

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

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, доцент,  
**Русанова Светлана Николаевна**

**Официальные оппоненты:**

**Хозин Вадим Григорьевич**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, заведующий;

**Амирова Лилия Миннахмедовна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», научно-исследовательская лаборатория №6 Научно-образовательного центра «Центр композитных технологий», ведущий научный сотрудник.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»), г. Волгоград

Защита диссертации состоится «7» октября 2026 г. В 12<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68 (А-330, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», и на сайте (ФГБОУ ВО «КНИТУ») [https://www.kstu.ru/event.jsp?id=182497&id\\_cat=141](https://www.kstu.ru/event.jsp?id=182497&id_cat=141)

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет и на e-mail: [uprak@kstu.ru](mailto:uprak@kstu.ru).

*В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), учена степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).*

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » июля 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д-р хим. наук, профессор



Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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.

**Целью настоящей работы является** 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 связь 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.

**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.

**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;

**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. Диссертация выполнена на кафедре пластических масс ФГБОУ ВО «КНИТУ».

**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.

**Соответствие специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по п.2 и п.6.

**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 опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ на изобретение, 5 тезисов докладов.

**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.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследований: сополимеры этилена с винилацетатом марок (СЭВА) по ТУ 20.16.10-211-00203335-2017, характеризующиеся наличием различных долей сложноэфирных групп, сополимер этилена с бутилакрилатом (СЭБА), сополимер этилена с этилакрилатом (СЭЭА) и тройные статистические сополимеры этилена бутилакрилатом и малеиновым ангидридом (СЭБАМА), тройной сополимер этилена, этилакрилата и малеинового ангидрида (СЭЭАМА), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003 Характеристики полимеров представлены в табл. 1. В качестве наполнителя использовали тальк ТРПН (ГОСТ 19729-74). В качестве модификаторов использовали высокомолекулярный ароматический амин Ацетонанил Р,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 и полиизоцианат Voronate M229.

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых полимеров

Характеристики	ПЭВД 15303- 003	СЭВА 11104- 030	СЭВА 11306- 075	СЭВА 11507- 375	СЭБА Lotryl 35 BA 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
ПТР, 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
Tпл, °C	106	103	102	91	67	116	107	105	102
$\sigma_t$ , МПа	10,8	8,1	7,6	4,5	1,3	9,3	9,1	8,7	8,1
$\sigma_p$ , МПа	14,0	20,3	18,8	12,0	1,6	11,5	12,55	15,8	10,0

В работе использовали растворители: этанол, гексан, хлороформ, а также тестовые жидкости для определения свободной поверхностной энергии, ее компонентов и параметра кислотности поверхностей исследованных полимеров и их смесей: вода, анилин, 88%-ный водный раствор фенола, формамид, диметилформамид, глицерин,  $\alpha$ -бромонафталин, диметилсульфоксид, насыщенный водный раствор  $K_2CO_3$ , йодистый метилен. Для адгезионных испытаний использовали эпоксидную грунтовку, состоящую из смолы ЭД-20, олигомера ПЭФ-3А, оксида хрома и талька, отвердитель - полиэтиленполиамин.

Полимерные смеси получали лабораторном аппарате Вrabender при температуре 150°C. Образцы для исследований получали прессованием.

Оценку адгезионной прочности к стали Ст.3 и эпоксидной грунтовке оценивали методом отслаивания под углом 180° по ГОСТ 411-77, физико-механические показатели - по ГОСТ 11262-2017. Для изучения объектов исследования также использовали лазерную интерферометрию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), метод селективной растворимости, метод смачивания для

оценки поверхностных-энергетических и кислотно-основных характеристик поверхности образцов, осуществляли оценку сорбционно-диффузионных свойств, плотности методом гидростатического взвешивания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

В практике антикоррозионной защиты в качестве адгезионного слоя применялись ранее или применяются теперь смеси полиэтилена с СЭВА 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. Однако возможный ассортимент полиолефинов, содержащих адгезионно-активные функциональные группы, включает в себя также и сополимеры этилена с различными акрилатами. Это двойные этилен-акрилатные сополимеры Lotryl и сополимеры этилена, алкилакрилата и малеинового Lotader, представляющие несомненный интерес для получения адгезионных композиций. Полиэтилен использовали в исследованиях как контрольный компонент с нулевым содержанием полярного сомономера, имеющий ничтожную адгезию к стали и эпоксидной грунтовке. Вследствие этого бинарные смеси, где его содержание более 60% об., не проявляют адгезионной способности к стали (рис.1). С увеличением содержания в смеси адгезионно-активного полимера наблюдается возрастание адгезионной прочности, 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.

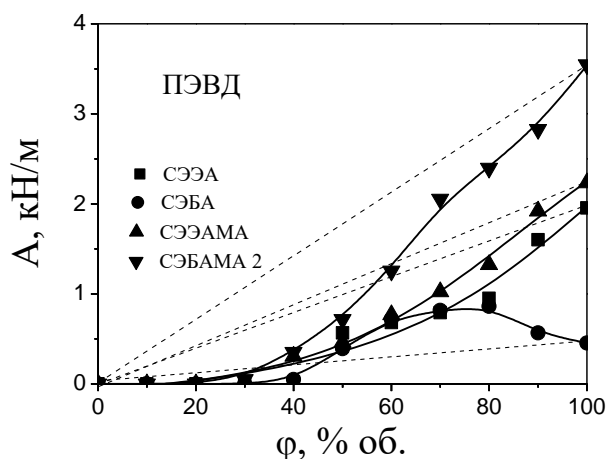


Рис. 1. Адгезионная прочность к стали Ст3 смесей ПЭВД с двойными и тройными этилен-акрилатными сополимерами. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Иначе ведут себя смеси на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащем 7% полярного компонента (рис.2). Концентрационные зависимости адгезионной прочности композиций имеют экстремальный характер с двумя максимума в областях преобладания в смеси 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 крайне низких прочностных характеристик последнего при когезионном характере разрушения. Можно предположить, что наличие двух максимумов объясняется тем, что в области преобладающих содержаний 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.

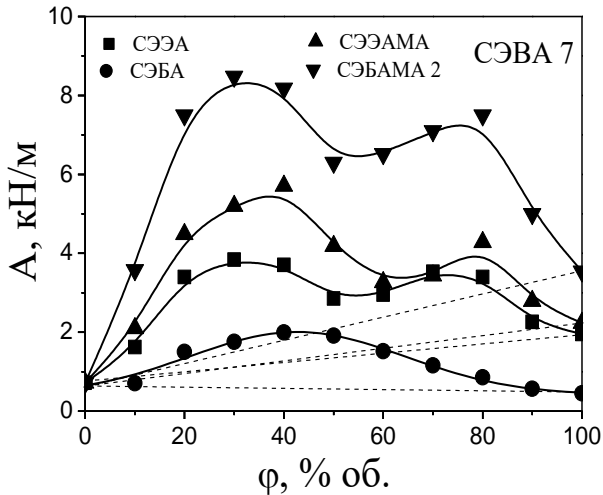


Рис. 2. Адгезионная прочность к стали Ст3 смесей СЭВА7 с двойными и тройными этилен-акрилатными сополимерами. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Таким образом, для разработки адгезионных композиций, предназначенных к использованию в качестве клеящего слоя антикоррозионных покрытий и термоусаживаемых манжет, представляют интерес смеси на основе различных сополимеров этилена и винилацетата с тройными сополимерами этилена, алкилакрилата и малеинового ангидрида.

Исследование адгезионной прочности к стали Ст3 смесей на основе более широкого ассортимента набора СЭВА с различным содержанием полярного винилацетата (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, 4).

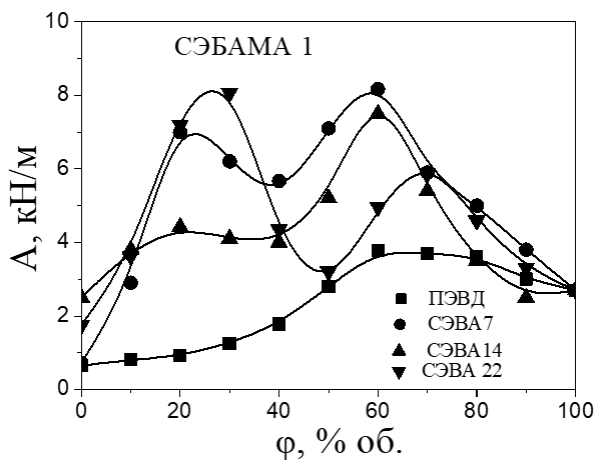


Рис. 3. Концентрационная зависимость адгезионной прочности к стали смесей ПЭВД и СЭВА с тройным сополимером этилен-бутилакрилат-малеиновый ангидрид (СЭБАМА1)

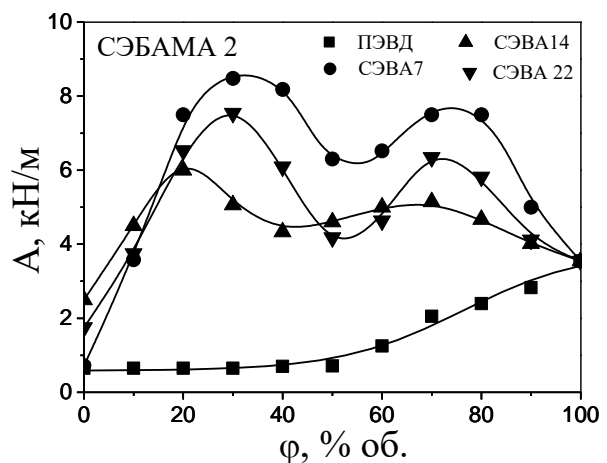


Рис. 4. Концентрационная зависимость адгезионной прочности к стали смесей ПЭВД и СЭВА с тройным сополимером этилен-бутилакрилат-малеиновый ангидрид (СЭБАМА2)

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 51164-98 к полиолефиновым антикоррозионным покрытиям, можно сделать заключение о возможности их использования только для изготовления адгезионного слоя термоусаживаемых манжет. Известно, что введение некоторых дисперсных наполнителей позволяет существенно повысить адгезию полиолефинов к стали. 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 смесями и индивидуальными наполненными полимерами. Использование талька в составе исследуемых нами смесевых композиций приводит к повышению прочности адгезионного соединения, сохранению экстремальности, но изменяет в ряде случаев ее характер. На рис.5 приведены экспериментальные данные для бинарных смесевых композиций с 10%-ным содержанием талька. Можно видеть, что имеет место изменение характера кривых с бимодального на унимодальный, причем максимальные значения «сдвигаются» 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.

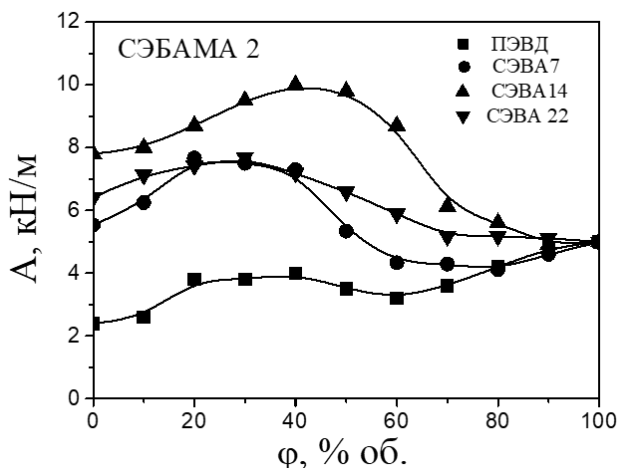


Рис. 5. Адгезионная прочность к стали смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером, наполненных 10% мас. талька.

Максимальное относительное повышение адгезионной прочности при контакте со сталью для наполненных смесей полярных этиленовых сополимеров менее выражено, чем для ненаполненных. 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 (рис. 6).

Сравнение адгезионных характеристик 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 адгезивы двух- и трехслойного антикоррозионного покрытия для магистральных трубопроводов (для составов с содержанием тройного менее 40% об.)

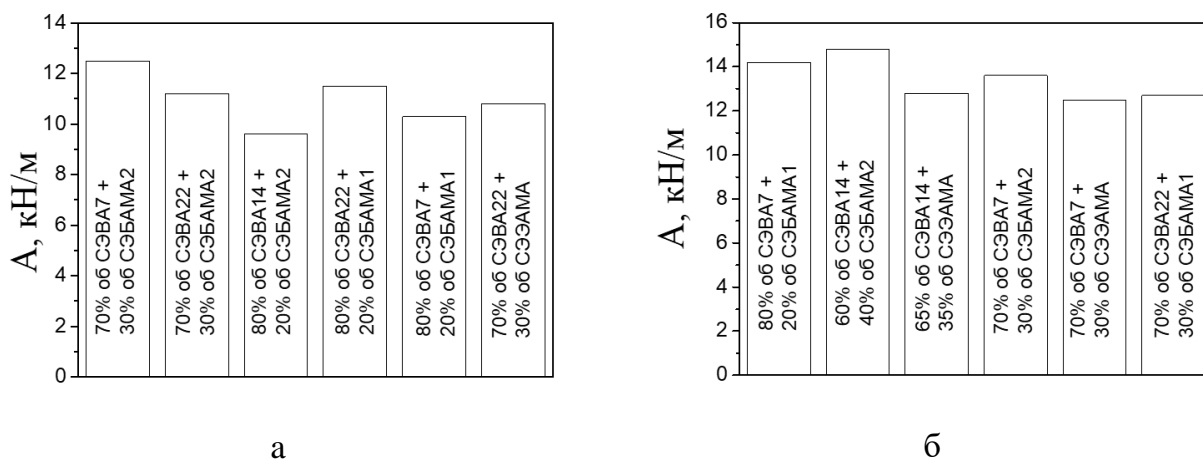


Рис. 6. Адгезионная прочность к эпоксидной грунтовке ненаполненных (а) смесей полиолефинов с тройным этилен-алкилакрилатным сополимером и содержащих 10% мас. талька (б)

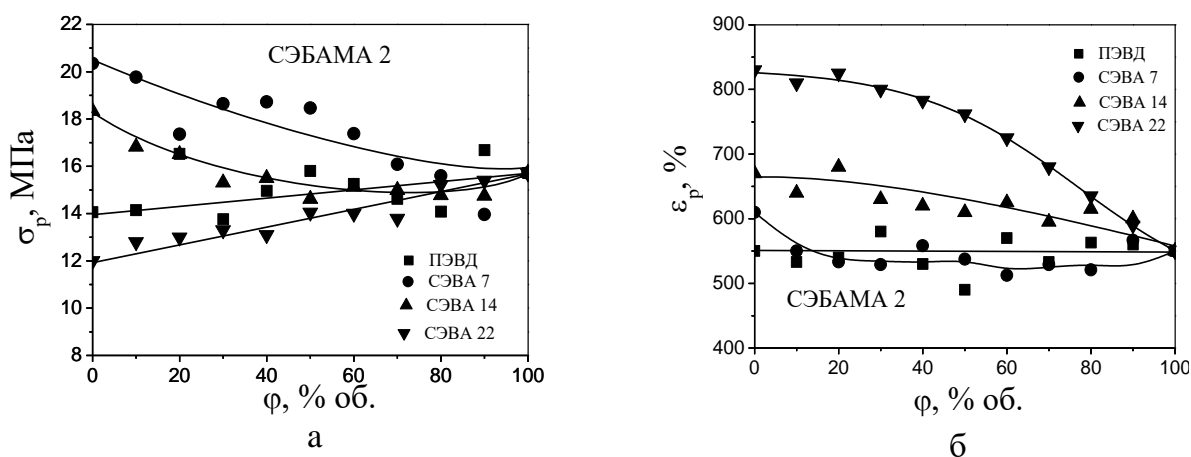


Рис. 7. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) смесей СЭВА и ПЭВД с СЭБАМА2 от состава

Что касается деформационно-прочностных характеристик исследуемых композиций, то их зависимости от состава характерны для частично-совместимых систем и имеют, как правило, монотонный характер: кривые либо аддитивны, либо близки к аддитивности. На рис. 7 в качестве примера представлены концентрационные зависимости разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве для смесей с СЭБАМА2. Зависимости для наполненных тальком смесей аналогичны.

### Исследование взаимной растворимости в исследуемых системах

Как известно, структура и свойства материалов на основе смесей полимеров во многом определяются взаимной растворимостью компонентов и фазовой структурой смесей при различных температурах. 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. Исследование изучаемых систем методом ДСК показало, что все полимеры являются аморфно-кристаллическими и характеризуются температурами стеклования в области отрицательных температур от  $-31$  до  $-43$  °С и температурами плавления от  $95$  до  $110$  °С. Наблюдалось 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.

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  $x \sim t^{1/2}$ .

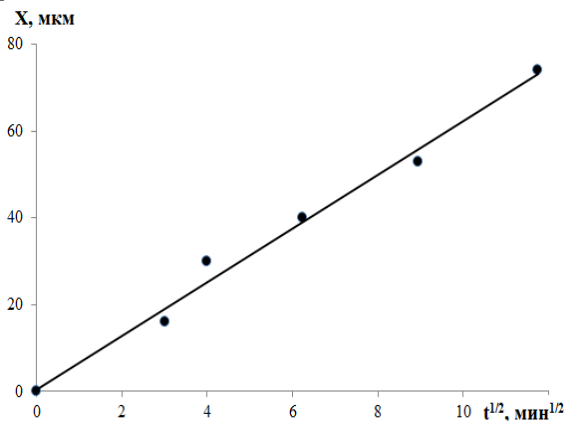


Рис. 8. Типичная для всех исследованных систем зависимость движения изоконцентрационного фронта в диффузионных координатах на примере предельно разбавленного раствора СЭЭАМА в СЭВА 14

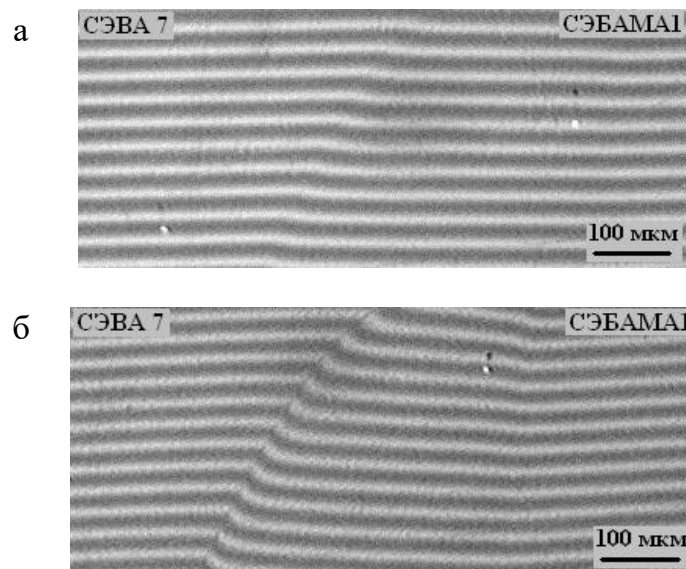


Рис. 9. Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА7-СЭБАМА1, полученные при температурах  $160$  (а) и  $45$  °С (б)

На примере предельно разбавленного раствора СЭЭАМА в СЭВА14 (рис.8) видно, что в диффузионных координатах зависимость движения изоконцентрационного фронта линейна, что говорит о диффузионном механизме смешения компонентов исследуемых систем. На рис.9 в качестве примера представлена интерферограмма системы СЭВА-7 – СЭБАМА1, полученная при

температурах выше и ниже температур плавления компонентов. Аналогичные данные получены и для других систем. 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. 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.

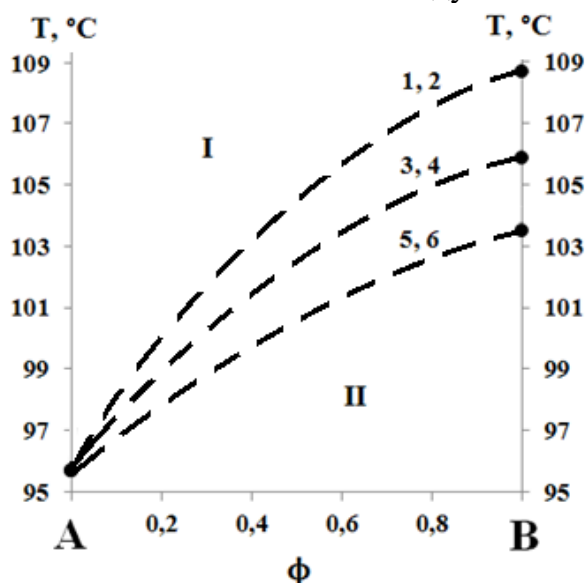


Рис. 10. Диаграмма фазовых состояний кристаллического равновесия бicomпонентных систем, где: А – СЭВА7 или СЭВА14, В – СЭБАМА1, СЭБАМА2 или СЭЭАМА. Зоны I – гомогенного и II – гетерогенного фазовых состояний. Пунктирными линиями обозначены зависимости температур плавления пар компонентов: 1 – СЭВА7 – СЭБАМА1, 2 – СЭВА14 – СЭБАМА1, 3 – СЭВА7 – СЭБАМА2, 4 – СЭВА14 – СЭБАМА2, 5 – СЭВА7 – СЭЭАМА, 6 – СЭВА7 – СЭЭАМА

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. 10) 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).

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. Получены термограммы ДСК смесей исследованных пар сополимеров при соотношении компонентом 50:50 % об., полученные в режимах нагревания (2 прогона) и охлаждения.

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. 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 компонентом в соотношении 50:50 % об. со средними значениями температур плавления чистых компонентом (таблица 2). Установлено, что температуры плавления смесей компонентом, 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 компонентом.

Таким образом исследование совместимости компонентом 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 компонентом растворов с последующей кристаллизацией разбавленных растворов.

**Таблица 2.** Температуры плавления компонентом и их смесей, определенные методом ДСК и рассчитанные по аддитивному способу

Система	T <sub>пл</sub> А, °C	T <sub>пл</sub> В, °C	T <sub>пл</sub> сред., °C	T <sub>пл</sub> ДСК 50:50, °C	Δ, °C
СЭВА7 - СЭБАМА1	95,6	108,7	102,15	102,4	0,25
СЭВА7 – СЭБАМА2		105,9	100,75	101,1	0,35
СЭВА7 – СЭЭАМА		103,5	99,55	99,2	0,35
СЭВА14 - СЭБАМА1	95,5	108,7	102,1	102,6	0,5
СЭВА14 – СЭБАМА2		105,9	100,7	100,5	0,2
СЭВА14 – СЭЭАМА		103,5	99,5	100,7	1,2

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

Таким образом, совместимость компонентом 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.

## Влияние состава смесей на структурные характеристики композиций

Анализ данных, полученных методом ДСК, показал, что для исследованных бинарных смесей во всем концентрационном интервале наблюдается некоторое уменьшение удельной теплоты плавления, а, следовательно, степени кристалличности, ниже аддитивных значений.

На рис.11 в качестве примера представлены концентрационные зависимости степени кристалличности во всем диапазоне составов (по данным ДСК) для смесей с СЭБАМА1. Аналогичные зависимости получены для всех исследуемых систем. Наблюдаемое незначительное снижение (не более 3%) степени кристалличности обусловлено, образованием более мелких кристаллических образований в процессе сокристаллизации компонентов системы, что подтверждает форма пиков плавления и кристаллизации, имеющих уширение в область пониженных температур.

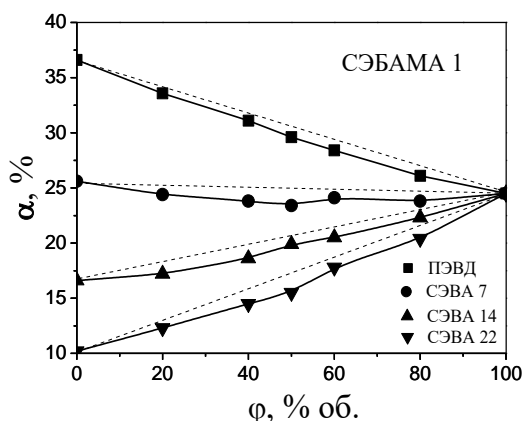


Рис. 11. Степень кристалличности смесей с СЭБАМА1 в зависимости от состава. Пунктир – линии аддитивности

Наблюдается некоторое превышение плотности композиций над аддитивными значениями (рис.12), что, вероятно, связано с увеличением плотности аморфной фазы (рис.13) за счет образования 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.

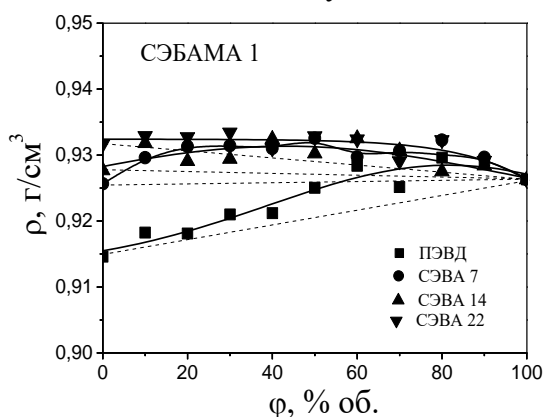


Рис. 12. Плотность смесей с СЭБАМА1 в зависимости от состава. Пунктир – линии аддитивности

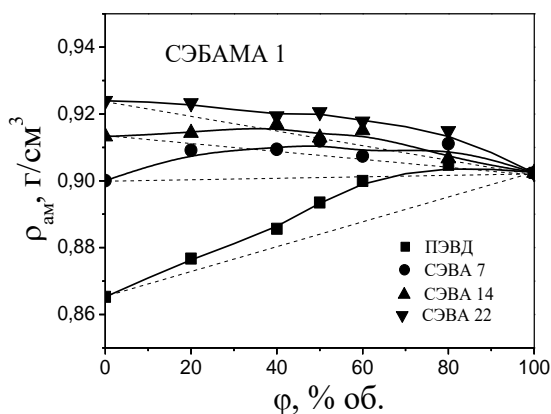


Рис. 13. Плотность аморфной фазы смесей с СЭБАМА1 в зависимости от состава. Пунктир – линии аддитивности

Увеличение плотности исследованных смесей полярных этиленовых сополимеров обуславливает интенсификацию взаимодействий с субстратом, что приводит к росту прочности адгезионного соединения. Уплотнение аморфной фазы приводит к снижению коэффициента диффузии гексана и уменьшению сорбционной емкости, как показано на примере систем с СЭАМА (рис.14). Сорбционная емкость всех исследованных бинарных смесей изменяется непрерывно и монотонно ниже (максимально в 1,1-1,5 раза) аддитивных значений, что обусловлено уплотнением аморфной фазы полимерной смеси (при незначительном снижении степени кристалличности).

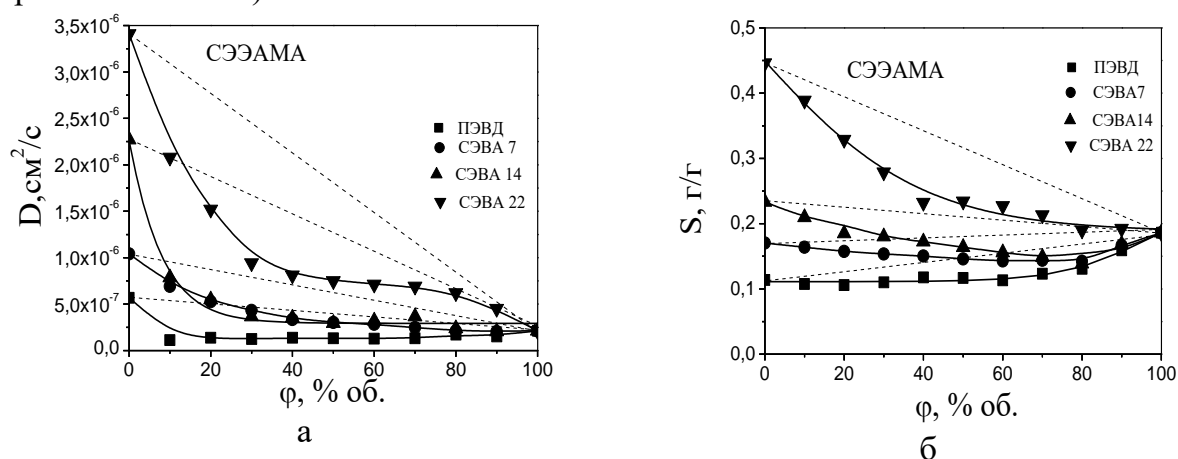


Рис. 14. Коэффициент диффузии (а) и сорбционная емкость (б) гексана для смесей с СЭАМА в зависимости от состава. Пунктир – линии аддитивности

Таким образом, установлено, что введение тройных этилен-акрилатных сополимеров приводит к некоторому снижению степени кристалличности 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 возможно оценить 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.

На рис.15 в качестве примера приведены результаты исследования селективной растворимости для смесей на основе СЭВА7 с СЭБА и СЭБАМА2. Аналогичные данные получены для всех исследуемых систем. В смесях на основе полиэтилена и СЭВА 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.

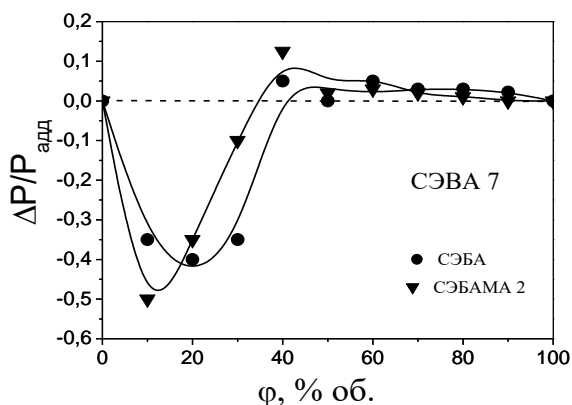


Рис. 15. Отклонение интегральной растворимости смесей СЭВА7 с СЭБА и СЭБАМА2 от аддитивных значений. Пунктиром обозначены аддитивные значения

Поскольку исследованные смеси ниже температуры плавления представляют собой двухфазные системы с инверсией фаз, то адгезионные свойства определяются, в первую очередь, 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.

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

Известно, что адгезию между адгезивом и субстратом во многом определяют кислотно-основные взаимодействия. Следует отметить, что желательным является как можно более существенное различие в величинах параметров кислотности контактирующих поверхностей.

Исследование энергетических характеристик поверхности образцов исследуемых смесей 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 рис.16 в качестве примера приведены

концентрационные зависимости СПЭ и ее составляющих для смесей СЭВА14 с СЭБАМА1. Для остальных смесей на основе СЭВА зависимости аналогичны.

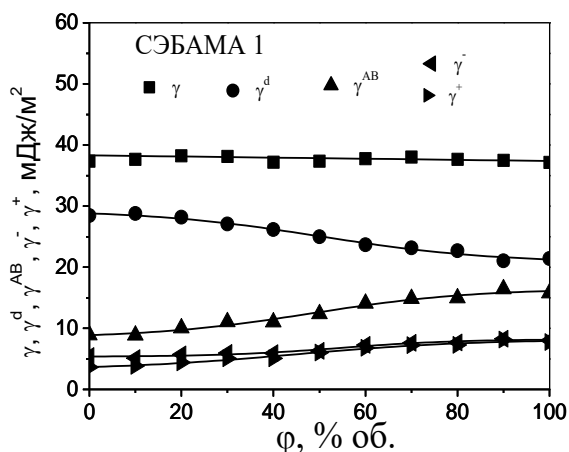


Рис. 16. Влияние концентрации СЭБАМА 1 на поверхностно-энергетические характеристики смесей с СЭВА 14

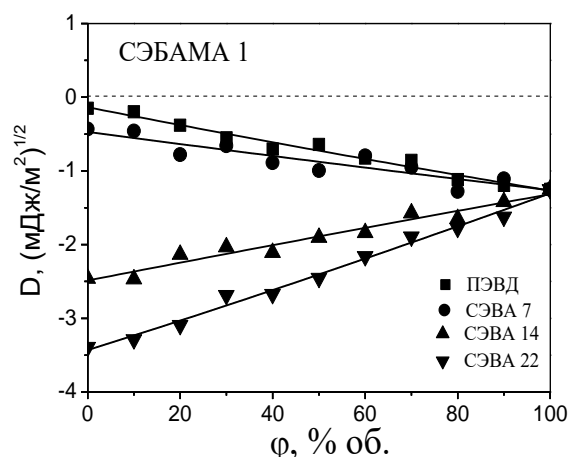


Рис. 17. Параметр кислотности поверхности смесей полиолефинов с тройным этилен-бутилакрилатным сополимером. Пунктир – уровень нейтралы

Для разработки адгезионных композиций бóльший интерес представляет информация о влиянии их состава на параметр кислотности поверхности полимеров. Это связано с тем, что для обеспечения высокой прочности адгезионного контакта необходимо, чтобы одна поверхность проявляла электронодонорные (основные), а другая электроноакцепторные (кислотные) свойства. Поскольку поверхность свежечищенной от загрязнений стали СтЗ, имеет параметр кислотности  $D=+1,7$   $(\text{МДж}/\text{м}^2)^{1/2}$ , т.е. ее поверхность, согласно Льюису, проявляет электроноакцепторные свойства, наилучшей адгезией к ней будут обладать композиции с отрицательными значениями  $D$ .

Анализ полученных концентрационных зависимостей параметра кислотности показал (системы с СЭБАМА1 в качестве примера, рис.17), что для всех смесей сохраняется основной характер поверхности материала. При этом зависимости подчиняются закону аддитивности. Следует отметить, в тройных сополимерах содержатся нейтральные этиленовые звенья, электронодонорные звенья алкилакрилата и звенья малеинового ангидрида, также проявляющие основные свойства.

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.

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

В практике антикоррозионной изоляции трубопроводов предъявляют достаточно жесткие требования к большому числу эксплуатационных характеристик полимерных покрытий. Достигнуть их 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 аминосиланы, которые вступают в химические реакции либо с этиленвинилацетатными сополимером, либо с тройным этиленакрилатным, в составе которого имеются очень реакционноспособные группы малеинового ангидрида.

Ориентируясь на результаты исследований адгезионных характеристик бинарных смесей полярных этиленовых сополимеров и патентную литературу в качестве модификаторов были выбраны: высокомолекулярный ароматический амин (Ацетонанил Р),  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и полиизоцианат (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 максимальной адгезией к стали. По результатам проведенных испытаний были разработаны композиции на основе смесей полярных сополимеров, рецептуры которых приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Состав адгезионных композиций

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

Для дальнейших испытаний изготовлены двухслойные системы с верхним слоем из полиэтилена низкого давления и адгезионным слоем из разработанных композиций. В качестве объектов сравнения были использованы термоусаживаемые манжеты Raychem (TE Conectivity (Raychem), ФРГ) и «Донрад МСТ ЭП» (ООО «Донрад», РФ) и «Новорад СТ-60» (ООО «КСИ», РФ). 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 °C, для систем с эпоксидной грунтовкой -

стойкость к катодному отслаиванию при 20° С в 3%-ном растворе NaCl в течении 30 суток. Образцам «Raychem», «Донрад МСТ ЭП» и «Новорад СТ-60» были присвоены номера № 7, №8 и №9 соответственно. Образцы изделий нарабатывали и испытывали ООО «Комплексные системы изоляции» (г.Новокуйбышевск).

Результаты испытаний представлены в таблице 4. Установлено, что полученные образцы манжет с клеевым слоем из разработанных композиции по своим адгезионным показателям превышают манжеты «Raychem» на 43-62%, а манжеты «Донрад МСТ ЭП» на 11-22%, а манжеты «Новорад СТ-60» на 10-25%.

**Таблица 4.** 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

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. По результатам проведенных испытаний предприятием предоставлена «Справка об использовании результатов технического решения» от 03.06.2026.

## 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.

### Статьи по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК

1. Русанова, С.Н. Некоторые адгезионные и физико-механические свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами/Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Хузаханов А.Р., Старостина И.А., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2021. - № 2. - С. 2-7. (*Rusanova, S.N. Some adhesion and physicomechanical properties of blends of polyethylene with polar copolymers/Rusanova S.N., Sofina S.Y.,*

**Khuzakhanov A.R., Starostina I.A., Stoyanov O.V.** // *Polymer Science, Series D*. - 2021. - V. 14. - № 3. - P. 360-365.)

2. Русанова, С.Н. Адгезионные свойства смесей полиэтилена и этиленвинилацетатного сополимера с акрилатными сополимерами этилена / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, **А.Р. Хузаханов**, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2022. - № 3. - С. 2-7. (*Rusanova, S.N. Adhesion properties of polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer blend with acrylate copolymers of ethylene / Rusanova S.N., Sof'ina S.Y., Khuzakhanov A.R., Kolpakova M.V., Stoyanov O.V. // Polymer Science - Series D – 2022- V.15. -№4 - P. 494–498.*)

3. Будылин, Н.Ю. Исследование совместимости двойных и тройных этиленовых сополимеров / Н.Ю. Будылин, К.Б. Вернигоров, **А.Р. Хузаханов**, Р.Р. Хасбиуллин, Никулова У.В., Шапагин А.В., Русанова С.Н., Машуков В.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2025. - №7. - С.15-22. (*Budylin N.Yu. Study of Compatibility of Binary and Ternary Ethylene Copolymers/ 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. // Polymer Science, Series D, 2025, Vol. 18, No. 4, pp. 752–758.*)

#### Тезисы докладов

4. Юсупов, Б.Н. Некоторые свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами / Б.Н. Юсупов, **А.Р. Хузаханов**, С.Ю. Софьина, Р.М. Хузаханов // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. трудов Всеросс. научн. конф. (с межд. участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань: КНИТУ, 2020.— С. 136.

5. Юсупов, Б.Н. Исследование свойств смесей этиленовых сополимеров / Б.Н. Юсупов, **А.Р. Хузаханов**, С.Н. Русанова // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: тезисы докладов VIII Всеросс. (заочной) научной конф. — Уфа, 2022. — С. 143.

6. **Хузаханов, А.Р.** Исследование адгезионных характеристик смесей полярных сополимеров этилена / **А.Р. Хузаханов**, Г.Х. Равзутдинова, С.Ю. Софьина, С.Н. Русанова // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. трудов Всеросс. научн. конф. (с межд. участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань: КНИТУ, 2023. — С. 160.

7. Русанова, С.Н. Поверхностно-энергетические характеристики смесей полярных сополимеров этилена / С.Н. Русанова, К.Б. Вернигоров, **А.Р. Хузаханов**, [и др.] // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. трудов Всеросс. научн. конф. (с межд. участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань: КНИТУ, 2024. — С. 474–475.

8. Ямбашева, Е.В. Поверхностно-энергетические характеристики адгезионных композиций / Е.В. Ямбашева, **А.Р. Хузаханов** // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2024): сб. трудов Всеросс. фестиваля студентов и молодёжи. — Чебоксары: ЧГУ им.И.Н. Ульянова, 2024. — С. 209.

#### Патенты

9. 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.

10. 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.

