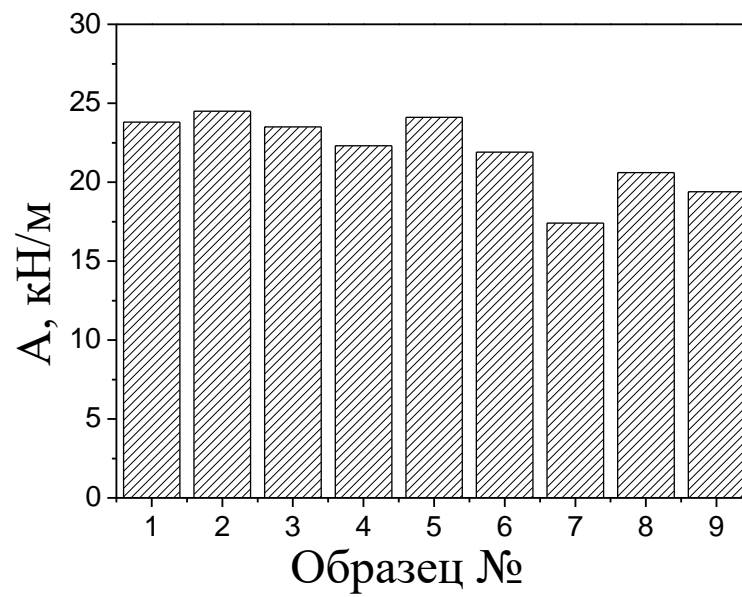
результатам проведенных испытаний были наработаны композиции на основе смесей полярных сополимеров, рецептуры которых приведены в таблице 3.2.

Для дальнейших испытаний изготовлены двухслойные системы с верхним слоем из полиэтилена низкого давления и адгезионным слоем из наработанных композиций. В качестве объектов сравнения были использованы термоусаживаемые манжеты «Rauchem» (TE Conectivity (Rauchem), ФРГ), «Донрад МСТ ЭП» (ООО «Донрад», РФ, ТУ 2293-003-44641622-2016) и «Новорад СТ-60» (ООО «Комплексные системы изоляции», РФ, ТУ 2293-018-72131966-2017). Для всех материалов были определены адгезионная прочность к стали и эпоксидной грунтовке при температуре 20°C, адгезионная прочность к стали и эпоксидной грунтовке после выдержки в воде в течении 1000ч при температуре 20 °С, для систем с эпоксидной грунтовкой - стойкость к катодному отслаиванию при 20° С в 3%-ном растворе NaCl в течении 30 суток. Образцам «Rauchem», «Донрад МСТ ЭП» и «Новорад СТ-60» были присвоены номера № 7, №8 и №9 соответственно. Образцы изделий наработывали и испытывали ООО «Комплексные системы изоляции» (г.Новокуйбышевск).

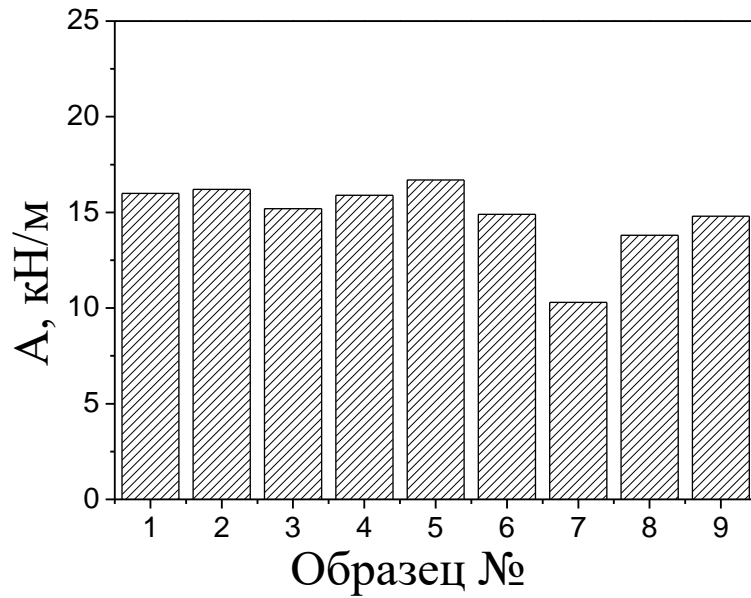
Результаты испытаний представлены на рисунках 3.63-3.67 и в таблице 3.3. Установлено, что полученные образцы манжет с клеевым слоем из разработанных композиции по своим адгезионным показателям превышают манжеты «Rauchem» на 43-62%, манжеты «Донрад МСТ ЭП» на 11-22%, а манжеты «Новорад СТ-60» на 10-25%.



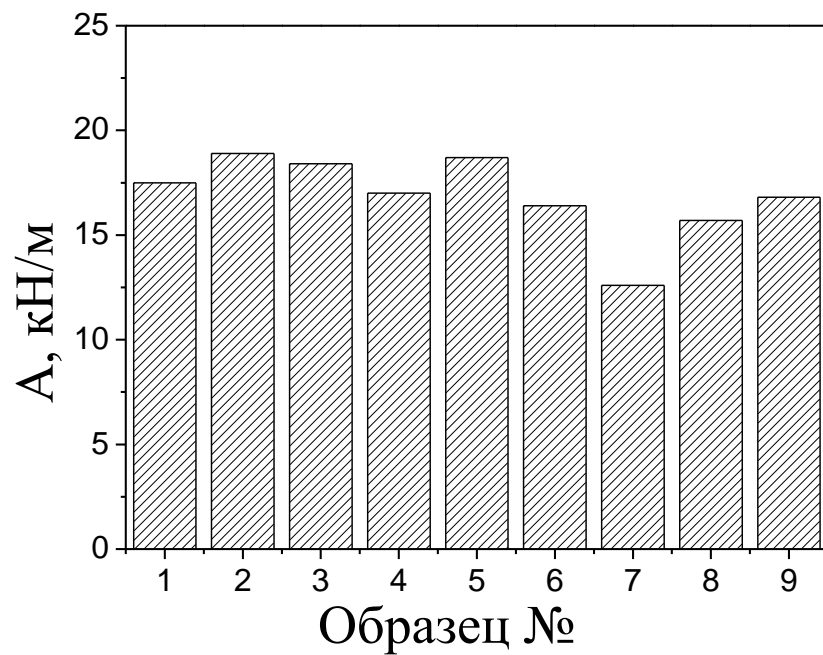
**Рисунок 3.63** – Результаты испытаний адгезионной прочности к стали Ст3.



**Рисунок 3.64** – Результаты испытаний адгезионной прочности к эпоксидной грунтовке.



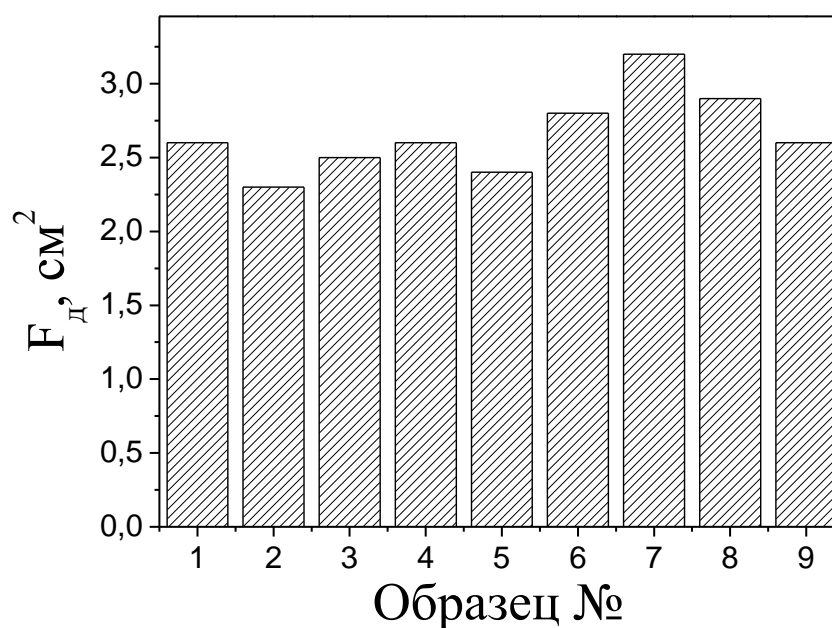
**Рисунок 3.65** – Результаты испытаний адгезионной прочности к стали Ст3 после выдержки в воде в течении 1000ч при температуре 20 °С



**Рисунок 3.66** – Результаты испытаний адгезионной прочности к эпоксидной грунтовке после выдержки в воде в течении 1000ч при температуре 20 °С

**Таблица 3.3** – Результаты сравнительных адгезионных испытаний композиций

Показатель	Композиция №								
	1	2	3	4	5	6	7 Raychem	8 Донрад МСТ ЭП	9 Новорад СТ-60
Адгезионная прочность к стали при температуре 20 °С, кН/м	20,6	21,1	19,9	19,8	20,3	19,2	13,2	17,2	15,8
Адгезионная прочность к эпоксидной грунтовке при температуре 20 °С, кН/м	23,8	24,5	23,5	22,3	24,1	21,9	17,4	20,6	19,4
Адгезионная прочность к стали после выдержки в воде в течении 1000ч при температуре 20 °С, кН/м	16,0	16,2	15,2	15,9	16,7	14,9	10,3	13,8	14,8
Адгезионная прочность к эпоксидной грунтовке после выдержки в воде в течении 1000ч при температуре 20 °С, кН/м	17,5	18,9	18,4	17,0	18,7	16,4	12,6	15,7	16,8
Катодное отслаивание при 20° С в 3%-ном растворе NaCl в течении 30 суток, см <sup>2</sup>	2,6	2,3	2,5	2,6	2,4	2,8	3,2	2,9	2,6



**Рисунок 3.67** – Результаты испытаний стойкости к катодному отслаиванию

Таким образом, по результатам исследований были получены композиции для клеевого слоя термоусаживаемых манжет, не уступающие по своим характеристикам промышленно выпускаемым и используемым в настоящее время. На основе полученных данных разработаны адгезионные композиции, защищенные 2 патентами РФ на изобретение. На предприятии «Комплексные системы изоляции» (г. Новокуйбышевск) успешно проведены испытания опытных партий разработанных материалов, по результатам которых они рекомендованы к использованию в качестве изоляции линейной части и сварных стыковых соединений стальных трубопроводов общего назначения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследовательской работы можно заключить:

1. Установлен экстремальный бимодальный характер концентрационных зависимостей адгезионной прочности композиций со сталью для бинарных смеси статистических тройных сополимеров этилен-акрилат-малеиновый ангидрид с сополимерами этилена и винилацетата. Прочность адгезионного соединения возрастает в 1,3 - 4,8 раза по сравнению с аддитивными значениями. При введении наполнителя (талька) наблюдается переход от бимодальных зависимостей к унимодальным и смещение максимума адгезионной прочности в область средних соотношений компонентов бинарных смесей.
2. Методами лазерной интерферометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что и все исследованные полярные бинарные системы являются совместимыми, характеризующимися кристаллическим равновесием. При этом наблюдается некоторое снижение степени кристалличности смесей на 3-5%, и увеличение интегральной плотности за счет роста плотности аморфной фазы.
3. Исследование коллоидной структуры смесей методом селективной растворимости показало, что все исследованные системы являются классическими бинарными системами с инверсией фаз в области концентраций 30-40% об.
4. Концентрационные зависимости деформационно-прочностных свойств имеют вид, характерный для бинарных полимерных смесей, компоненты которых имеют небольшие отличия в химической структуре и совместимы в широком диапазоне составов: зависимости аддитивны или близки к таковым.

5. Осуществлена практическая реализация результатов работы. На основе полученных данных разработаны адгезионные композиции, защищенные 2 патентами РФ на изобретение. На предприятии «Комплексные системы изоляции» (г. Новокуйбышевск) успешно проведены испытания опытных партий разработанных материалов, по результатам которых они рекомендованы к использованию в качестве изоляции линейной части и сварных стыковых соединений стальных трубопроводов общего назначения.

**Перспективы развития работы** заключаются в дальнейшем изучении влияния более широкого спектра модификаторов и наполнителей на свойства полимерных адгезионных материалов для расширения возможностей их применения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Защита подземных сооружений от коррозии. Справочник. - М.: Химия, 1987.
2. Бекбаулиева А. А. Современное состояние защиты трубопроводов от коррозии полимерными покрытиями // Yessenov science journal. – 2024. – Т. 49, № 4. – С. 146-152.
3. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: справочник / И. В. Стрижевский, А. Д. Белоголовский, В. И. Дмитриев и др. – Москва: Стройиздат, 1990. – 303 с.
4. Чеков И.Г., Шепилов А.И. Эффективное производство: трубы с заводской изоляцией // Строительство трубопроводов. 1984. № 4. С. 34-35.
5. Varley R. J., Leong K. H. Polymer coatings for oilfield pipelines //Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. – p. 385-428.
6. Пат. №2002110431 РФ, МПК F16L59/00, F16L59/02, F16L58/00. Труба с многофункциональным слоистым покрытием, состав композиции для данного покрытия и способ изготовления покрытия на поверхности трубы / Зарицкий С. П., Гудович А. П., Якубович В. А. и др. – № 2002110431/07; заявл.22.04.2002; опубл. 20.11.2003.
7. Пат. №2178424 РФ, МПК C08G59/17, C08L63/10, C08K13/00. Способ получения модифицированных полимерных материалов с регулируемой хрупкостью на основе эпоксидных смол / Королев Г. В., Березин М. П., Грачев В. П. и др. – № 2178424/07; заявл. 29.10.1999; опубл. 20.01.2002.
8. Пат. №2178431 РФ, МПК C08L63/00, C08K13/02, C09D5/08. Антикоррозионная полимерная композиция / Козлов А. И., Акимова Л. И., Ефимов Ю. Т. и др. – № 2178431/07; заявл. 11.11.1999; опубл. 20.01.2002.
9. Пат. №2130149 РФ, МПК F16L58/10. Способ нанесения полимерного защитного покрытия на изолируемые поверхности сварных стыков

- стальных трубопроводов с заводским полимерным покрытием в полевых условиях / Трещев М. С., Вебер К. Е., Поваров О. В. – № 2130149/06; заявл. 17.04.1998; опубл. 10.05.1999.
10. Пат. №2124439 РФ, МПК В32В27/18, В32В27/32, В32В31/28, С08J5/18, С08J7/18. Способ получения многослойного термоусаживающегося адгезионного материала на основе полиолефинов «Донрад-экстра» / Рожков И. А., Перепелкин В. П. – № 2124439/06; заявл. 29.12.1997; опубл. 10.01.1999.
  11. Пат. №2297572 РФ, МПК F16L58/10. Способ противокоррозионной изоляции сварных стыков и мест ремонта трубопровода / Рожков И. А. – № 2005126299/06; заявл. 18.08.2005; опубл. 20.04.2007.
  12. Пат. №2313720 РФ, МПК F16L58/00. Способ нанесения полимерного покрытия на стальные трубопроводы / ООО "Уралтрансгаз", ЗАО "ТЕРМА". – № 2005140458/06; заявл. 23.12.2005; опубл. 27.12.2007.
  13. Пат. №2325585 РФ, МПК F16L58/12. Способ нанесения изоляционного покрытия на трубопровод / ОАО "Газпром", ЗАО "Делан". – № 2007106557/06; заявл. 21.02.2007; опубл. 27.05.2008.
  14. Пат. №2340830 РФ, МПК F16L58/04. Способ антикоррозионной защиты трубопровода / ООО "Газпром трансгаз Екатеринбург". – № 2007118351/06; заявл. 16.05.2007; опубл. 10.12.2008.
  15. Пат. №2378561 РФ, МПК F16L58/00. Праймер для нанесения изоляционного покрытия на поверхность стальных труб / Расстригин И. И. – № 2008125107/06; заявл. 23.06.2008; опубл. 10.01.2010.
  16. Пат. №2481367 РФ, МПК С09D175/04, F16L58/02. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие / Велиюлин Э. И., Разгуляев С. В. – № 2012126174/05; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.05.2013.
  17. Пат. №5300336 США, МПК В05D7/58, В05D1/12. High performance composite coating / Wong Dennis, Holub Jiri, Mordarski Joseph G.; заявитель и патентообладатель Shaw Industries Ltd. – № 07/959970; заявл. 13.10.1992; опубл. 05.04.1994.

18. Пат. №102107176В КНР, МПК В05D1/38. Способ нанесения трёхслойного полиэтиленового покрытия на наружную поверхность стальной трубы / Ляо Юйпин, Му До, Лю И и др; патентообладатель: Чайна Нэшнл Петролеум Корпорейшн. – № CN201010270493.2; заявл. 02.09.2010; опубл. 28.08.2013.
19. Пат. №2018094519A1 МП. Method for producing an insulating layer on a steel pipeline / S. A. Khudyakov, A. M. Shilov, D. D. Ryabov. – № PCT/RU2017/000809; заявл. 15.11.2017; опубл. 31.05.2018.
20. Мусави А. Н. Достижения в покрытии полевых швов для подземных трубопроводов // CORROSION 2000: материалы конференции. – Хьюстон: Ассоциация по защите материалов и характеристикам, 2000. – С. 1-16.
21. ScarGuard: fiber-reinforced composite mechanical protection system // Canusa-CPS: – URL: <https://canusacps.com/products/scarguard/> (дата обращения: 21.02.2026).
22. Стоянов О. В., Старостина И.А, Темникова Н.Е и др. Адгезионные материалы на основе сополимеров этилена // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых. – 2020. – С. 229-230.
23. Ломакин А. Т., Соколов Б. Ф., Абраменков В. Н. Оптимизация адгезионной прочности полиэтиленовых покрытий // Гидротехника и мелиорация. – 1987. – № 4. – С. 25-26.
24. Экспресс-информация / ВНИИОЭНТ. – Сер. Нефтепромысловое строительство, коррозия и защита окружающей среды. – Москва: ВНИИОЭНТ, 1985. – Вып. 8. – С. 3-6.
25. Horher R. W. Extruded plastics: polyethylene and polypropylene // V. V. University Engineering Experiment Station Bulletin – 1973. – № 110. – P. 107-111.

26. Волков А. М., Рыжикова И. Г., Днепровский С. Н., Агафонова А. И., Старыгин А. В. Термосветостабилизированные хладоводостойкие композиции полиолефинов, адгезионно-активные к полярным субстратам в однослойном варианте нанесения // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 26-27.
27. Противокоррозионная изоляция труб в заводских условиях за рубежом. – Сер. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. – Москва: ВНИИОЭНГ, 1988. – 53 с.
28. Пат. №2531191 РФ, МПК C09D175/00. Полимочевинуретановая напыляемая мастика для получения толстослойного антикоррозионного покрытия / ОАО "Кронос СПб". – № 2013120442/05; заявл. 30.04.2013; опубл. 20.10.2014.
29. Пат. № 2459841 РФ, МПК C08J5/18, C08L3/06, C08J3/28, C08K5/00. Лента-обертка / Рожков И. А.; заявитель и патентообладатель Рожков И. А. – № 2010145746/05; заявл. 11.11.2010; опубл. 27.08.2012.
30. Пат. № 2292513 РФ, МПК F16L58/10. Система многослойного полимерного антикоррозионного покрытия усиленного типа / Коваль В. Н.; заявитель и патентообладатель Коваль В. Н. – № 2005128143/06; заявл. 11.11.2010; опубл. 27.01.2007.
31. Пат. № 2513861 РФ, МПК F16L21/00, F16L47/06, F16L59/20. Термоусаживаемая муфта / Страхов Д. Е., Строганов В. Ф., Каюмов Р. А.; заявитель и патентообладатель (указывается, если известен). – № 2012147164/06; заявл. 06.11.2012; опубл. 20.04.2014.
32. Новый продукт для модификации полимеров фирмы DuPont // – 17.02.2005. URL: [https://www.ruscable.ru/news/2005/02/17/novyj\\_produkht/](https://www.ruscable.ru/news/2005/02/17/novyj_produkht/) (дата обращения: 21.02.2026).
33. Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion // Progress in Polymer Science. – 1999. – Vol. 24, No. 1. – P. 81-142.
34. Пат. №1531976 Великобритания, МПК C08G81/028. Thermoplastic graft copolymers / E. I. Du Pont de Nemours & Co.; заявитель и

- патентообладатель E. I. Du Pont de Nemours & Co. – № 46738/75; заявл. 12.11.1975; опубл. 15.11.1978.
35. Пат. №5618881 США, МПК C08L23/04. Compatibilizer composition/ DuPont Canada Inc.; заявитель и патентообладатель DuPont Canada Inc. – № 08/370,061; заявл. 09.01.1995; опубл. 08.04.1997.
36. Пат. №2477299 РФ, МПК C09J151/06 (2006.01). Клеевая полимерная композиция / БАЗЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE). – № 2010138562/05; заявл. 18.02.2009; опубл. 10.03.2013.
37. Егоренков Н. И., Рудинский И. К., Лин Д. Г. Влияние температуры испытаний на адгезию к алюминию полиэтиленовых покрытий, окисленных в расплавленном состоянии // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47, № 1. – С. 150-152.
38. Егоренков Н. И., Родченко Д. А., Цыганок В. Н. Влияние поверхности металла на сферолитную структуру полимера // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 115-117.
39. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Контактное окисление и адгезия к стали полиэтиленовых покрытий // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1982. – Т. 24, № 12. – С. 2475-2481.
40. Егоренков Н. И., Кузавков Л. И., Докторова В. А. Термическое окисление и адгезия к стали стабилизированных полиэтиленовых покрытий // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1986. – Т. 28, № 7. – С.1525-1530.
41. Пат. №4668571А США, МПК B32B27/08. Coextrusion tie layer and process for producing such tie layer. – № 06/859,176; заявл. 02.05.1986; опубл. 26.05.1987.
42. Пат. №8455576В2 США, МПК H01B7/102, H01B3/302. Halogen free, flame retardant compositions for wire and cable applications / Union Carbide Chemicals & Plastics Technology LLC; заявитель и патентообладатель

- Union Carbide Chemicals & Plastics Technology LLC. – № 13/513,893; заявл. 17.12.2009; опубл. 04.06.2013.
43. Пат. №2484364С Канада, МПК В32В27/08, В32В27/10. Barrier laminate structure for packaging beverages / Charles R. Knes, Mark D. Driscoll; заявитель и патентообладатель Graphic Packaging International Inc. – № СА 2,484,364; заявл. 23.05.2003; опубл. 18.10.2011.
44. Пат. №2784863 РФ, МПК В32В27/08, В29С48/21, С08L27/08, В65D37/00, В65D65/40. Способ получения многослойной композитной пленки, многослойная композитная пленка и ее применение. – № 2022107467; заявл. 21.03.2022; опубл. 29.11.2022.
45. Nasri Y., Benaniba M. T., Bouquey M. Elaboration and characterization of polymers used in flexible multilayer food packaging // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 53. – P. 91-95.
46. Пат. заявка №20140017432А1 США, МПК F16L11/12, В32В27/34. Multilayer structures comprising a barrier layer and their use to convey fluids / Doshi Shailesh Ratilal; заявитель E. I. Du Pont de Nemours and Company. – № 14/025,863; заявл. 13.09.2013; опубл. 16.01.2014.
47. Пат. заявка №2015/0087760 А1 США, МПК С09J123/20. Hot melt adhesive with functionalized metallocene catalyzed polyolefins / Kanderski M. D., Vitrano M. D.; заявитель Bostik, Inc. – № 14/025,863; заявл. 13.09.2013; опубл. 26.03.2015.
48. Пат. заявка №20180037779А1 США, МПК С09J123/14, С08L23/22. Hotmelt adhesive with enhanced UV stability and use for producing a multilayer polymeric sheet / Sika Technology AG. – № 15/555,059; заявл. 04.03.2016; опубл. 08.02.2018.
49. Пат. заявка №2004116602А1 США, МПК С09J123/06. Dual-functionalized adhesive compositions / Botros Maged G.; заявитель Equistar Chemicals LP. – № 10/321,232; заявл. 16.12.2002; опубл. 17.06.2004.

50. Пат. №10413939B2 США, МПК C09J123/14, B32B27/32. Adhesive compositions and multilayered structures comprising functionalized polypropylene. – № 15/246,597; заявл. 24.08.2016; опубл. 17.09.2019.
51. Development of ADMER™ IP, a New Series of Adhesive Polyolefin // Mitsui Chemicals India: – 22.05.2017. – URL: <https://in.mitsuichemicals.com/mci/mci-news/2017/170522/index.htm> (дата обращения: 21.02.2026).
52. ADMER™ // Mitsui Chemicals America: – URL: <https://us.mitsuichemicals.com/service/product/admer/index.htm> (дата обращения: 21.02.2026).
53. Wagner Jr. J. R. // Multilayer Flexible Packaging / ed. by J. R. Wagner Jr. – 2nd ed. – Oxford: William Andrew, 2016. – P. 17-34.
54. Jäger K. M., Dammert R. C., Sultan B. Å. Thermal degradation studies of different polar polyethylene copolymers // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 84, No. 7. – P. 1465-1473.
55. Somrang N., Nithitanakul M., Grady B. P., Supaphol P. Non-isothermal melt crystallization kinetics for ethylene–acrylic acid copolymers and ethylene–methyl acrylate–acrylic acid terpolymers // European Polymer Journal. – 2004. – Vol. 40, No. 4. – P. 829-838.
56. Moyano M. A., París R., Martín-Martínez J. M. Changes in compatibility, tack and viscoelastic properties of ethylene n-butyl acrylate (EBA) copolymer–pentaerythritol rosin ester blend by adding microcrystalline wax, Fischer–Tropsch wax and mixture of waxes // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – Vol. 65. – P. 47-53.
57. Thompson I., Saithala J. R. Review of Pipe Line Coating Systems from an Operators Perspective // CORROSION 2013: proceedings of the conference, Orlando, Florida, March 17–21, 2013. : NACE International, 2013. – Paper No. C2013-02169. – P. 1-28.

58. Croll S. G. Stress and embrittlement in organic coatings during general weathering exposure: A review // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 172. – P. 107085.
59. Sauvant-Moynot V., Grenier J., Kittel J. Nouvelle stratégie de sélection des primaires d'adhésion pour revêtements tricouches // 4èmes Journées d'Aix sur la protection cathodique et revêtements associés : Aix-en-Provence, 19–22 juin 2006: CEFRACOR, 2006.
60. Sauvant-Moynot V., Duval S., Kittel J., Lefebvre X. Contribution to a better FBE selection for 3 layer polyolefin coatings // 16th International Conference on Pipeline Protection : Paphos, Cyprus, 2–4 November 2005. – Cranfield : BHR Group Limited, 2005. – ISBN 185598072X.
61. Jain M., Thakor P. Pipeline Coating Failures and Preventions // *Proceedings of the ASME 2019 India Oil and Gas Pipeline Conference (IOGPC 2019)*, New Delhi, India, April 26–27, 2019. – New York: ASME, 2019. – Paper No. IOGPC2019-4539. – P. V001T02A001-1–V001T02A001-6. – ISBN 9780791858530.
62. Pauchard L., Giorgiutti-Dauphiné F. Craquelures and pictorial matter // *Journal of Cultural Heritage*. – 2020. – Vol. 46. – P. 361-373.
63. Kittel J., Ropital F., Grosjean F., Sutter E. M. M., Tribollet B. Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H<sub>2</sub>S. Part 1: Characterisation of H<sub>2</sub>S reduction on a 316L rotating disc electrode // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 66. – P. 324-329.
64. Roche A. A., Bouchet J., Bentadjine S. Formation of epoxy-diamine/metal interphases // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2002. – Vol. 22, No. 6. – P. 431-441.
65. Kotousov A., Lew Y. T. Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates of arbitrary thickness in extension // *International Journal of Solids and Structures*. – 2006. – Vol. 43, No. 17. – P. 5100-5109.

66. Thouless M. D., Evans A. G., Ashby M. F., Hutchinson J. W. The edge cracking and spalling of brittle plates // *Acta Metallurgica*. – 1987. – Vol. 35, No. 6. – P. 1333-1341.
67. Kroll D. M., Croll S. G. Heterogeneity in polymer networks formed by a single copolymerization reaction: II. Post-gelation structure and pendants // *Polymer*. – 2017. – Vol. 116. – P. 113-123.
68. Ollier-Dureault V., Gosse B. Photooxidation of anhydride-cured epoxies: FTIR study of the modifications of the chemical structure // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 70, No. 6. – P. 1221-1237.
69. Beuth Jr J. L. Cracking of thin bonded films in residual tension // *International Journal of Solids and Structures*. – 1992. – Vol. 29, No. 13. – P. 1657-1675.
70. Hutchinson J. W., Thouless M. D., Liniger E. G. Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 40, No. 2. – P. 295-308.
71. Gilmore B., Bardetti A., Collins C., Schueler R., Cha M. Comparison of fatigue in fiber-backed PVDF and PFA fluoropolymer linings // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. – Vol. 162. – P. 122-128.
72. Nichols M. E., Darr C. A., Smith C. A., Thouless M. D., Fischer E. R. Fracture energy of automotive clearcoats—I. Experimental methods and mechanics // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – Vol. 60, No. 2-3. – P. 291-299.
73. Jain M., Thakor P. Pipeline Coating Failures and Preventions // *Proceedings of the ASME 2019 India Oil and Gas Pipeline Conference (IOGPC 2019)*, New Delhi, India, April 26–27, 2019. – New York: ASME, 2019. – Paper No. IOGPC2019-4539. – P. V001T02A001-1–V001T02A001-6.
74. Guo J., Liu Y., Wang J., Gao J., Chen S. Thermal degradation and hydrolysis depolymerization of printing ink components for plastic packaging in recycling processes: a review // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – 2024. – Vol. 18, No. 10. – P. 128.
75. Пат. №2300542 РФ, МПК C08L95/00, F16L58/12. Битумно-полимерная мастика и способ ее изготовления / Злобин О. В., Пашин В. А., Горбунова

- Т.П.; заявитель и патентообладатель ОАО "ОРГСИНТЕЗ". – № 2005140228/04; заявл. 23.12.2005; опубл. 10.06.2007.
76. Пат. №2313721 РФ, МПК C08L95/00, F16L58/12. Мастика битумно-полимерная для защиты металлических поверхностей от коррозии / Игошин Ю. Г., Коробицын А. Ю., Кременецкая Е. В.; заявитель и патентообладатель ЗАО "ТехноНИКОЛЬ". – № 2006130556/04; заявл. 24.08.2006; опубл. 27.12.2007.
77. Пат. №2325586 РФ, МПК F16L58/12, C08L95/00. Изоляционная битумно-полимерная мастика / Денисов В. Г., Глухов Ю. В., Алексашин А. В., Сазонов А. П., Прыткин В. П., Арабей А. Б., Петров Д. В.; заявитель и патентообладатель ЗАО "Делан". – № 2007106558/06; заявл. 21.02.2007; опубл. 27.05.2008.
78. Пат. №2305120 РФ, МПК C09J 123/08, C09J 131/04, C08L 23/08. Битумно-полимерная мастика и способ ее изготовления / ОАО "Татнефть" им. В.Д. Шашина. – № 2006117158/04; заявл. 18.05.2006; опубл. 27.08.2007.
79. Пат. №2821106 РФ, МПК C09J 123/26, C09D 123/26. Полимерная композиция клея-расплава / Русанова С. Н., Стоянов О. В., Темникова Н. Е., Хузаханов А. Р., Казаков Ю. М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (RU). – № 2023134498; заявл. 22.12.2023; опубл. 17.06.2024.
80. Пат. №2753405 РФ, МПК C09J 123/08, C09J 131/04, C09J 133/08. Polymer composition of hot melt adhesive / Русанова С. Н., Софьина С. Ю., Темникова Н. Е., Хузаханов А. Р., Стоянов О. В., Колпакова М. В., Дебердеев Р. Я.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (RU). – № 2021100275; заявл. 11.01.2021; опубл. 16.08.2021.
81. Sheryazov S. K., Sarkulova Zh. S., Balgynova A. M., Shukirova S. S., Turysbekova A. Zh. Methods of corrosion protection of equipment and

- pipelines in the oil and gas industry // Bulletin of K. Zhubanov Aktobe Regional University. – 2024. – Vol. 76, No. 2. – P. 35-42.
82. Коррозия под изоляцией: причины и следствия // ROCKWOOL Russia: – URL: <https://rwl.ru/about-us/advice/corrosion-under-insulation-causes-and-effects/> (дата обращения: 21.02.2026).
83. Сирмач А. И., Янсонс А. В., Озолиньш Ю. Л. Влияние состава смесей полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом на их адгезию к стали // Модификация полимерных материалов. – Рига: РПИ, 1986. – С. 8-14.
84. Пат. №2089588 РФ, МПК C09J123/06, C09J123/08. Адгезионная композиция / Санжаровский А. Т., Корсунский В. Х., Петрусенко Е. В. – № 93028923/06; заявл. 02.03.1993; опубл. 10.09.1997.
85. А.С. №148261 СССР, МКИ C08J3/20, C09D3/76. Способ получения полимерной композиции / М.В. Шубников, Ф.Г. Сайфеев, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. - 1987.
86. Зайцева А. П., Бирюков В. П., Сирота А. Г. Повышение адгезии полиэтилена модификацией полярными сополимерами // Совершенствование технологии производства искусственных кож и пленочных материалов. – Москва, 1977. – № 4. – С. 109-115.
87. Каяк Я. Я. Адгезионное взаимодействие в системе сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) // Модификация полимерных материалов: сборник научных трудов. – Рига, 1984. – С. 4-13.
88. Малерс Л. Я., Вапкалис А. Ю., Янсонс А. Я. Адгезионные, физико-механические и защитные свойства смеси полиэтилен-сополимер этилена с винилацетатом в присутствии недефицитных наполнителей // Модификация полимерных материалов: сборник научных трудов. – Рига, 1989. – С. 4-13.

89. Lee M. K., Kim D., Kim M. O. Optimal Coating Materials and Methods to Enhance Interfacial Bonding with Steel Pipes in Marine Environments // Composites Research. – 2024. – Vol. 37, No. 4. – P. 265-274.
90. Mosallam A. S. Strengthening metallic structures with fiber reinforced polymer (FRP) composites // Rehabilitation of Metallic Structural Systems Using Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites / ed. by V. M. Karbhari. – 2nd ed. – Cambridge, MA: Woodhead Publishing, 2025. – P. 535-583.
91. Пат. №2527449 РФ, МПК С09J123/04, С09J11/06, С09J11/08. Адгезионная композиция / Ерченков В. В., Крылов Е. А., Шитов Н. Ф.; заявитель и патентообладатель Ерченков В. В., Крылов Е. А., Шитов Н. Ф. – № 2013121725/04; заявл. 17.05.2013; опубл. 27.08.2014.
92. Пат. № 2562272 РФ, МПК С09D 123/04, С09D 123/16, С08L 23/04, С08L 23/16. Монослойное композиционное термопластичное покрытие / Ретивых М. В., Штепа С. В., Ким В. С.; патентообладатель Штепа С. В. – № 2014152241/05; заявл. 24.12.2014; опубл. 10.09.2015.
93. Пат. №2278886 РФ, МПК С09J123/02. Клей-расплав / Ерченков В. В., МаксUTOва Г. Ш., Салюков В. В., Велиюлин И. И., Расстригин И. И., Крылов Е. А., Тригубов В. М.; патентообладатель ООО "Мост-1". – № 2005112414/04; заявл. 25.04.2005; опубл. 27.06.2006.
94. Пат. №5633038 США, МПК В05D1/18, В05D7/22. Method of treatment of pipelines and other steel surfaces for improved coating adhesion / Ruschau G. R.; заявитель и патентообладатель Atlantic Richfield Company. – № 08/328,729; заявл. 25.10.1994; опубл. 27.05.1997.
95. Пат. №2016040 РФ, МПК С09J 123/06, С09J 123/08. Адгезионная композиция / Ерченков В. В., Кузовкин Д. А., Крылов Е. А., Ширяева Н. К., Величко А. А., Черевко Г. В., Шило В. И., Таничев А. Г., Сковпень Т. П., Черников В. Б., Чернов А. Е., Лунин А. Ф.; патентообладатель НПК АОЗТ "ТРИЗО". – № 915002224; заявл. 09.09.1991; опубл. 15.07.1994.
96. Пат. №2089588 РФ, МПК С09J 123/06 (1995.01), С09J 123/08 (1995.01). Адгезионная композиция / Санжаровский А. Т., Корсунский В. Х.,

- Петрусенко Е. В.; патентообладатель Санжаровский А. Т. – № 93011339; заявл. 02.03.1993; опубл. 10.09.1997.
97. А.С. №1568507 СССР, МПК C08K 3/34, C08L 23/06, C08L 75/04, C09D 5/08. Адгезионная композиция / Абраменко В. Н. – № 4425724/05; заявл. 13.05.1988; опубл. 10.11.1996.
98. Пат. №2186082 РФ, МПК C09J123/04. Адгезионная композиция / Зайцев Н. Ф., Давлетшин Р. Х., Архиреев В. П., Черевин В. Ф., Садова А. Н., Тарасов Н. Ф. – № 2001105427/04; заявл. 26.02.2001; опубл. 27.07.2002.
99. Пат. №2397404 РФ, МПК F16L 58/02 (2006.01). Способ нанесения изоляционной манжеты на стык трубопровода / Расстригин И. И.; заявитель и патентообладатель Расстригин И. И. – № 2008147029/06; заявл. 28.11.2008; опубл. 20.08.2010.
100. Пат. №2429382 РФ, МПК F04D13/10, F04D15/00. Погружная установка для добычи нефти с широким рабочим диапазоном / Иванов А. А., Шенгур Н. В., Оводков О. А., Баталов В. Ю., Черемисинов Е. М.; заявитель и патентообладатель Иванов А. А., Шенгур Н. В. – № 2009149064/06; заявл. 30.12.2009; опубл. 20.09.2011.
101. Пат. №2378561 РФ, МПК F16L 58/00. Праймер для нанесения изоляционного покрытия на поверхность стальных труб / Расстригин И. И., Абрамова Н. Ю.; заявитель и патентообладатель Расстригин И. И. – № 2008125107/06; заявл. 23.06.2008; опубл. 10.01.2010.
102. Пат. №2798627 РФ, МПК C09D163/00. Эпоксисилановый состав для аппретирования конструкционных волокон полимерных композиционных материалов на основе термопластичных связующих / Шапагин А. В., Гладких Н. А., Потеряев А. А., Никулова У. В., Степаненко В. Ю.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (RU). – № 2022116997; заявл. 23.06.2022; опубл. 23.06.2023.

103. Nasreen A., Shaker K., Nawab Y. Effect of surface treatments on metal–composite adhesive bonding for high-performance structures: an overview // *Composite Interfaces*. – 2021. – Vol. 28, No. 12. – P. 1221-1256.
104. Berger E. J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1990. – Vol. 4, No. 5. – P. 373-391.
105. Кустовский В. Я., Стоянов О. В., Старостина И. А. Поверхностно-энергетические характеристики и параметры кислотности трехслойных антикоррозионных покрытий // *Структура и динамика молекулярных систем*. – Москва, 2004. – Вып. XI. – С. 465-468.
106. Хасбиуллин Р. Р., Стоянов О. В., Чалых А. Е., Старостина И. А. Влияние кислотно-основных взаимодействий на адгезионную способность соединений полиэтилена с металлами // *Журнал прикладной химии*. – 2001. – Т. 74, № 11. – С. 1859-1862.
107. Рабек Я. Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2 ч. / пер. с англ. Я. С. Выгодского; под ред. В. В. Коршака. – Москва: Мир, 1983.
108. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – Москва: Химия, 1979. – 304 с.
109. Хузаханов Р.М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена: дис. док. техн.: 05.17.06 / Р.М.Хузаханов Казань, 2013. - 260с.
110. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Хузаханов А.Р., Старостина И.А., Стоянов О.В. Некоторые адгезионные и физико-механические свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2021. – №2. – С. 2-7.
111. Стоянов О.В., Старостина И.А., Темникова Н.Е., Софьина С.Ю., Русанова С.Н. Адгезионные материалы на основе сополимеров этилена // В книге: *Структура и динамика молекулярных систем. Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых*. 2020. С. 229-230.

112. Костромина Н.В., Осипчик В.С., Ивашкина В.Н., Аристов В.М., Козловский И.А. Полимерные композиции на основе сополимеров этилена с винилацетатом для изоляционных покрытий стальных труб // Химическая промышленность сегодня – 2017 – № 7 – С. 18–22.
113. Костромина Н.В., Ивашкина В.Н., Кладовщикова О.И., Мин Х. Повышение адгезионной прочности изоляционных покрытий для защиты трубопроводов // Успехи в химии и химической технологии – 2015 – Т. 29. – № 10 (169) – С. 26–28
114. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Банул В.В., Кудряшов А.Ю. Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий // Строительные материалы – 2018 – №1-2 – С. 39–44.
115. Иоффе А.А., Низъев С.Г., Екимов А.И., Калугина Е.В., Кацевман М.Л. Отечественные материалы для заводской полиэтиленовой изоляции стальных труб // Полимерные трубы. 2015 – . № 2 (48) – С. 52–54.
116. Штепа С.В., Скубин В.К. Инновационное наружное покрытие Метален ПЭ-21 для изоляции труб // Газовая промышленность. 2015 – № S2 (724) – С. 96–98.
117. Каталог фирмы производителя «SK Functional Polymer» на 2025г. URL: <https://sk-fp.com/wp-content/uploads/1-Brochure-SKFP-2025-Light-light-2.pdf> (дата обращения 14 июня 2025г.).
118. Малерс Л.Я., Вапкалис А.Ю., Янсонс А.Я. Адгезионные, физико-механические и защитные свойства смеси полиэтилен-сополимер этилена с винилацетатом в присутствии недефектных наполнителей / // В кн.: Модификация полимерных материалов. – Рига, 1989. – С. 4–13.
119. Калнинь М.М., Метнидзе Е.О., Карливан В.П. О температурно временной зависимости процесса образования адгезионной связи системы наполненный полиэтилен-сталь // Высокомолек. соед. Сер.А.-1971. - т.13. - № 1. - с.38-43.

120. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: в 2 томах / под общ. ред. Ю.С. Липатова. - Киев: Наукова Думка, 1986.
121. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. - М.: Химия, 1979. 440 с.
122. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. 310 с.
123. Стоянов О.В. Модификация структуры и свойств полиэтиленовых покрытий веществами полифункционального действия : дис. док. техн.: 02.00.16. - Казань, 1997. - 337 с.
124. Ponomarenko A.D., Nikulova U.V., Shapagin A.V. Phase Equilibria and Interdiffusion in the Ternary System Epoxy Oligomer–Polysulfone–Alkyl Glycidyl Ether. // *Polymers* – 2023 – V.16 – 130.
125. Rusanova S.N., Sofina S.Y., Temnikova N.E., Starostina I.A., Mezhevich Z.V., Stoyanov O.V., Gerasimov V.K., Chalykh A.E. The effect of the phase structure of silane-modified ethylene copolymers on their surface energy and adhesion properties // *Polymer Science, Series D* –2020. –V.13. –№ 3. –P. 258-264.
126. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Стоянов О.В. Расчет параметров растворимости полимеров исходя из бинаодальных кривых диаграмм фазового состояния // *Вестник Технологического университета* – 2018. – Т. 21. – № 7. – С. 25-28.
127. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Petrova T.F., Shcherbina A.A. Determination of pair interaction parameters of multicomponent polymer systems // *Polymers* –2024. –V.16. –№ 1. – С. 68–79.
128. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K. Simulation of binodal and spinodal curves of phase state diagrams for binary polymer systems // *Polymers* – 2022. – V.14. – № 13. –app. 2524.
129. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров – Ленинград, Химия, 1990. – 256с.

130. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем – Москва: Янус-К, 1998. – 214 с.
131. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах – Москва: Химия, 1987. – 311с.
132. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 1./ Е.В.Сечко, Р.М.Хузаханов, Л.Ф.Стойнова, И.А.Старостина, О.В.Стойнов. //Клеи. Герметики. Технологии.- 2011.- №1.- С.12-16.
133. Structure of Binary Mixtures of Ethylene-Vinylacetate Copolymers. / О.В. Стойнов, Р.М.Хузаханов, Л.Ф.Стойнова, В.К. Герасимов, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, М.В. Вокаль. // Polymer Science, Series D. - 2011. - Vol. 4. - No. 2. - pp. 118–120.
134. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 2./ Е.В.Сечко, Р.М.Хузаханов, Л.Ф.Стойнова, И.А.Старостина, О.В.Стойнов. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2011.- №2.- С.24-31.
135. Kubica S., Zaikov G.E., Stoyanov O.V., Sechko E.V., Khuzakhanov R.M. The influence of colloidal structure of polymer blend on adhesion strength of polyolefin compositions. - Torun, Poland: Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, 2011 – 56 p.
136. Fowkes F.M. Acid-base interactions in polymer adsorption / Fowkes F.M., Mostafa M. //Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1978.- v.17. - p.3-7.
137. Pritchard W.H. In: Aspects of Adhesion-6. Ed. D.J. Alner. – London: University of London Press, 1970, p. 11.
138. Vertepa A.V., Starostina I.A., Stoyanov O.V., Lygina T.Z., Trofimova F.A. Surface-energy and acid–base properties of clays applied as polymer modifiers //Polymer Science, Series D. - 2020. - V. 13. - I 1. - P. 15-20.
139. Старостина И.А., Стойнов О.В., Махрова Н.В., Дебердеев Р.Я. Новый подход к определению кислотного и основного параметров свободной

- поверхностной энергии полимеров // Доклады академии наук. – 2011. – том 436 №3. – С. 343-345.
140. Starostina I.A., Makhrova N.V., Stoyanov O.V., Aristov I.V. On the Evaluation of the Acidity and Basicity Parameters of the Surface Free Energy of Polymers // Journal of Adhesion. – 2012. – V.88. – P.751-765.
141. Старостина И.А., Колпакова М.В., Стоянов О.В. Корреляция подходов к определению кислотно-основных свойств различных поверхностей: проблемы и перспективы // Вестник Технологического университета. - 2020. - Т. 23. - № 6. - С. 13-19.
142. Вернигоров К.Б., Султанов Т.П., Перельгина Р.А., Старостина И.А., Машуков В.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Способы оценки межфазного взаимодействия на границе полимерного покрытия и металла. Обзор // Вестник Технологического университета. - 2025. - Т. 28. - № 12. - С. 5-13.
143. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности: монография - Казань: КНИТУ, 2019. – 140 с
144. Старостина И.А., Вернигоров К.Б., Кузина Н.А., Перельгина Р.А., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Связь энергетических параметров поверхности и адгезионных характеристик соединений модифицированных этилен-сополимеров и металла // Клеи. Герметики. Технологии. - 2025. - № 3. - С. 15-20.
145. Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах - Казань: КГТУ, 2010.- 200 с.
146. Старостина И.А., Колпакова М.В., Стоянов О.В. Оценка адгезионного взаимодействия полимерных покрытий с металлами с помощью уравнения ван Осса-Чодери-Гуда // Клеи. Герметики. Технологии. - 2020. - № 6. - С. 10-15.
147. Старостина И.А., Колпакова М.В., Стоянов О.В. Оценка адгезионного взаимодействия полимерных покрытий с металлами с помощью

- уравнения Оуэнса – Вэндта // Вестник Технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 5. - С. 25-28.
148. Старостина И.А., Храмченкова Р.Х., Шайхутдинова Е.Ф., Стоянов О.В. Анализ поверхности археологических металлических объектов для подбора защитного покрытия // Клеи. Герметики. Технологии. - 2015. - №6. - С. 41-46.
149. Хузаханов Р.М., Старостина И.А., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Характер взаимодействия на границе раздела сополимер этилена с винилацетатом-металл // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - № 12. - С. 27-30.
150. Старостина И.А., Стоянов О.В., Махрова Н.В., Нгуен Д.А., Перова М.С., Галимзянова Р.Ю., Бурдова Е.В., Хакимуллин Ю.Н. Применение кислотно-основного подхода к объяснению адгезионных свойств модифицированных каучуковых покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. - 2011. - № 11. - С. 19-21.
151. Перухин М.Ю. О взаимодействии с изоцианатами и их производными сополимера этилена с винилацетатом / М.Ю. Перухин, В.П. Архиреев, Ю.В. Перухин // Вестник Казан. технол. университета. - 2000. - № 1-2. - С.110-114.
152. Temnikova N. E., Rusanova S. N., Tafeeva Y. S., Sof 'ina S.Y., Stoyanov O. V. The effect of an amino-containing modifier on properties of ethylene copolymers // Polymer Science - Series D. - 2013. - V.6.-№ 1. - P. 19-25.
153. Русанова С.Н. Модификация сополимеров этилена с полярными сомономерами предельными алкоксисиланами: дис. док. хим. наук.: 05.17.06 /Русанова С.Н., Казань, 2017. - 219 с.
154. Юсупов Б.Н., Хузаханов А.Р., Софьина С.Ю., Хузаханов Р.М. Некоторые свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами //В книге: Актуальные проблемы науки о полимерах. сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2020. С. 136.

155. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Хузаханов А.Р., Старостина И.А., Стоянов О.В. Некоторые адгезионные и физико-механические свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами //Клеи. Герметики. Технологии. - 2021. - № 2. - С. 2-7.
156. Rusanova S.N., Sofina S.Y., Khuzakhanov A.R., Starostina I.A., Stoyanov O.V. Some adhesion and physicomechanical properties of blends of polyethylene with polar copolymers // Polymer Science, Series D. - 2021. - V. 14. - № 3. - P. 360-365.
157. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Хузаханов А.Р., Колпакова М.В., Стоянов О.В. Адгезионные свойства смесей полиэтилена и этиленвинилацетатного сополимера с акрилатными сополимерами этилена // Клеи. Герметики. Технологии. - 2022. - № 3. - С. 2-7.
158. Юсупов Б.Н., Хузаханов А.Р., Русанова С.Н. Исследование свойств смесей этиленовых сополимеров // В книге: Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) научной конференции. Отв. редактор Е.И. Кулиш. Уфа, 2022. С. 143.
159. Rusanova S.N., Sofina S.Y., Khuzakhanov A.R., Kolpakova M.V., Stoyanov O.V. Adhesion properties of polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer blend with acrylate copolymers of ethylene // Polymer Science - Series D – 2022- V.15. -№4 - P. 494–498.
160. Будылин Н.Ю., Вернигоров К.Б., Хузаханов А.Р., Хасбиуллин Р.Р., Никулова У.В., Шапагин А.В., Русанова С.Н., Машуков В.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Исследование совместимости двойных и тройных этиленовых сополимеров // Клеи. Герметики. Технологии. - 2025. - №7. - С.15-22
161. Budylin N. Yu., Vernigorov K. B., Khuzakhanov A. R., Khasbiullin R. R., Nikulova U. V., Shapagin A. V., Rusanova S. N., Mashukov V. I., Kazakov Yu. M., Stoyanov O. V. Study of Compatibility of Binary and Ternary Ethylene Copolymers // Polymer Science, Series D. – 2025. - V. 18 - № 4. – P.752–758.

162. Хузаханов А.Р., Равзутдинова Г.Х., Софьина С.Ю., Русанова С.Н. Исследование адгезионных характеристик смесей полярных сополимеров этилена // В книге: Актуальные проблемы науки о полимерах. сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2023. С. 160.
163. Русанова С.Н., Вернигоров К.Б., Хузаханов А.Р., Бородина А.С., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Поверхно-энергетических характеристики смесей полярных сополимеров этилена // В книге: Актуальные проблемы науки о полимерах. сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2024. С. 474-475.
164. Ямбашева Е.В., Хузаханов А.Р. Поверхностно-энергетические характеристики адгезионных композиций // В книге: Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2024): сборник трудов Всероссийского фестиваля студентов и молодёжи (Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова. Чебоксары, 2024. С. 209.
165. Пат. №2753405 РФ, МПК С09J 123/08, С09J 131/04, С09J 133/08, С09D 123/08, С09D 131/04, С09D 133/08. Полимерная композиция клея-расплава / Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Темникова Н.Е., Хузаханов А.Р., Стоянов О.В., Колпакова М.В., Дебердеев Р.Я. - №2021100275; заявл. 11.01.2021; опубл. 16.08.2021, Бюл. № 23.
166. Пат. №2821106 РФ, МПК С09J 123/26, С09D 123/26. Полимерная композиция клея-расплава / Русанова С.Н., Стоянов О.В., Темникова Н.Е., Хузаханов А.Р., Казаков Ю.М. - № 2023134498; заявл. 22.12.2023; опубл. 17.06.2024. Бюл. № 17.

## ПРИЛОЖЕНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью  
«Комплексные системы изоляции»  
Юридический адрес:  
117133, г. Москва, вн.тер.г. муниципальный округ  
Теплый стан, ул. Академика Варги, д.8,к. 1  
Адрес ОП в г. Новокуйбышевск:  
446201, Самарская область, г. Новокуйбышевск,  
пр. Железнодорожный, 1, эл. почта: [info@ksi-izol.ru](mailto:info@ksi-izol.ru)  
тел.: +7 (495) 641-90-01, доб.3302  
ОГРН 1047796094268 / ОКПО 72131966  
ИНН 7728505401 / КПП 772801001  
Адрес для корреспонденции:  
446201, Самарская область, г. Новокуйбышевск,  
а/я 229  
С/СЧ. 2026 № 8/к  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### СПРАВКА

об использовании результатов технического решения

(Пат. №2753405 РФ, Пат. №2821106 РФ)

Настоящая справка дана в том, что на ООО «Комплексные системы изоляции» были наработаны опытные партии адгезионных композиций для клеящего слоя термоусаживающихся манжет согласно патентам РФ №2753405 и №2821106. С помощью наработанных композиций были произведены манжеты торговой марки «Новорад СТ-60», которые были испытаны и показали преимущество в технологичности, удобстве нанесения, при превышении адгезионной прочности по эпоксидной грунтовке на 19-23%, по сравнению с серийно выпускаемыми.

Наработанные комплекты манжет были предоставлены потребителям для дальнейших трассовых испытаний.

Наше предприятие заинтересовано в выпуске термоусаживающихся манжет марки «Новорад СТ-60» с адгезионным слоем по патентам РФ №2753405 и №2821106, принадлежащим ФГБОУ ВО КНИТУ.

Управляющий директор

С.В. Смирнов

Исп. Ларкин А.В., моб. 8 908 381 87 16, e-mail: [a.larkin@ksi-izol.ru](mailto:a.larkin@ksi-izol.ru)