

А. Х. Гумаров, Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов,
С. Ю. Софьина, В. Ф. Строганов, А. М. Мухаметова, Р. М. Гарипов

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (ОБЗОР)

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, покрытия, лаки, резина.

Рассмотрены свойства хлорсульфированного полиэтилена, а также влияние различных отвердителей и наполнителей на его свойства. Кроме того рассмотрены области, составы и свойства композиций на основе рассматриваемого полимера.

Keywords: chlorosulfonated polyethylene, coatings, lacquers, rubber.

The properties of chlorosulfonated polyethylene, as well as the effect of different curing agents and fillers on its properties were considered. Also were considered applications of chlorosulfonated polyethylene, compositions on its base and properties of such compositions.

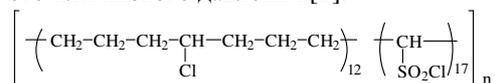
Введение

Материалы на основе галогенсодержащих полимеров прочно занимают свое место в многообразии полимерных покрытий и находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим исключительным защитным свойствам и адгезии к различным субстратам.

Такие покрытия отличаются рядом ценных свойств:

1. Трещиностойкость, эластичность пленочного покрытия;
2. Высокая химическая стойкость к парогазовой среде, содержащей кислые газы, к растворам кислот, а также к растворам щелочей и солей;
3. Высокая стойкость к истиранию;
4. Широкий диапазон эксплуатационных температур от -50 до $+120$ °С;
5. Обладает высокой адгезией к металлу, бетону и другим материалам;
6. Срок службы таких защитных покрытий до 20 лет, а кровли до 30 лет;
7. Относительно не высокая стоимость покрытий;
8. Возможно производство кровельных работ при низких температурах до -15 °С [1].

Одним из таких полимеров является хлорсульфированный полиэтилен. Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) – промышленный полимер, получаемый путем хлорсульфирования полиэтилена высокого или низкого давления [2].



Наибольшее влияние на свойства получаемого полимера оказывают молекулярная масса, разветвленность, степень кристалличности исходного полиэтилена, условия реакции и количество вводимого хлора и сернистого ангидрида. С увеличением молекулярной массы полиэтилена повышается жесткость ХСПЭ, уменьшается термостойкость. Однако снижение молекулярной массы полиэтилена приводит к ухудшению физико-механических характеристик хлорсульфированного полиэтилена [3].

При оптимальном содержании хлора и серы полимер характеризуется высокой стойкостью к сжатию, эластичностью при низких температурах и

стойкостью к агрессивным средам. Кроме того, по сравнению с другими каучуками хлорсульфированный полиэтилен превосходит их по такому параметру как стойкость к действию микроорганизмов. Такая стойкость обуславливается насыщенным характером ХСПЭ и более высокой энергией активации связей углерод-углерод, чем углерод-водород. Благодаря наличию атомов хлора полимер является огне- и маслостоек, а также устойчив к действию озона [4]. Кроме того, наличие полярных групп в структуре полимера позволяет ХСПЭ иметь высокую адгезию к металлам и их сплавам (меди, стали, железу, бронзе, латуни, титану, алюминию и т.д.), стеклу, пластике, искусственным и натуральным каучукам [4].

Хлорсульфированный полиэтилен широко используется для производства композиционных материалов [5], резин, различных лакокрасочных и защитных покрытий [6]. Однако недостаточная стойкость покрытий на основе ХСПЭ к УФ-излучению, приводящая к изменению состава и ухудшению его прочностных и адгезионных характеристик [7], высокая вязкость расплавов ограничивают области использования данного материала. Кроме того для вулканизации резин на основе ХСПЭ и отверждения ряда защитных покрытий необходимы повышенные температуры.

Наибольший интерес представляют защитные материалы, отверждаемые при нормальных температурах. Для улучшения их эксплуатационных показателей дополнительно используются различные свето- и термостабилизаторы, наполнители, пигменты, модификаторы и другие добавки [8].

Зависимость свойств ХСПЭ от природы сшивающего (отверждающего) агента

Отвержденный ХСПЭ является пространственно сетчатой структурой, которая характеризуется наличием макромолекул, связанными поперечными связями; при этом, чем меньше в сетке дефектов, тем качественнее получаемый материал [9, 10]. Поэтому задача получения материалов со стабильными в процессе эксплуатации характеристиками сводится к формированию структуры полимера с минимальным количеством дефектов.

При производстве защитных покрытий в качестве отвердителей используются алкокси- и гидроксид-металлоорганические соединения, а также амины различной структуры [8, 11]. Для придания более высоких эксплуатационных свойств составам на основе ХСПЭ как горячего, так и холодного отверждения используют ароматические диамины, продукты их конденсации с кетонами и эпоксидными смолами, а также полиизоцианаты [12, 13], низкомолекулярные полиамидные смолы, полиорганосилазаны и др [14]. При использовании алкокси- и гидроксид-металлоорганические соединения, а также фенилсодержащих аминов наблюдается снижение степени набухания в толуоле, повышение вязкости и прочности ХСПЭ. Повышение прочности покрытий из ХСПЭ и снижение остаточного удлинения наблюдается при введении в ХСПЭ и силандиола [15]. Это связано с вулканизационными процессами в ХСПЭ, при этом максимальное значение прочности достигается при введении 1% сшивающего агента. Прочность материала возрастает в 2-2,5 раза и достигает своего максимального значения на 60-е сутки. При вулканизации ХСПЭ продуктами взаимодействия титанорганического соединения и силандиола водопоглощение снижается с 1,2% до 0,6%, а паропроницаемость уменьшается в 10 раз [16].

Жизнеспособность композиций с изоцианатными отвердителями определяются строением исходного изоцианата. Наиболее активное структурирование наблюдается при использовании ТДИ. Менее активные процессы взаимодействия связующих с отверждающими агентами происходят при введении алифатических изоцианатов (Vestanat НВ, Vestanat НТ), наблюдается незначительное изменение вязкости [17]. При введении циклоалифатических изоцианатных отвердителей вязкость композиций практически не изменяется, системы сохраняют технологическую вязкость в течение длительного времени (до нескольких месяцев).

Применение изоцианатных и кремнийорганических отвердителей позволяет получать достаточно эластичные покрытия, обладающие при этом высокой прочностью, адгезией и достаточной твердостью. Наименьшим временем высыхания обладают композиции, отвержденные ТДИ и аминными отвердителями, однако при этом сокращается жизнеспособность. Большей твердостью обладают покрытия, отвержденные кремнийорганическими отвердителями, что вероятно связано с протеканием дополнительных реакций отверждения между эпоксидными аминными группами [17].

Среди аминных отвердителей диаминодифенилсульфон обладает большим сродством с ХСПЭ, что объясняется наличием сульфогруппы как в отвердителе, так и в полимере. Большое сродство приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и облегчению протекания процесса отверждения [18, 19]. Однако при использовании фенилсодержащего амина и диаминодифенилсульфона отверждение происходит без индукционного периода, вязкость резко возрастает, и, в конечном счете приводит к образованию дефектной сетки пространственных связей, что соответственно, сказывается на

прочностных и адгезионных характеристиках материалов [18, 20]. Поэтому применение фенилсодержащего амина и диаминодифенилсульфон является нетехнологичным.

Система ХСПЭ-алкококсисилан отверждается при комнатной температуре. В присутствии γ -аминопропилтриэтоксисилана степень отверждения ХСПЭ при температуре 20-40 °С составляет не более 70% [21], при этом на механические свойства материала влияют дополнительно образующиеся ионные связи [22]. При использовании отвердителя АСОТ-2 (50%-ный раствор продукта частичной гидролитической поликонденсации γ -аминопропилтриэтоксисилана в циклогексаноне) при комнатной температуре наблюдается медленный рост содержания гелевой фракции (величина гелевой фракции после 5 суток выдержки составляет 60-65%). Есть предположение, что это может быть связано с ингибирующим влиянием содержащегося в отвердителе циклогексанона на процесс отверждения эпоксидного олигомера [17]. Варьируя длину алкильного радикала и алкоксигруппы, а также, используя смесь алкококсисиланов (например дополнительно введя этилсиликата ЭТС-40), можно регулировать скорость и глубину процесса отверждения, а также физико-механические характеристики композиции. Применение таких композиций, обладающих хорошей эластичностью, особенно эффективно для защиты тонкостенных конструкций подвергающихся при эксплуатации деформациям из-за температурных перепадов и вибрации [23]. Использование в качестве сшивающего агента аминсилана способствует повышению адгезии полимера к стали [22], увеличению прочности при разрыве, снижению водопоглощения материала и улучшению его химической стойкости [24].

Влияние наполнителей и пигментов

Лакокрасочные материалы на основе ХСПЭ - грунтовки, замазки, водно-дисперсные краски, лаки, эмали и штукатурки, в обязательном порядке содержат наполнители и пигменты.

Наполнители применяются для упрочнения; повышения адгезии покрытий, атмосферостойкости, водостойкости, механических характеристик; регулирования блеска покрытий; снижения себестоимости ЛКМ. Обычно наполнители имеют белый цвет, иногда слегка окрашены. Количество вводимого наполнителя определяется укрывистостью и интенсивностью пигментов, с которыми они применяются.

Риск растрескивания покрытия может быть значительно снижен при использовании волокнистых или пластинчатых наполнителей. Форма и размер частиц также влияют на реологическое поведение ЛКМ [25].

Для создания огнезащитных материалов на основе ХСПЭ используются: пентаэритрит, полиаммонийфосфат, карбамид, меламина, оксид олова [26]. На основе аммониевых фосфатов и многоатомных спиртов получены «вспучивающиеся» материалы, у которых предел распространения горения составил 30 мм за 45 мин. Адгезионное соединение покрытия с подложкой сохраняется в процессе го-

рения и после его прекращения. Полученная композиция благодаря эпокси-содержащим модификаторам не выделяет токсичных продуктов при горении и может использоваться в качестве самозатухающего огнезащитного покрытия для строительных конструкций и кабельных силовых линий [27].

Покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена. Получение и свойства

В последнее время ведутся разработки по совершенствованию составов лакокрасочных покрытий и расширению областей их применения. Традиционно эмаль представляет собой суспензию пигментов в 10 - 12%-ном толуольном растворе хлорсульфированного полиэтилена [28-31] с гарантийным сроком хранения три месяца. Недостатками такой эмали на основе ХСПЭ являются недостаточная прочность образуемого покрытия и длительный период отверждения пленки. Исправить существующие недостатки таких эмалей способно введение наряду с хлорсульфинированным полиэтиленом соадгезива - хлорированного хлоропренового каучука [32]. Это приводит к улучшению эксплуатационных свойств, сокращению времени холодного отверждения покрытия и расширению области использования эмали.

Для повышения физико-механических, адгезионных свойств ХСПЭ к различным субстратам, а так же ряда других свойств используют различные модификаторы и добавки. Широкое применение нашли различные смолы, такие как эпоксидная [33, 34], формальдегидные смолы, нефтеполимерные смолы [35, 36] и т.д. В работах [12, 18, 37, 33] для повышения качества покрытия использовался эпоксидный олигомер ЭД-20, в качестве отвердителей – модифицированный диаминодифенилметан и триэтаноламин (в работе [34] – в качестве отвердителя использовался изофорондиамин). При модификации ХСПЭ эпоксидными олигомерами, эпоксидированным натуральным каучуком [38,39] происходит взаимодействие хлорсульфогрупп полимера с эпоксициклом модификатора что дополнительно стабилизирует ХСПЭ [19]. Полученные материалы устойчивы к действию агрессивных сред, термо- и огнестойкие, имеют хорошую эластичность и трещиностойкость, обладают повышенной, по сравнению с немодифицированными, водостойкостью (в 4 раза) и улучшенными прочностными характеристиками. Адгезионная прочность к металлической подложке увеличивается в 1,5-1,6 раза. Значительно повысить жизнеспособность эпокси-хлорсульфированных композиций позволяет добавление в систему окисленного атактического полипропилена [19]. В работе [40] показано, что использование циклоалифатических изоцианатов и аминоксодержащих кремнийорганических соединений для отверждения композиционных материалов на основе ХСПЭ и эпоксидных олигомеров позволяет получать покрытия с комплексом высоких технологических и эксплуатационных характеристик.

Введение нефтеполимерных смол в хлорсульфированный полиэтилен также имеет ряд характерных особенностей с увеличением в составе

композиций содержания НПС растет толщина однослойного покрытия при одинаковой вязкости исходной композиции, растет относительная твердость покрытий. Однако большие содержания НПС в составе покрытий приводят к некоторому ухудшению прочности при изгибе и снижению адгезии. с увеличением содержания НПС наблюдается снижение защитных свойств покрытий, особенно в щелочных и кислых средах. Причиной такого снижения является увеличение хрупкости и снижение адгезионных свойств покрытий с ростом содержания НПС в составе лаковых покрытий. Оптимальным является содержание НПС в составе покрытий не более 20 мас. % [35].

При использовании алифатических НПС в качестве модифицирующей добавки и отверждающего агента на основе ХСПЭ получены наполненные однокомпонентные защитные покрытия [36], по технологическим и эксплуатационным характеристикам превышающем аналог – эмаль ХП-7142 (ТУ 2313-022-54743950-2005), что позволило осуществить частичную замену (на 20-25%) дорогостоящего ХСПЭ и уменьшить количество (до 20%) токсичных растворителей.

Разработанные покрытия не только превосходят аналог по гидроизоляционным показателям, твердости и стойкости к воздействию стандартных сред: воды, щелочи и соляной кислоты, но и по большей стойкости (в 5-10 раз) к биоповреждению защищенных бетонных поверхностей [41,42] в модельных средах.

Использование в качестве модификаторов ХСПЭ фенолформальдегидных смол [43], а в качестве стабилизатора диизобутоксимоацетоацетата алюминия, приводит к изменению надмолекулярной структуры и значительному улучшению механических свойств, сохраняющиеся в процессе старения. Кроме того заморозить процесс структурирования при введении меламина-формальдегидной смолы в ХСПЭ [44] способен пигмент TiO_2 .

Для повышения адгезионных свойств ХСПЭ используется и продукт взаимодействия глицидилового эфира метакриловой кислоты и аналина [45, 46]. Проведенные исследования показали, что данный модификатор позволяет повысить адгезионную прочность композиции в 4-5 раз к СКЭП-40., к СКИ-3 и СКН-18 в 2 раза.

В работах [12,13, 47] показано влияние изоцианатосодержащих добавок на свойства полимерной смеси ХСПЭ – тройной этилен-пропиленовый каучук. Введение изоцианата в одну из фаз значительно изменяет картину, характерную для несоместимых полимерных смесей, не содержащих модифицирующих добавок. Введение малых добавок изоцианата (0.5-3%) улучшает стойкость полимеров и их смесей к окислительным процессам, светотепловому старению и другим параметрам при сохранении комплекса ценных свойств.

В патенте [48] авторами предложено в состав защитного покрытия на основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и хлорпарафина для повышения его долговечности, ударной прочности, обеспечения высоких антикоррозионных свойств и адге-

зии дополнительно ввести перхлорвиниловую смолу и глицериновый эфир канифоли. Это позволило сократить время сушки покрытия, исключить его микропористость, и тем самым увеличить водостойкость и атмосферостойкость после длительного воздействия различных агрессивных сред.

На основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) [12,49] разработан пленкообразующий гидрофобный интерполимер с биоцидными свойствами, хорошей адгезией к различным материалам (бетону, дереву, масляной краске, кафельной плитке) и высокой водостойкостью. Оптимальный состав интерполимерного покрытия составляет ПГМГ/ХСПЭ=19:81%. Лак Интерцид, представляющий собой раствор интерполимера в смеси органических растворителей используется для пролонгированной антимикробной защиты стен различных бытовых и промышленных объектов, защиты от биологического разрушения различного вида грибов деревянных конструкций, эксплуатируемых в условиях высокой влажности, для защиты емкостей с питьевой воды. Такие покрытия обеспечивает предотвращение биокоррозии и биообрастания различных материалов, а также вторичное микробное обсеменение питьевой воды, [50].

На основе ХСПЭ разработаны материалы, которые не изменяют своих характеристик при длительном воздействии УФ-излучения, влажности и повышенных температур и могут использоваться в качестве защитных покрытий в различных климатических регионах.

Для повышения стойкости к окислению при действии УФ-облучения, а также для улучшения прочностных и адгезионных характеристик авторы работы [51] использовали такие модифицирующие добавки как бутилат титана, оксиды металлов [52], мочевиноформальдегидный олигомер, диметилсилоксановый каучук, метилфенилдиметоксисилан. Исследования показали что, наблюдается резкое замедление процесса фотоокисления ХСПЭ модифицированного бутилатом натрия, ему несколько уступает по светостойкости ХСПЭ, модифицированный метилфенилдиметоксисиланом КО-9. Кроме того для этих же композиций наблюдается улучшение прочностных и адгезионных показателей (адгезия к металлу). Авторы [51] считают, что рост адгезионной прочности под действием модифицирующих добавок связан с образованием активных центров при введении в состав ХСПЭ групп NH, Si-O-Si, O-Ti.

При совместном введении сшивающего агента и оксидов металлов (например, Al_2O_3 , SiO_2) в ХСПЭ прочность системы повышается в 4 раза и достигает своего максимума на 15-е сутки. Оптимальная концентрация для оксидов металлов составляет 2 мас.%. Совместное введение в ХСПЭ сшивающего агента и TiO_2 повышает адгезионную прочность материала в 4 раза, а прочность материала после УФ-облучения увеличивается в 2-2,5 раза, по сравнению с немодифицированным ХСПЭ [16].

Композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена могут использоваться в качестве эффективного защитного покрытия, наносимого по

ржавой поверхности. В патенте [53] этот результат достигается тем, что состав для защитного покрытия, включающий хлорсульфированный полиэтилен, жидкий бутадиеновый карбоксилсодержащий каучук, толуол или ксилол, в качестве дополнительной модифицирующей добавки содержит агидол -2 (2,6-ди-третбутил-ди-4-метилфенол).

Для улучшения прочностных свойств покрытий на основе ХСПЭ используются различные наполнители. Авторы работы [54] в качестве наполнителей использовали органобетонит и корунд, модифицированный наноалмазами, в качестве сшивающего агента был использован аминсилоксановый отвердитель АГМ-9. Введение органобетонита в виде пасты способствовало лучшему распределению в композиции, чем введение в виде 10%-ного суперконцентрата. С увеличением содержания органобетонита в композиции (от 0 до 1%) происходит возрастание прочности при разрыве и снижение относительного удлинения (рис. 1).

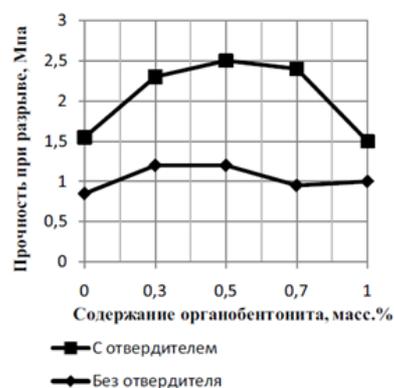


Рис. 1 – Зависимость прочности при разрыве пленок ХСПЭ от содержания органобетонита

Однако наибольшее значение прочности достигается при содержании наполнителя 0,5% масс. При большей концентрации ухудшается распределение наполнителя в полимере, что вызывает снижение прочности пленок.

Кроме получения лакокрасочных покрытий, ХСПЭ широко используется при разработке клеевых композиций для склеивания вулканизированной резины, металла и т.д. Основу клеевой композиции составляет хлорсульфированный полиэтилен, в качестве растворителя используют ароматические или хлорированные углеводороды. Модифицирующими агентами, обеспечивающим повышение адгезии к резине являются фосфорборсодержащий метакрилат [55], оксид цинка и ортофенилендиамин [56], диафен ФП [57]. Для повышения адгезии к металлу, в частности к стали, в качестве модифицирующего агента используется трихлорэтилфосфат или трихлорпропилфосфат [58].

Причиной повышения адгезионных показателей клея является увеличение концентрации функциональных групп при введении в состав модификатора, что приводит к увеличению полярности макромолекулы и густоты пространственной сетки клеевой пленки, что дополнительно приводит к упрочнению клеевой пленки.

Производство мастик для изготовления безрулонного и гидроизоляционного покрытия с пониженной горючестью. В состав такой мастики входит хлорсульфированный полиэтилен, растворенный в толуоле, модифицирующая добавка - перхлорвиниловая смола, минеральный наполнитель – мел или талькомагнезит, пигмент – сажу или любой другой неорганический пигмент, для придания мастики нужного цвета, отвердитель - 15%-ный раствор полиэтиленполиамина в бутаноле. Для повышения адгезии дополнительно вводят нефтеполимерную смолу марки Б, а для уменьшения горючести – негорючий пластификатор хлорпарафин ХП-470 марки А и антипирен трехокись сурьмы [59].

Состав для противокоррозийной и гидроизоляционной защиты сооружений, бассейнов выдержки промышленных сточных вод от гальванического производства, отходов загрязненных вод металлургического производства: состоит из хлорсульфированного полиэтилена, полиэтиленоксид с молекулярной массой 200 – 1000 и смеси солей синтетических жирных кислот (СЖК) $C_{10}-C_{18}$ [60].

Кроме того ХСПЭ используется для получения покрытий, сочетающих хорошие огнезащитные и теплозащитные свойства с декоративными. Композиция такого назначения состоит из хлорсульфированного полиэтилена, концентрата вермикулитовой руды на основе магниевого гидросиликата слоистого строения, а также неорганического пигмента для придания покрытию необходимой окраски [61].

В работе [62] в процессе механического смешения в присутствии хинолового эфира был получен интерполимер на основе смесей полиамида-6 (ПА-6) и ХСПЭ. Варьирование состава композиции позволило повысить в три раза ударную вязкость по сравнению с исходным полиамидом. Такой интерполимер, обладая хорошей адгезией к полиамиду и таким хлорсодержащим полимерам, как поливинилхлорид и поливинилиденхлорид, может быть использован в качестве клеевого слоя при производстве многослойных пленок.

Литература

1. Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг – М.: Химия, 1972. □ 224 с.
2. Энциклопедия полимеров. Т.3 / В.А. Кабанов [и др.]. □ М.: Советская энциклопедия, 1977. □ С. 102-107.
3. Хотин, Д.В. Регулирование свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Д.В. Хотин, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Пластические массы. □ 2003. □ №12. □ С. 9-11.
4. Хлорсульфированный полиэтилен. НИИЭНЕРГОХИМ, 1991. □ 39 С.
5. Ронкин, Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен / Г.М. Ронкин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 105с.
6. Мельников, И.А. Лакокрасочные материалы / И.А. Мельников. □ ЛитРес, 2011. □ 46с.
7. Осипчик, В.С. , Физико-механические свойства материалов на основе модифицированного ХСПЭ / В.С. Осипчик, Н.Д. Румянцева, Н.И. Соколова, А.Г. Яблоков, Е.Б. Яценко // Пластические массы. □ 1992. □ №4. □ С. 8-10.
8. Хотин, Д.В. Исследование процессов отверждения материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Д.В. Хотин, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Пластические массы. □ 2004. □ №8. □ С. 31-32.

9. Регулирование свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена. РЖ 19У. Технология полимерных материалов (Резина. Лакокрасочные материалы и органические покрытия. Вспомогательные материалы для производства полимеров и изделий из них). □ 2006. □ №13.
10. Хлорированный полиэтилен, сшитый аminosиланами. Влияние особых поперечных сшивок на его свойства. РЖ 19У. Технология полимерных материалов (Резина. Лакокрасочные материалы и органические покрытия. Вспомогательные материалы для производства полимеров и изделий из них). □ 2006. □ №11.
11. Калинина, Н.К. Разработка материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена с улучшенными прочностными и эксплуатационными свойствами: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.К. Калинина. □ М., 2011. □ 18 с.
12. Калинина, Н.К. Интерполимерные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.К. Калинина, А.И. Сакина, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – том XXVII. – №3. – С. 6872.
13. Перухин, М.Ю. Влияние изоцианатов на свойства смеси полимеров на основе хлорсульфированного полиэтилена и этилен-пропиленового каучука тройного / М.Ю. Перухин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №12. – С. 93-94.
14. Донцов, А.А. Хлорированные полимеры / А.А. Донцов, Г.Я. Лозовик, С.П. Новицкая. – М.: Химия, 1979. – 232с.
15. Онской, А.А. Влияние вулканизирующей группы на свойства резин на основе ХСПЭ / А.А. Онской, Е.Э. Шашкин, Г.Е. Заиков, Р.М. Асеев // Каучук и резина. □ 2000. □ Т.1. □ С. 24-26.
16. Нестеренкова, А.И. Регулирование структуры и свойств ПП органобентонитом / А.И. Нестеренкова, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, Осама Аль Хело // Пластические массы. □ 2003. □ № 12. □ С. 9-11.
17. Гумаров, А.Х. Влияние типа отвердителей на процесс формирования покрытий на основе ХСПЭ / А.Х.Гумаров, Р.М.Гарипов, М.В.Колпакова, О.В.Стойнов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №18. – С. 81-85.
18. Иванов, Е.Н. Регулирование структуры и свойств хлорсульфированного полиэтилена аминными соединениями / Е.Н. Иванов, Е.Д. Лебедева, В.С. Осипчик // Пластические массы. □ 2005. □ №6. – С. 21-23.
19. Калинина, Н.К. Способы регулирования свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.К. Калинина, В.С. Осипчик, Н.В. Костромина // Энциклопедия инженера химика. □ 2010. □ №10. □ С. 14-17.
20. Калинина, Н.К. Атмосферостойкие композиционные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена, модифицированного кремнийорганическими и металлоорганическими соединениями / Н.К. Калинина, Аркар Со, С.И. Мишкин, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Пластические массы. □ 2010. □ №10. □ С. 20-24.
21. Костромина, Н.В. Регулирование технологических и эксплуатационных свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.В. Костромина, Н.К. Калинина, В.С. Осипчик, Ю.В. Олихова, Т.В. Жукова // Пластические массы. □ 2012. □ №5. □ С. 3-6.
22. Owczarek, M. Chlorsulfonated polyethylene cross-linked with aminosilanes. The influence of specific crocc-linkes on some of its properties / M. Owczarek, M. Zaborski // Kausch und Gummi. Kunststoff. □ 2005. □ Т.58. □ №9. □ С. 432-437.

23. Костромина, Н.В. Регулирование технологических и эксплуатационных свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.В. Костромина, Н.К. Калинина, В.С. Осипчик, Ю.В. Олихова, Т.В. Жукова // Пластические массы. □ 2012. □ №5. □ С. 3-6.
24. Калинина, Н.К. Способы регулирования свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.К. Калинина, В.С. Осипчик, Н.В. Костромина // Энциклопедия инженера химика. □ 2010. □ №10. □ С. 14-17.
25. Быков, Е.А. Наполнители – важный компонент качественных лакокрасочных материалов / Е.А. Быков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. □ №1. – С. 10-12.
26. Hornsby, P.R. Flame retardancy and smoke suppression of chlorosulfonated polyethylene containing inorganic tin compounds / P.R. Hornsby, P. Winter, P.A. Cusack // Polymer Degradation and Stability. □ 1994. □ Volume 44. □ Issue 2. □ P. 177-184.
27. Калинина, Н.К. Самозатухающие композиции на основе модифицированного хлорсульфированного полиэтилена / Н.К. Калинина, Ака Со, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Энциклопедия инженера химика. □ 2010. □ №10. □ С. 29-32.
28. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие / под ред. М.Л. Лившиц, Б.И. Пшиялковский. □ М.: Химия, 1982. – 360 с.
29. CN 101942153, C08J3/09; C08L23/34; C09D123/34; C09D163/00; C09D5/08; C09D7/12. Single-component chlorosulfonated polyethylene anticorrosive paint and preparation method thereof / ZHENG CHANG; FENGXIAN JIAO; NANJING CHANGJIANG PAINT CO LTD. - CN20101516701 20101022; published 12.01.2011.
30. CN 102241927, C09D123/34; C09D5/08. Method for preparing chlorosulfonated polyethylene anticorrosive paint / SUXIA ZHANG □ CN20101168605 20100511; published 16.11.2011.
31. CN 101338098, C09D123/34. Method for producing chlorosulfonated polyethylene paint / ZHIQIANG HAN; HULUDAO HENGTONG SPECIAL PAINT - CN2008112352 20080714; published 07.01.2009.
32. Пат. РФ 2126807, МПК C09D123/28, C09D115/02. Эмаль / Б.С. Романов, А.Ф. Воронов, Г.И. Юдина, В.Ф. Харитонов, В.С. Магоня; патентообладатель Производственное объединение «Алексинский химкомбинат». – № 97100326/04; заявл. 10.01.1997; опубл. 27.02.1999. – 4 с.
33. Иванова, Е.Н. Исследование влияния аминных соединений на процессы сшивания хлорсульфированного полиэтилена, модифицированного эпоксидом / Е.Н. Иванова, Е.Д. Лебедева, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов 17 Международная конференция молодых ученых по химии химической технологии МКХТ-2003 М: РХТУ 2003. □ Т.17. □ С. 93-100.
34. Гумаров, А.Х. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена эпоксидными олигомерами / А.Х.Гумаров, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №11. - С. 138-140.
35. Гумаров, А.Х. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена нефтеполимерными смолами / А.Х.Гумаров, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №9. - С. 71-73.
36. Пат РФ 2478676, МПК C09D123/34, C09D5/08. Защитная композиция для покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена / В.Ф. Строганов, И.В. Беззвертная, Д.А. Куколева; патентообладатель Федерально-Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ). – №2011142060/05, заявл. 17.10.2011, опубл. 10.04.2013; бюл. №10
37. CN 102952345, C08K13/04; C08K3/04; C08K3/34; C08K5/12; C08K5/17; C08K5/18; C08K7/12; C08L23/34; C08L63/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J123/34; C09J163/00; C09K3/10. Preparation method of chlorosulfonated polyethylene sealant / ZHANG SUXIA. □ CN20111245894 20110825; published 25.08.2011.
38. Roychoudhury, A. FTIR and NMR Studies on Crosslinking Reaction between Chlorosulfonated Polyethylene and Epoxidized Natural Rubber / A. Roychoudhury, P. P. De, N. K. Dutta, N. Roychoudhury, B. Haidar, and A. Vidal // Rubber Chemistry and Technology: May 1993. □ Vol. 66. □ No. 2. □ Pp. 230-241.
39. Sujata Mukhopadhyay, Self-vulcanizable rubber blend systems based on epoxidized natural rubber and chlorosulfonated polyethylene: Effect of blend composition, epoxy content of epoxidized natural rubber, and reinforcing black filler on physical properties / Sujata Mukhopadhyay, S. K. De // Journal of Applied Polymer Science. □ May 1991. □ Volume 42. □ Issue 10. □ Pp. 2773-2786.
40. Гумаров, А.Х. Модифицированные покрытия на основе хлорсульфированного / А.Х.Гумаров, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – №12. - С. 20-25.
41. Строганов В.Ф. Защитные покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена / В.Ф. Строганов, И.В. Беззвертная, Д.А. Куколева // ЛакоКрасочная Промышленность – 2010, -№11. – С. 18-22.
42. Stroganov V.F. Comparative analysis of methods of investigating polymer biocorrosion processes / V.F. Stroganov, D.A. Kukoleva, A.S.Akhmetshin e. a. Polym.Sci.Ser. D. - 2009. - V.2. - №3. – P. 167-169.
43. Карякина, М.И. Влияние модификации хлорсульфированного полиэтилена на структурообразование и механические свойства пленок / М.И. Карякина, С.М. Лавенделе, Н.В. Майорова, З.Я. Берестнева, В.А. Каргин // Механика полимеров. – 1969. – №3. – С. 387-390.
44. Карякина, М.И. Атмосферостойкое покрытие на основе хлорсульфированного полиэтилена / М.И. Карякина, С.М. Лавенделе, Н.В. Майорова, Я.К. Ванга // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1970. – №2. – С. 42-44.
45. Каблов, В.Ф. Модификация композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена продуктами взаимодействия глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина / В.Ф. Каблов, А.В. Булгаков, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №10 – С. 13-15.
46. Пат. РФ 2394867, МПК C09J123/00; C09J123/06; C09J123/34. Клеевая композиция / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, А.В. Булгаков; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). □ № 2009120035/04; заявл. 26.05.2009; опубл. 20.07.2010; Бюл. №20. – 6 с.
47. Перухин, М.Ю. Клеевые и гидроизоляционные материалы на основе некоторых несовместимых смесей полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М.Ю. Перухин. □ Казань, 2006. □ 165 с.
48. Пат. РФ 2185407, МПК C09D123/34, C09D127/27, C09D193/04. Состав для защитного покрытия / В.П. Завадская, А.Г. Малков, Т.В. Безрукова; заявитель и патентообладатель Электроэнергетическая ассоциация «Корпорация Единый электроэнергетический комплекс»; Открытое акционерное общество «Проектно-исследовательский и научно-исследовательский институт

- по организации проектирования энергетического строительства «Оргэнергострой». – № 2000120027/04; заявл. 28.07.2000; опубл. 20.07.2002 – 4 с.
49. Воинцева, И.И. Интерполимеры с биоцидными свойствами на основе полигексаметиленгуанидина и хлорсульфированного полиэтилена / И.И. Воинцева, П.М. Валецкий. □ Черноголовка, 2000. – С. 71-72.
50. Доброхотский, О.Н. Изучение биоцидного действия интерполимерного действия интерполимерного покрытия на основе полигексаметиленгуанидина / О.Н. Доброхотский, Г.А. Зиновьев, И.И. Воинцева // Дезинфекция. Антисептик. – М.: «Велт», 2011. – С.36-41.
51. Осипчик, В.С. Физико-механические свойства материалов на основе модифицированного ХСПЭ / В.С. Осипчик, Н.Д. Румянцева, Н.И. Соколова, А.Г. Яболоков, Е.Б. Яценко // Пластические массы. – 1992. – №4. – С. 8-10.
52. Калинина, Н.К. Регулирование свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена / Н.К. Калинина, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. □ 2005. □ Т.19. □ №6. □ С. 113-116.
53. Пат. РФ 2156784, МПК C09D123/34, C09D5/08, C09D113/00. Состав для защитного покрытия / Ю.В. Емельянов, В.П. Шаболдин, В.Г. Баталов, С.П. Астанин; патентообладатели Емельянов Юрий Васильевич. Шаболдин Владимир Петрович, Баталов Валерий Григорьевич, Астанин Станислав Петрович. – № 99101727/04; заявл. 22.01.1999; опубл. 27.09.2000 – 5 с.
54. Калинина, Н.К. Получение композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена с добавлением органического наноалмазов / Н.К. Калинина, А.И. Сакин, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. –Том XXVI. – №3. – С. 110-113.
55. Пат. РФ 2435819, МПК C09J123/34. Клеевая композиция / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, И.А. Матвеева; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). □ № 2010126837/05; заявл. 30.06.2010; опубл. 10.12.2011; Бюл. №34. – 5 с.
56. CN 101942153, C08J3/09; C08L23/34; C09D123/34; C09D163/00; C09D5/08; C09D7/12. Single-component chlorosulfonated polyethylene anticorrosive paint and preparation method thereof / ZHENG CHANG; FENGXIAN JIAO; NANJING CHANGJIANG PAINT CO LTD. - CN20101516701 20101022; published 12.01.2011.
57. CN 102241927, C09D123/34; C09D5/08. Method for preparing chlorosulfonated polyethylene anticorrosive paint / SUXIA ZHANG □ CN20101168605 20100511; published 16.11.2011.
58. Пат. РФ 2401290, МПК C09J123/00; C09J123/26; C09J123/34. Клеевая композиция / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, А.В. Булгаков, Д.П. Грибеников; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). □ № 2009122696/05; заявл. 15.06.2009; опубл. 10.10.2010; Бюл. №28. – 6 с.
59. Пат. РФ 2447111, МПК C09D123/34, C09D5/18. Мас-тика кровельная гидроизоляционная / Р.Р. Юмагузин, С.Н. Лакеев; патентообладатель Юмагузин Рафаэль Рауфович. – № 2010120979/05; заявл. 24.05.2010; опубл. 10.04.2012; Бюл. №10. – 5 с.
60. Пат. РФ 2117683, МПК C09D7/14, C09D123/34. Способ получения материала для гидроизоляционного покрытия / С.С. Иванов, В.П. Завадская, С.П. Медунова; заявитель и патентообладатель Московский государственный вечерний металлургический институт. – № 94012974/04; заявл. 12.04.1994; опубл. 20.08.1998 – 6 с.
61. Пат. РФ 2057101, МПК C04B41/63, C04B26/04, C04B14:20. Способ изготовления защитно-декоративного покрытия / Т.Ю. Бибихина, В.М. Лукинский, Н.Ф. Ивлев, В.Н. Демелин, Д.М. Терещенко; патентообладатель Бибихина Татьяна Юрьевна. – № 93000673/04; заявл. 06.01.1993; опубл. 27.03.1996 – 4 с.
62. Насрат Кадом Абдул Карим. Получение совмещающих интерполимерных добавок на основе смесей ПА-6 и ХСПЭ в процессе их совместной механической обработки / Насрат Кадом Абдул Карим. М.: Химия, 1997. – С. 3-5.

© **А. Х. Гумаров** – асп. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Н. Е. Темникова** – асс. той же кафедры; **С. Н. Русанова** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав.каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **С. Ю. Софьина** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры; **В. Ф. Строганов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. химии и инженерной экологии в строительстве КГАСУ; **А. М. Мухаметова** – асп. той же кафедры; **Р. М. Гарипов** – д-р хим. наук, проф., зав.каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ.