

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНО-ПОЛИМОЧЕВИННЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЭПОКСИДНЫМИ СМОЛАМИ

А.В. Латышев, Н.А. Братасюк, В.В. Зуев

Александр Викторович Латышев

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1, п. Развилка, г.о. Ленинский, Московская обл., Российская Федерация, 142717

E-mail: avlat33@mail.ru

Никита Андреевич Братасюк (ORCID 0000-0002-0349-964X)

Лакокрасочный завод АО «КРОНОС СПб», ул. Полевая Сабиловская, 42, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197183

E-mail: bratasyukna@gmail.com

Вячеслав Викторович Зуев (ORCID 0000-0002-5366-6143)*

Филиал ФГБУ «Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова Национального Исследовательского Центра «Курчатовский Институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Большой пр., 31, В. О., Санкт-Петербург, Российская Федерация, 199004

E-mail: zuev@hq.macro.ru*

В работе описана модификация многокомпонентных полиуретано-полимочевинных антикоррозионных покрытий, применяемых для защиты металлических изделий сложной конфигурации эпоксидными смолами на базе бисфенолов А и F. Показано, что введение в композицию 1-10 вес.% эпоксидных смол приводит к росту твердости покрытий, при этом растет их эластичность (рост удлинения на разрыв до 40%) при незначительном росте предельной прочности (до 5%). Введение эпоксидных модификаторов приводит к росту коррозионной стойкости покрытий (снижение водопоглощения, сохранение устойчивости к катодному отслаиванию и требуемых величин переходного сопротивления при выдержке в солевых растворах в течении 30-100 дней). При добавлении эпоксидной смолы время жизни полиуретано-полимочевинной композиции остается относительно стабильным по мере увеличения концентрации (рост составляет не более 10%). Превышение оптимального количества смолы может привести к разделению фаз, что сильно сказывается на прочности материала. При этом относительное удлинение линейно снижается при росте количества эпоксидного модификатора. В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что свойства полиуретано-полимочевинных композиций сильно зависят от типа и концентрации используемой эпоксидной смолы. В рамках данной работы выбор оптимальной концентрации смолы в 5 мас.% обусловлен достижением оптимальных эксплуатационных характеристик в соответствии с требованиями эксплуатации покрытия. Покрытия с использованием в качестве модификатора эпоксидных смол могут быть рекомендованы для объектов, где предъявляются повышенные требования к антикоррозионной защите, например, в магистральных трубопроводах, эксплуатируемых при высоких температурах и значительных нагрузках.

Ключевые слова: полиуретаны, полимочевины, эпоксидные смолы, антикоррозионные покрытия

Для цитирования:

Латышев А.В., Братасюк Н.А., Зуев В.В. Модификация полиуретано-полимочевинных антикоррозионных покрытий эпоксидными смолами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 138–151. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7210.

For citation:

Latyshev A.V., Bratasyuk N.A., Zuev V.V. Modification of polyurethane-polyurea anti-corrosion coatings with epoxy resins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 7. P. 138–151. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7210.

MODIFICATION OF POLYURETHANE-POLYUREA ANTI-CORROSION COATINGS WITH EPOXY RESINS

A.V. Latyshev, N.A. Bratasyuk, V.V. Zuev

Alexander V. Latyshev

ООО Gazprom VNIIGAZ, Gazovikov st., 15, bld. 1, Razvilka, Leninsky municip., Moscow region, 142717, Russia

E-mail: avlat33@mail.ru

Nikita A. Bratasyuk (ORCID 0000-0002-0349-964X)

Paint and Varnish Plant JSC KRONOS SPb, Polevaya Sabirovskaya st., 42, St. Petersburg, 197183, Russia

E-mail: bratasyukna@gmail.com;

Vyacheslav V. Zuev (ORCID 0000-0002-5366-6143)*

Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named after B.P.Konstantinov of National Research Centre «Kurchatov Institute» –Institute of Macromolecular Compounds, Bolshoy ave., 31, V. I., St. Petersburg, 199004, Russia

E-mail: bratasyukna@gmail.com; zuev@hq.macro.ru*

The paper discusses the modification of multicomponent polyurethane-polyurea anticorrosive coatings used to protect metal products of complex configuration with epoxy resins based on bisphenols A and F. It has been demonstrated that the addition of 1-10 wt.% epoxy resins to the formulation results in an increase in the hardness of the coatings. At the same time, their elasticity has increased (elongation at break has increased up to 40%) with a negligible increase in ultimate strength (up to 5%). The introduction of epoxy modifiers leads to an increase in the corrosion resistance of the coatings (reducing water absorption, maintaining resistance to cathodic disbondment and the required values of transition resistance when exposed to salt solutions for 30-100 days). When adding epoxy resin, the lifetime of the polyurethane-polyurea composition remains relatively stable with increasing concentration (the increase is no more than 10%). Exceeding the optimum amount of resin may lead to phase separation, which significantly affects the strength of the material. In this case, the relative elongation decreases linearly with an increase in the amount of epoxy modifier. In general, the data collected suggest that the properties of polyurethane-polyurea compositions are highly dependent on the type and concentration of the epoxy resin used. In this work, the choice of the optimal resin concentration at 5 wt.% is based on achieving optimal performance characteristics in accordance with the operational requirements of the coating. Coatings that utilize epoxy resins as a modifier can be recommended for applications where increased requirements are imposed on anti-corrosion protection, such as in main pipelines operated at elevated temperatures and under significant loads.

Keywords: polyurethanes, polyurea, epoxy resins, anti-corrosion coatings

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проведено значительное количество исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик покрытий, удовлетворяющих возросшим требованиям к защите поверхностей от механических воздействий, агрессивных химических сред и экстремальных условий окружающей среды [1-6]. Одним из наиболее перспективных подходов является модификация полимочевино-полиуретановой матрицы введением эпоксидных смол.

В работе [7] авторы определили, что введение эпоксидного олигомера в полимочевиновую

матрицу повышает износостойкость и снижает коэффициент трения благодаря равномерному распределению компонентов в объеме полимерной матрицы с образованием ковалентных связей между полимочевиной и эпоксидной смолой. Исследование Аттара и Ли [8] было посвящено изучению взаимосвязи структуры эпокси-полимочевиновых композитов с их термомеханическими свойствами. Полученная гибридная межфазная эпоксидно-полимочевиновая матрица обладала повышенным модулем упругости, который значительно изменялся в зависимости от времени отверждения, вязкости эпоксидной смолы и типа полимочевины.

Важным вкладом в понимание модификации полиуретановых систем эпоксидными смолами является работа китайской научной группы [9], где изучено влияние эпоксидной смолы на свойства термопластичного полиуретана с эффектом памяти формы (SMPU). Было показано, что введение эпоксидной смолы приводит к подавлению кристаллизации мягкой фазы и увеличению содержания жесткой фазы, а также к химическому взаимодействию гидроксильных и эпоксидных групп модификатора с изоцианатными компонентами SMPU (прививка эпоксидной смолы к основной цепи полиуретановой матрицы). Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве растут с незначительным изменением памяти формы полимера при добавлении до 10 масс. % эпоксидной смолы, дальнейшее увеличение приводит к ухудшению этих показателей.

Недавние исследования полиуретанов [10] и полимочевин [11] на водной основе, модифицированных эпоксидной смолой, продемонстрировали, что оптимальная концентрация модификатора составляет 7 и 8 масс. %, соответственно. Авторы отмечали улучшение адгезии, механической прочности, водопоглощения и термической стабильности. Однако при такой концентрации наблюдается снижение эластичности материала, что ограничивает применение покрытий в условиях динамических нагрузок [11]. Эти результаты подчеркивают необходимость поиска компромисса между прочностью и гибкостью, особенно для покрытий, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Однако существующие исследования, как правило, ограничиваются узкими аспектами, такими как трибологические свойства [7] или температура стеклования [8], не учитывая комплексного влияния типа и концентрации эпоксидных смол на фазовую стабильность, долговременную коррозионную стойкость и водопоглощение.

Стоит отметить, что большинство работ, включая [7-13], сосредоточены на эпоксидных смолах на основе бисфенола А, тогда как введение эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F, обладающих меньшей вязкостью и повышенной гибкостью, изучено недостаточно.

В данной работе исследовано влияние структуры и концентрации эпоксидной смолы на свойства полиуретан/полимочевинных композиций. В качестве исследуемых компонентов были выбраны эпоксидная смола на основе бисфенола А (ЭД-20) и эпоксидная смола на основе бисфенола F (Araldite GY 285). Эти смолы демонстрируют различные эффекты на свойства покрытий благодаря

особенностям их молекулярной структуры. Выбор типа и концентрации эпоксидной смолы определяется условиями нанесения, требованиями конкретных эксплуатационных условий и необходимым балансом между механической прочностью, химической стойкостью и гибкостью.

В рамках исследования было изучено влияние концентрации эпоксидных смол (2,5; 5; 7,5 и 10 мас. %) на свойства отвержденного материала. Основное внимание уделено оценке влияния модификаторов на вязкость компонентов, сорбцию воды, а также на ключевые физико-механические параметры: твердость, предел прочности при растяжении и относительное удлинение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

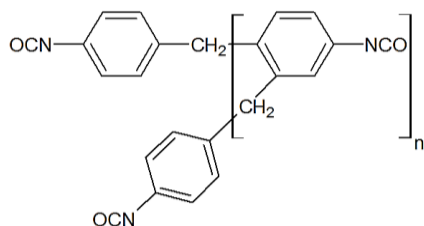
В качестве первоначальной рецептуры была выбрана двухкомпонентная полиуретан/полимочевинная композиция, соответствующая требованиям СТО Газпром 9.1-018-2012 в качестве наружного защитного покрытия для соединительных деталей, запорной арматуры и монтажных узлов трубопроводов с температурой эксплуатации от минус 20 °С до плюс 40 °С. Композиция является двухкомпонентной, состоящей из изоцианатного форполимера и гидроксилламинного отвердителя. Состав компонентов приведен в табл. 1.

Таблица 1
Исходные рецептуры отвердителя и форполимера
Table 1. Starting formulations of hardener and pre-polymer

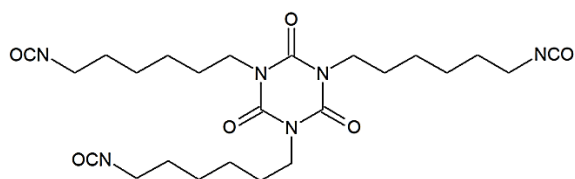
Наименование компонентов	Содержание компонентов, мас. %
Форполимер	
ПИЦ РМ-200	65,00
Воранол СР 4711	29,00
Desmodur N 3900	5,00
Отвердитель	
ПДА-800	53,70
МОСА	40,20
Триэтанолламин	2,00
Воранол RA-640	4,00
Спирт октиловый	0,10
Соотношение по массе – Форполимер:Отвердитель = 1,15:1,0	
Время жизни – 103 с	

При синтезе композиций были использованы:

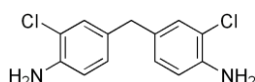
- олигомерный ароматический изоцианат на базе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с молекулярной массой $M_n = 340$ г/моль и содержанием –NCO групп 30,2-32% (РМ-200, производства Yantai Wanhua Co., Китай);



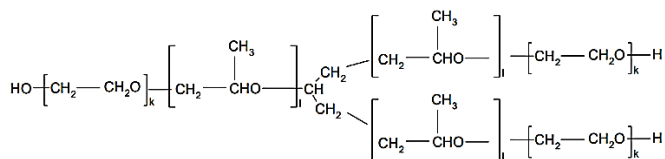
- тример гексаметилендиизоцианата с содержанием -NCO групп 23-24%, эквивалентный вес – 179, плотность при 20 °C – 1,15 г/см³, вязкость при 25 °C – 730±100 мПа·с (Desmodur N 3900, производства Covestro, Германия);



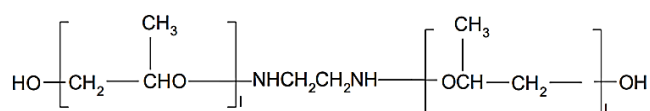
- 4,4'-метилден-бис-(2-хлоранилин) с молекулярной массой $M_n = 267$ г/моль (MOCA, Cuamine M, производства Ihara Chemical Ind., Япония);



- глицерин-пропоксилированный этоксилированный полиол с молекулярной массой $M_n = 4711$ г/моль, гидроксильным числом – 32-37 мг KOH/г, вязкостью – 790-870 мПа·с при 25 °C и плотностью 1,021 г/см³ (VORANOL 4711 производства Dow Chemical Co., США);

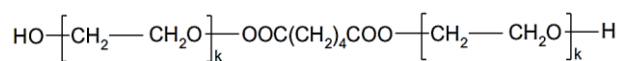


- полифункциональный полиол с молекулярной массой $M_n = 350$ г/моль, гидроксильным числом – 615-665 мг KOH/г, вязкостью – 21000 мПа·с при 25 °C и плотностью 1,011 г/см³ (VORANOL RA-640 производства Dow Chemical Co., США);

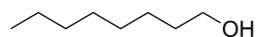


- полиэфир синтезированный на основе диэтиленгликоля и адипиновой кислоты (ПДА-800 производства Казанского завода синтетического

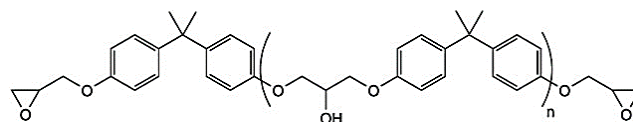
каучука, Россия). Молекулярная масса – 800 г/моль, массовая доля гидроксильных групп – 4,1-4,4%, массовая доля воды – не более 0,07 мас.%;



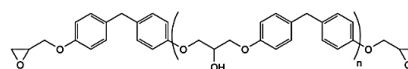
- октиловый спирт с молекулярной массой 130,23 г/моль и температурой кипения 195 °C (ООО Реахим, Россия);



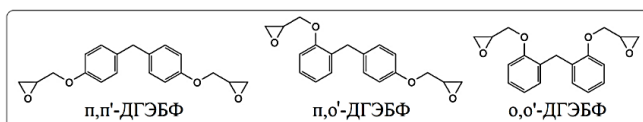
- эпоксидная смола на основе бисфенола А с эпоксидным эквивалентом – 184-195 г/экв, массовой долей гидроксильных групп – не более 1,7%, молекулярной массой – 360-400 г/моль и динамической вязкостью – 13000-20000 мПа·с при 25 °C (ЭД-20 производства НПК «СИНТЭК», Россия);



- эпоксидная смола на основе бисфенола F с эпоксидным эквивалентом – 163-172 г/экв, молекулярной массой – 326-344 г/моль и динамической вязкостью – 2000-3000 мПа·с при 25 °C (Araldite GY-285 производства Huntsman, США). Эпоксидные смолы на основе бисфенола F имеют более сложный химический состав (в сравнении со смолами на основе бисфенола А), поскольку в их составе наблюдается 3 изомера: п,п'-ДГЭБФ, п,о'-ДГЭБФ и о,о'-ДГЭБФ, а при производстве эпоксидных смол на основе бисфенола А получается практически только один изомер – п,п'-ДГЭБА. Наличие таких региоизомеров подтверждалось методами ВЭЖХ и ЯМР спектроскопии в ряде работ [14-16]. Согласно [15], смола Araldite GY-285 имеет следующее соотношение концентраций изомеров п,п'-ДГЭБФ: п,о'-ДГЭБФ : о,о'-ДГЭБФ = 29,6 : 39,5 : 12,6.



Изомеры



Все реактивы использовались без дополнительной очистки.

Синтез модифицированных композиций

Для синтеза форполимера расчетное количество полиизоцианата РМ-200 загружали в реактор. После полной загрузки изоцианата включали мешалку и добавляли в несколько стадий полиол Воранол СР 4711, предварительно высушенный под вакуумом при 60 °С. После каждой загрузки полиола производили контроль температуры в реакторе, при этом температура во время синтеза не должна быть выше 55-60 °С. Через 4 ч после загрузки полиола определяли процентное содержание изоцианатных групп. При необходимости время синтеза увеличивалось до достижения необходимого содержания -NCO групп. Затем добавляли Desmodur N-3900. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч и сливали в тару для хранения. Тару продували азотом и плотно запаковывали во избежание реакции форполимера с влагой воздуха.

Синтез отвердителя проводили в реакторе с мешалкой, оснащенном подогревом. Расчетное количество полиолов загружали в реактор и перемешивали в течение 15 мин. По истечении указанного времени добавляли триэтаноламин и МОСА. МОСА расплавляли до полного растворения при постоянном перемешивании при температуре (120±5) °С. После полного расплавления температуру снижали до 60 °С и добавляли октиловый спирт и эпоксидную смолу. Перемешивание вели в течение 2 ч, затем готовый отвердитель сливали в тару и плотно запаковывали.

Нанесение и отверждение композиций

Синтез полиуретан/полимочевинных покрытий осуществляли в результате реакции изоцианатного форполимера и гидроксиламинного отвердителя. Соотношение форполимер:отвердитель по массе сохраняли в диапазоне от 1,1:1,0 до 1,2:1,0 в зависимости от рецептуры.

Перед нанесением покрытия поверхность металла очищали от загрязнений, масел и ржавчины, затем подвергали абразивной обработке до шероховатости $S_a 2\frac{1}{2} - S_a 3$ по ISO 8501-1. Предварительно форполимер подогревали до температуры (30-40) °С при помощи ленточных нагревателей, а отвердитель – до (50-60) °С.

В промышленных условиях полиуретан/полимочевинные покрытия наносили с установки безвоздушного распыления высокого давления типа Graco REACTOR H-XP3 для двухкомпонентных систем с предварительным подогревом компонентов.

Нанесение композиции проводили путем многократного напыления до достижения задан-

ной толщины (не более 4,0 мм). Для получения образцов свободной пленки (тонкого высохшего слоя лакокрасочной композиции, отделенного от подложки) покрытие наносили на полимерную адгезионно-инертную подложку (лист полиэтилена, полипропилена, фторопласта и т.д.).

Подготовленные образцы с нанесенным покрытием перед испытаниями выдерживали в горизонтальном положении при температуре воздуха (20±2) °С и относительной влажности от 45% до 85% в течение 7 сут. Толщина отвержденного покрытия составляла от 2 до 4 мм.

Методы исследования композиций

Механические испытания проводились на разрывной машине Shimadzu AGS-X 5000 (Shymadzu, Japan) с максимальной нагрузкой до 5000Н и экстензометром в соответствии с ГОСТ 11262. Образцы вырезали из отлитых свободных пленок покрытия.

Для изучения водопоглощения использовали образцы в виде дисков диаметром 50 мм, вырезанных из свободных пленок. Диски взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, после чего помещали в химические стаканы, наполненные дистиллированной водой, нагретой до заданной температуры. Образцы погружали полностью в воду. Через каждые 10 сут. образцы извлекали из воды, просушивали фильтровальной бумагой до удаления избыточной влаги и немедленно взвешивали. После взвешивания образцы вновь помещали в воду для продолжения эксперимента. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение водопоглощения не менее трех образцов. При этом разница между индивидуальными результатами и средним арифметическим не должна превышать 10%. Такой подход обеспечивает достоверность и воспроизводимость данных о водопоглощении материала.

Кажущуюся (динамическую) вязкость композиций определяли по ГОСТ 25271-93 на цифровом вискозиметре Брукфильда (Fungilab VISCOLEAD ADV) с использованием шпинделей № 2 и 3 при скорости вращения шпинделя 20 мин⁻¹. Для нагрева образцов до заданной температуры использовали жидкостный термостат.

Измерение времени жизни композиции проводили с целью определения времени, в течение которого может наноситься покрытие. Определение времени жизни проводили в условиях, приближенных к реальным условиям нанесения. В чистую, сухую тару отбирали пробы компонентов и термостатировали. Отвердитель и форполимер смешивали

вали в расчетных соотношениях и включали секундомер. Компоненты тщательно перемешивали в течение 5-10 с. Далее смешанную композицию оставляли для наблюдения. Как только становилось невозможным нанесение материала из-за гелеобразования, секундомер выключали. Время с начала перемешивания композиции до времени гелеобразования являлось временем жизни композиции.

Твердость по Шору D определяли по ГОСТ 24621. Методика измерения заключается в использовании дюрометра. Образец покрытия помещается на ровную поверхность, и измерительная игла дюрометра плавно прижимается к покрытию с фиксированным усилием. Показания снимаются через 15 с. Измерение проводится в нескольких точках на образце, и для достоверности берется среднее арифметическое значение.

Измерение катодного отслаивания по ГОСТ 51164 проводится для оценки устойчивости покрытия к катодному отслаиванию в 3%-ном растворе хлорида натрия при температуре $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$ на образцах размером 150×150 мм. Для испытания подготавливали не менее трех образцов, которые должны соответствовать требованиям по внешнему виду, толщине и диэлектрической сплошности. В центре каждого образца сверлили отверстие диаметром 6 мм, создавая коническое углубление в металле. Образцы подготавливались аналогично процессу измерения переходного сопротивления. После этого они выдерживались в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 30 сут. при температуре испытания. Результатом испытания являлось среднее арифметическое значение площади катодного отслаивания, измеренной в квадратных сантиметрах, для трех образцов.

Методика измерения переходного сопротивления покрытия по ГОСТ 51164 заключалась в определении переходного сопротивления покрытия в 3%-ном растворе NaCl на образцах размером 100×100 мм, после 100 сут. испытания при температуре эксплуатации $80 \pm 3^\circ\text{C}$. Для проведения испытания к образцам с помощью герметика прикреплялись полиэтиленовые цилиндры. В прикрепленный цилиндр заливался 3%-ный раствор NaCl до уровня, не ниже 50 мм от поверхности покрытия. Переходное сопротивление покрытия измерялось с использованием тераомметра, при этом графитовый электрод погружался в раствор, обеспечивая необходимое электрическое соединение для измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства модифицированных композиций

В табл. 2 представлен анализ влияния различных концентраций эпоксидных смол ЭД-20 и Araldite GY-285 на эксплуатационные свойства композиции на основе полиуретан/полимочевины.

При добавлении эпоксидной смолы ЭД-20 время жизни полимочевинной композиции остается относительно стабильным по мере увеличения концентрации, варьируясь от 98 с (2,5%) до 105 с (10%). Поэтому добавление ЭД-20 не приводит к существенному нарушению процесса отверждения системы даже при увеличении концентрации.

Время жизни композиций, модифицированных Araldite GY-285, также остается стабильным при любых концентрациях и составляет от 95 с при 2,5% до 101 с при 10%, существенно не изменяя кинетики отверждения.

Таблица 2

Время жизни и механические свойства полиуретан/полимочевинных композиций, модифицированных эпоксидными смолами ЭД-20 и Araldite GY-285

Table 2. Pot life and mechanical properties of polyurethane/polyurea composites modified with epoxy resins ED-20 and Araldite GY-285

Содержание эпоксидной смолы, мас. %	Время жизни, с	Твердость по Шору D	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
Исходная рецептура	103	75	34,2	22,1
ЭД-20				
2,5	98	82	34,8	19,6
5	100	82	35,3	17,8
7,5	102	82	31,4	16,9
10	105	81	30,6	15,3
Araldite GY-285				
2,5	97	84	27,1	23,5
5	99	84	26,4	31,2
7,5	100	83	23,5	27,8
10	101	82	19,8	21,8

Твердость композиции по Шору Д существенно возрастает с добавлением ЭД-20, увеличиваясь с 75 до 82. Такое повышение жесткости объясняется за счет введения дополнительных поперечных связей между эпоксидной смолой и полиуретан/полимочевинной матрицы (рис. 1).

Твердость композиций с Araldite GY-285 выше по сравнению с ЭД-20 при одинаковых концентрациях. При введении 2,5 мас.% твердость по Шору Д достигает 84 ус. ед. Таким образом, можно предположить, что эта смола способствует образованию более жесткой и плотно сшитой структуры. Однако с увеличением концентрации твердость немного снижается, достигая 82 при 10 мас.%. Это снижение может быть вызвано введением избытка смолы, нарушением однородности структуры и появлению макромолекулярных областей в полимере, обладающих меньшей степенью сшивки.

Добавление ЭД-20 при низких концентрациях улучшает прочность при растяжении, достигая максимального значения 35,3 МПа при концентрации 5%. Дальнейшее увеличение содержания смолы приводит к снижению прочности и составляет 30,6 МПа при 10 мас.%. Эта закономерность позволяет предположить, что оптимальный уровень эпоксидной смолы способствует лучшему распределению напряжений и несущей способности матрицы. Превышение оптимального количества смолы может привести к разделению фаз, что сильно сказывается на прочности материала. При этом относительное удлинение линейно снижается при росте количества эпоксидного модификатора.

Введение эпоксидных смол также положительно влияет на технологичность материала. Это достигается за счет формирования взаимопроникающей структуры полиуретановой и эпоксидной сеток, что увеличивает плотность и прочность полимерной матрицы. При раскрытии эпоксидного цикла образуются гидроксильные группы, которые способны химически взаимодействовать с изоцианатными группами (рис. 1), способствуя формированию трехмерной полимерной сети, обладающей высокой устойчивостью к деформации и разрушению [7, 10, 11].

В отличие от эпоксидной смолы ЭД-20, которая демонстрирует первоначальное повышение прочности при растяжении, добавление Araldite GY-285 снижает прочность материала по мере добавления большего количества смолы. При этом относительное удлинение при разрыве полимочевины, модифицированной Araldite GY-285, имеет тенденцию по сравнению с ЭД-20. Значение

удлинения сначала повышается, достигая максимума в 31,2% при концентрации 5%, а затем линейно снижается до 21,8%. Это указывает на то, что благодаря меньшей жесткости молекулы эпоксидной смолы на бисфеноле F при небольших концентрациях удастся повысить гибкость материала за счет обеспечения баланса между жесткостью и пластичностью и снижения степени кристалличности, что объясняет высокие значения относительного удлинения. Однако при более высоких концентрациях происходит разделение фаз с уменьшением относительного удлинения, аналогично тому, как это происходит при модификации ЭД-20.

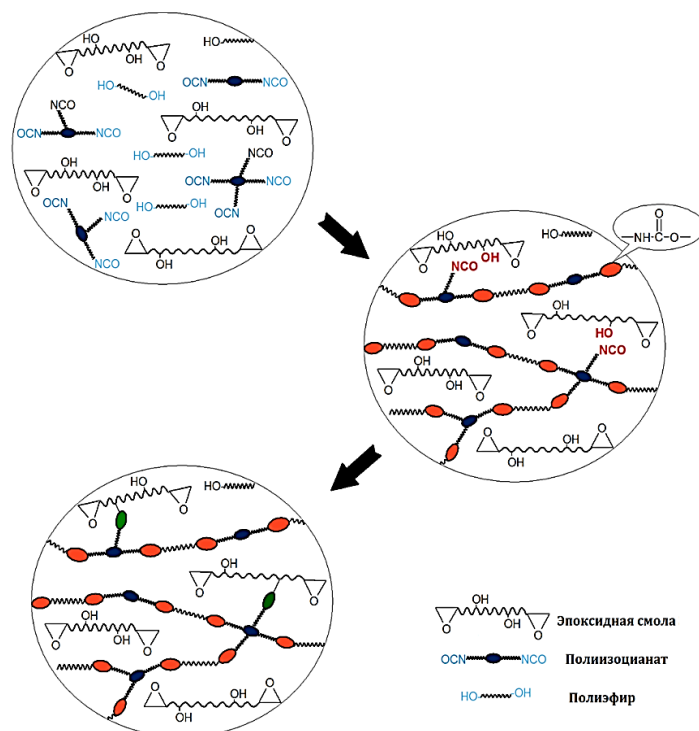


Рис. 1. Реакция взаимодействия гидроксильных групп эпоксидной смолы с изоцианатом

Fig. 1. The reaction between the hydroxyl groups in epoxy resin and isocyanate

Эпоксидные смолы на основе бисфенола А характеризуются жесткой и объемной молекулярной структурой. Ароматические кольца, соединенные метиленовой связью с двумя метильными группами, способствуют формированию прочной и устойчивой полимерной матрицы. Это обеспечивает покрытиям высокую твердость, прочность и износостойкость. Однако такая жесткость может ограничивать эластичность покрытия, увеличивая риск образования трещин или отслаивания при значительных деформациях или перепадах температуры.

Напротив, эпоксидные смолы на основе бисфенола F имеют меньший размер молекулы и большую подвижность молекулярной цепи по сравнению с эпоксидными смолами на бисфеноле А. Основное различие заключается в том, что вместо бисфенола А используется бисфенол F, в котором отсутствуют две метильные группы между ароматическими кольцами. Поэтому данный тип смол имеет меньшую молекулярную массу, что снижает межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, уменьшает вязкость. Дополнительно, из-за меньшей стерической загруженности молекулы бисфенола F обладают большей подвижностью, что облегчает их перераспределение в составе смолы. Вращение внутри молекулы бисфенола А ограничено из-за двух объемных метильных заместителей, расположенных у центрального атома углерода между двумя кольцами; эти метильные группы создают значительные стерические затруднения, ограничивая свободу вращения и подвижность отдельных фрагментов молекулы. Отсутствие метильных групп у центрального атома приводит к меньшему объему молекулы, большей гибкости и снижению межмолекулярных взаимодействий и обеспечивает более линейную конфигурацию молекулы, а также большее вращение вокруг центральных связей, что делает эпоксидные смолы на основе бисфенола F более гибкими в сравнении с эпоксидными смолами. В то же время уменьшенное количество гидроксильных групп снижает количество водородных связей между молекулами, что также способствует снижению вязкости.

В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что свойства полимочевинных композиций сильно зависят от типа и концентрации используемой эпоксидной смолы. ЭД-20 более эффективен в повышении прочности при растяжении и сохранении гибкости при более низких концентрациях, что делает его подходящим для применений, где механические характеристики имеют решающее значение. С другой стороны, Araldite GY-285 обладает большей твердостью и первоначальной гибкостью, но при более высоких концентрациях значительно снижает предел прочности при растяжении. Эти различия, вероятно, обусловлены особенностями химической структуры смол и их взаимодействия с исходной полимерной матрицей. В рамках данной работы выбор оптимальной концентрации смолы в 5 мас. % обусловлен достижением оптимальных эксплуатационных характеристик в соответствии с требованиями эксплуатации покрытия.

При большем содержании (7,5% и 10%) эпоксидная смола придает излишнюю жесткость из-за образования более плотной поперечно-сшитой сетки и снижает эластичность композиции, делая ее более склонной к микротрещинам при механическом воздействии. Кроме того, увеличение содержания смолы может привести к проблемам при изготовлении и переработке, таким как повышенная вязкость и пониженная текучесть, что будет оказывать сильное влияние на процесс нанесения и формирования конечного покрытия.

Присутствие эпоксидных смол в качестве модификаторов может существенно влиять на водопоглощение полимочевинных систем. Увеличение концентрации эпоксидной смолы (как на основе бисфенола А, так и на основе бисфенола F) приводит к постепенному росту водопоглощения (рис. 2), что объясняется изменением структуры, появлением дополнительных взаимодействующих с молекулами воды полярных функциональных групп и возникновением фазового расслоения между взаимопроникающими полимерными сетками. Однако характер сорбции несколько различается из-за структурных и химических различий выбранных эпоксидных смол.

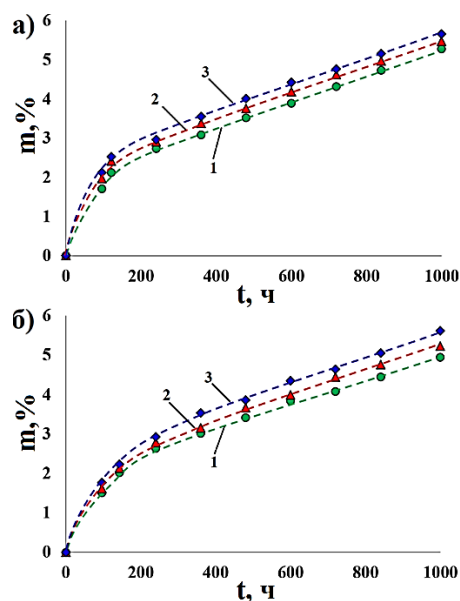


Рис. 2. Кривые водопоглощения (m) образцов, содержащих 5 мас.% (1); 7,5 мас.% (2) и 10 мас.% (3) эпоксидной смолы ЭД-20 (а) и Araldite GY-285 (б) в течение 1000 ч при 80 °С

Fig. 2. Water absorption (m) curves of samples with 5 % (1), 7.5 % (2) and 10 wt. % (3) of epoxy resin ED-20 (a) and Araldite GY-285 (b) after 1000 h at 80 °C

При 5% содержании ЭД-20 сорбция воды составила 5,28% спустя 1000 ч выдержки в дистиллированной воде при 80 °С. Такое снижение водопоглощения по сравнению с немодифицированной

полиуретан/полимочевинной композицией свидетельствует о снижении коэффициента диффузии воды благодаря образованию более плотной сшивки с наиболее оптимальной структурой полимерной сетки.

При более высоких концентрациях сорбция воды постепенно увеличивалась. При содержании смолы 7,5 мас. % поглощение воды составило 5,47 %, а при 10 мас.% - 5,66%. Увеличение водопоглощения может быть объяснено фазовым разделением полимочевинной матрицы и полиуретан/эпоксидной сетки, возникающим при синтезе композиций, и повышением свободного объема (образование большего количества микроканалов и полостей в объеме полимера) [17]. Несмотря на это, общее поглощение воды остается относительно умеренным, что указывает на то, что возникающее межфазовое расслоение при выбранных концентрациях не оказывает сильное влияние на процесс сорбции.

В композициях, модифицированных Araldite GY-285, наблюдалась аналогичная тенденция увеличения сорбции воды с увеличением концентрации смолы. Однако значения поглощения воды были неизменно ниже, чем у композиций с ЭД-20 при сопоставимых концентрациях. При 5%-ном содержании Araldite GY-285 сорбция воды составила 4,94%, что ниже, чем у композиции, модифицированной ЭД-20, при той же концентрации. Данное значение является самым низким показателем водопоглощения.

При увеличении концентрации до 7,5 мас.% и 10 мас.% сорбция воды увеличилась до 5,23% и 5,51%, соответственно. Как и в случае с эпоксидной смолой ЭД-20, такое поведение может быть связано с изменением структуры полимерной сетки и увеличением количества диффузионных каналов.

Обе эпоксидные смолы демонстрируют схожую тенденцию к увеличению водопоглощения при более высоких концентрациях. Однако полиуретан/полимочевинные композиции, модифицированные Araldite GY-285, имели более низкую сорбцию при любых концентрациях по сравнению с композициями, модифицированными ЭД-20. Это происходит, вероятно, благодаря своей способности образовывать более плотную сетчатую структуру внутри полимерной матрицы.

Эти результаты подчеркивают важность выбора подходящего типа и концентрации эпоксидной смолы для адаптации композиций полимочевины к конкретным условиям эксплуатации. Эпоксидная смола Araldite GY-285, как модификатор полиуретан/полимочевинной композиции, обеспечивает наилучший баланс между водопоглощением и

улучшенными эксплуатационными характеристиками материала при массовой концентрации 5%. Композиции с большим содержанием эпоксидной смолы, несмотря на повышенное водопоглощение, могут быть полезны для применений, где другие свойства (такие как механическая прочность или адгезия) имеют наибольший приоритет.

Исследование влияния эпоксидной смолы на реологические свойства полиуретан/полимочевинных покрытий при нанесении

Для успешного нанесения полимочевины с использованием установки высокого давления необходимо тщательно подбирать вязкость и температуру компонентов. Эти параметры определяют не только качество смешивания отвердителя и форполимера в сопле установки, но и равномерность нанесения покрытия, его адгезию и эксплуатационные характеристики [13].

Однородное смешение компонентов полимочевины в сопле установки высокого давления является ключевым фактором. Компоненты должны обладать максимально схожими показателями вязкости, чтобы обеспечить стабильный поток в шлангах подачи материала, эффективное смешивание и минимизировать вероятность образования дефектов. Слишком высокая вязкость затрудняет подачу материала через насосы и может привести к неравномерному смешиванию, в то время как слишком низкая вязкость в совокупности с высокой температурой может привести к разбрызгиванию, образованию дефектного покрытия и ухудшению механических свойств в результате слишком высокой скорости реакции. К тому же вязкость влияет не только на процесс смешивания, но и на стабильность подачи материалов через шланги и форсунки установки.

Оптимальный диапазон вязкости для компонентов полимочевины обычно составляет 200-800 мПа·с. Однако этот показатель является ориентировочным и может варьироваться в зависимости от природы состава и условий нанесения. При разработке и применении новых систем важно учитывать, как температура влияет на вязкость компонентов.

Немаловажно при разработке материала учитывать технические особенности установок нанесения с целью снижения нагрузки на оборудование и увеличением средней продолжительности работы устройства между отказами посредством снижения температуры и давления при нанесении. Это не только продлевает срок службы оборудования, но и позволяет минимизировать износ уплотнений, шлангов и форсунок, что особенно важно

при длительной эксплуатации в условиях высокой интенсивности работы. Снижение температуры и давления возможно за счет оптимизации вязкости компонентов и использования составов с улучшенными характеристиками текучести.

Температура компонентов напрямую влияет на их вязкость: с увеличением температуры вязкость уменьшается, что улучшает текучесть материалов и облегчает их смешивание. Для форполимера и отвердителей, содержащих 5 мас.% эпоксидных смол ЭД-20 и Araldite GY-285, были измерены показатели вязкости при различных температурах с помощью вискозиметра Брукфильда (рис. 3).

При температуре 20 °С вязкость форполимера составляет 1616 мПа·с, в то время как отвердитель с Araldite GY-285 имеет значительно более высокую вязкость – 14890 мПа·с, а отвердитель с ЭД-20 показывает еще более высокое значение – 21600 мПа·с.

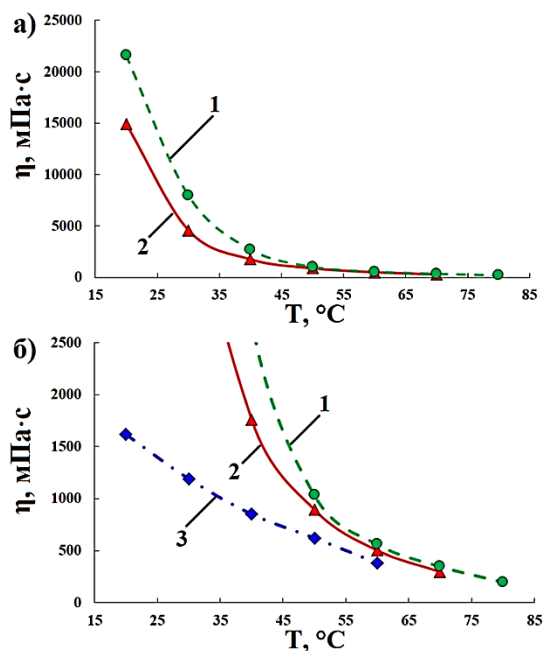


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) и отвердителей (а), содержащих 5 мас.% эпоксидной смолы ЭД-20 (а,1 и б,1) и Araldite GY-285 (а,2 и б,2), и форполимера (б,3) от температуры (Т). Рис. 3б является разверткой рис. 3а с увеличенным масштабом по оси ординат

Fig. 3. The dependence of the dynamic viscosity (η) on the temperature (Т) for hardeners containing 5% epoxy resin ED-20 (а,1 and б,1) and Araldite GY 285 (а,2 and б,2) and prepolymer (3). Fig. 3б is a scan of Fig. 3а with an increased scale along the ordinate axis

С увеличением температуры вязкость всех систем резко снижается. При 40 °С вязкость форполимера уменьшается до 850 мПа·с, а вязкость отвердителей снижается до 1760 мПа·с (Araldite GY-285) и 2722 мПа·с (ЭД-20), что значительно

улучшает условия подачи компонентов. При 60 °С вязкость форполимера – 380 мПа·с, отвердители с Araldite GY-285 и ЭД-20 имеют вязкости 503 мПа·с и 562 мПа·с соответственно, что указывает на оптимальную текучесть для смешивания. При дальнейшем увеличении температуры до 80 °С вязкость продолжает снижаться: для отвердителя с Araldite GY-285 она достигает 200 мПа·с, а с ЭД-20 – 350 мПа·с.

Исходя из полученных данных, оптимальной температурой для нанесения форполимера является 45-60 °С, отвердителя с Araldite GY-285 – 55-70 °С, а для отвердителя с ЭД-20 этот диапазон составляет 58-72 °С, поскольку вязкость этих компонентов при указанных температурах находится в пределах от 200 до 800 мПа·с. Прогрев компонентов до таких температур обеспечивает их текучесть, минимизирует нагрузку на насосы установки и способствует однородному смешиванию в сопле высокого давления.

Таким образом, контроль и регулирование вязкости компонентов на этапе производства и нанесения становится важнейшей задачей для достижения высоких эксплуатационных характеристик полимочевинных покрытий.

Влияние эпоксидного модификатора на антикоррозионные и эксплуатационные свойства Катодное отслаивание и переходное сопротивление композиций

Измерение переходного сопротивления и катодного отслаивания покрытий является важным этапом при оценке их эксплуатационных характеристик, особенно для наружных покрытий трубопроводов. Трубопроводы эксплуатируются в сложных условиях, где на их поверхность воздействуют влага, химически агрессивные среды, перепады температур и механические нагрузки. Надежная антикоррозионная защита обеспечивает сохранение целостности трубопровода, продлевая его срок службы и снижая затраты на ремонт и обслуживание. Кроме того, регулярная оценка антикоррозионных свойств способствует повышению надежности оборудования при транспортировке углеводородов и снижении экологических рисков, связанных с возможными утечками.

Сначала определяли катодное отслаивание покрытия при 80 °С в течение 30 дней. По завершении испытаний было зафиксировано значение площади отслаивания материала для каждой композиции (табл. 3). Для покрытия, содержащего эпоксидную смолу ЭД-20 в количестве 5 мас. %, данный показатель составил 7,55 см², тогда как для композиции с использованием смолы Araldite

GY-285 (при аналогичной концентрации) площадь отслаивания оказалась несколько меньшей – 6,5 см². Эти результаты находятся в пределах нормы, установленной стандартом ОТТ-25.220.01-КТН-113-14 (ПАО «Транснефть»), которая допускает максимальную площадь отслаивания до 10 см².

Покрытия, содержащие эпоксидные смолы в качестве модификатора, демонстрируют различия в уровне защитных свойств, что было подтверждено результатами переходного сопротивления (рис. 4 и табл. 3). Для покрытия с использованием эпоксидной смолы ЭД-20 было зафиксировано зна-

чение удельного электрического сопротивления $3,75 \cdot 10^8$ Ом·м² после 30 сут. при температуре 80 °С, что соответствует требованиям стандарта ПАО «Транснефть». Однако при длительных испытаниях в течение 100 сут. удельное сопротивление снизилось до $8,96 \cdot 10^6$ Ом·м², что не удовлетворяет более строгим нормативам СТО Газпром. Такое снижение сопротивления связано с постепенным проникновением влаги в структуру покрытия по диффузионным каналам и ухудшением его барьерных свойств, что коррелирует с ранее рассмотренными данными по водопоглощению.

Таблица 3

Антикоррозионные свойства композиций, модифицированных эпоксидными смолами ЭД-20 (5 мас.%) и Araldite GY-285 (5 мас.%)

Table 3. Anticorrosive properties of compositions modified with epoxy resins ED 20 (5 wt.%) and Araldite GY-285 (5 wt.%)

Марка эпоксидной смолы	Норма по ОТТ -25.220.01-КТН-113-14 для Пк-80 (ПАО «Транснефть»)	Норма по СТО Газпром 9.1-018-2012 для Пк-80 (Газпром)	Результат испытаний
Катодное отслаивание			
ЭД-20	Не более 10 см ²	Не более 10 см ²	7,55 см ²
Araldite GY-285			6,50 см ²
Переходное сопротивление			
ЭД-20	Не менее 10 ⁷ Ом·м ² (30 суток при 80 °С)	Не менее 10 ⁷ Ом·м ² (100 суток при 80 °С)	3,75·10 ⁸ Ом·м ² (30 сут.) 8,96·10 ⁶ Ом·м ² (100 сут.)
Araldite GY-285			6,12·10 ⁸ Ом·м ² (30 сут.) 2,52·10 ⁷ Ом·м ² (100 сут.)

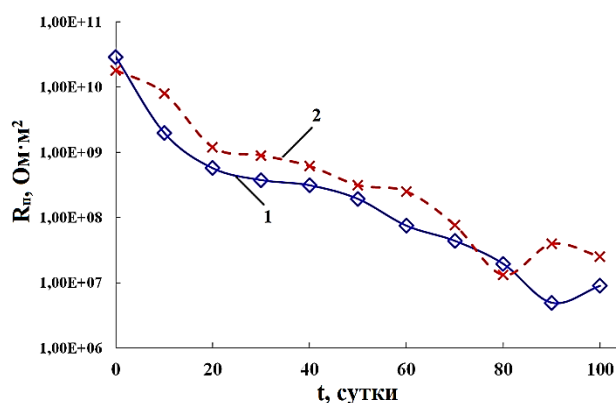


Рис. 4. Графики изменения среднего значения переходного сопротивления покрытий, модифицированных эпоксидной смолой, при 80 °С от времени: 1 – ЭД-20, 2 – Araldite GY-285
Fig. 4. Graphs of the average transient resistance values of coatings modified with epoxy resins over time at 80 °С: 1 – ED-20, 2 – Araldite GY-285

В свою очередь, покрытия на основе эпоксидной смолы Araldite GY-285 показали более высокую стойкость. Через 30 сут. удельное сопротивление составило $6,12 \cdot 10^8$ Ом·м², что в полной степени соответствует требованиям стандарта ПАО «Транснефть». По итогам 100 сут. при температуре

80 °С покрытие продемонстрировало удельное сопротивление $2,52 \cdot 10^7$ Ом·м², что также является положительным значением согласно СТО Газпром (не менее 10^7 Ом·м²). Это указывает на повышенную устойчивость покрытия с Araldite GY-285 к воздействию влаги и температурных нагрузок, что делает его более предпочтительным для длительной эксплуатации в агрессивных условиях.

Значительное снижение удельного электрического сопротивления полиуретанового покрытия, наблюдаемое на 70-90 сут. испытаний, с последующим восстановлением значений может быть объяснено сочетанием физических и химических процессов, происходящих в покрытии при его взаимодействии с электролитом. Данный процесс необходимо рассматривать со стороны механизма коррозии и образующихся продуктов реакции.

На начальном этапе в покрытии происходит относительно быстрое проникновение молекул воды через дефекты полимерной матрицы (такие как поры и микротрещины), что приводит к снижению изоляционных свойств. Вследствие низкой сорбции электролита коррозия на данном этапе не-

значительна, но происходит активация анодной реакции и появление в пленке ионов Fe^{2+} . По мере проникновения электролита в покрытие образуются проводящие каналы, что приводит к резкому снижению удельного электрического сопротивления. Образование проводящих путей в органическом покрытии происходит из-за воздействия воды на гидрофильные участки пленки с последующим образованием взаимосвязей между этими участками [17, 18]. С накоплением в пленке ионов Fe^{2+} происходит постепенное увеличение концентрации катионов металла электролита, которые проникают в пленку совместно с анионами электролита. В середине испытаний полиуретановое покрытие, вероятно, достигает точки насыщения, когда электролит проникает внутрь и заполняет микродефекты и поры.

Взаимодействие между покрытием и электролитом может привести к образованию продуктов коррозии и пассивирующей пленки на границе раздела металл-покрытие. Образующиеся растворимые продукты коррозии также выступают в качестве электролита, но уже в объеме пленки, что и приводит к резкому уменьшению сопротивления пленки и сильной интенсификации процесса коррозии. Именно данный процесс наблюдается на графике изменения переходного сопротивления между 70 и 80 сут. для Araldite GY-285 и между 80 и 90 сут. для ЭД-20 (рис. 3).

В то же самое время образующиеся продукты коррозии и продукты разложения полимера закупоривают проводящие каналы и препятствуют дальнейшему проникновению электролита к металлической подложке. Поэтому происходит восстановление переходного сопротивления покрытия. Однако появление новых путей для прохождения электролита определяет дальнейшее общее снижение значений переходного сопротивления. Схожее поведение также отмечалось в ряде научных работ отечественных и зарубежных исследователей [19-23].

Полученные результаты подчеркивают важность выбора эпоксидной смолы в составе полимерных покрытий для обеспечения их соответствия различным эксплуатационным стандартам. Покрытия с использованием Araldite GY-285 могут быть рекомендованы для объектов, где предъявляются повышенные требования к антикоррозионной защите, например, в магистральных трубопроводах, эксплуатируемых при высоких температурах и значительных нагрузках.

Время полного отверждения композиций

Определение времени полного отверждения покрытия при различных температурах окружающей среды необходимо для оценки его эксплуатационных характеристик в реальных условиях. Этот параметр позволяет определить, как долго покрытие будет достигать своих оптимальных механических и физико-химических свойств при определенных климатических условиях. Важно учитывать, что температура окружающей среды может существенно влиять на скорость химических реакций отверждения, что в свою очередь отражается на долговечности покрытия.

Такие измерения необходимы при разработке технологических процессов нанесения покрытия, особенно для выбора условий нанесения в зависимости от сезона или географического региона. Например, в условиях низких температур процесс отверждения замедляется, что требует корректировки времени выдержки или применения дополнительных источников тепла. В теплых климатических условиях, напротив, покрытие может отвергаться быстрее, что позволяет ускорить производственный процесс. Кроме того, данный технологический параметр важен для правильной оценки сроков эксплуатации. Недостаточное отверждение перед эксплуатацией может привести к ухудшению характеристик покрытия, таким как снижение адгезии или стойкости к внешним воздействиям [24].

Для измерения времени полного отверждения покрытия, содержащего 5 мас.% эпоксидной смолы Araldite GY-285, при различных температурах образцы помещали в заданные температурные условия. Через каждые 3 ч выдержки образцы извлекались и нагревались/охлаждались до комнатной температуры для проведения измерений. Определение времени полного отверждения основывалось на достижении постоянных значений твердости и прочности при растяжении, которое фиксировалось при повторных измерениях. Если твердость и предел прочности при растяжении переставали изменяться, считалось, что процесс отверждения завершен.

Таблица 4

Время полного отверждения покрытия в зависимости от температуры окружающей среды
Table 4. The time required for complete cure of the coating in dependence on the ambient temperature

Температура отверждения, °C	0	10	15	20	25	30	35	40
Время полного отверждения покрытия, ч	93	81	75	72	69	63	57	54

Результаты исследования, представленные в табл. 4, демонстрируют, что с увеличением температуры окружающего воздуха процесс полного отверждения покрытия значительно ускоряется. Например, при температуре 0 °С полное отверждение занимает 93 ч, в то время как при 40 °С этот процесс завершается всего за 54 ч. Такая зависимость обусловлена повышением скорости химических реакций между компонентами состава при увеличении температуры [25-32].

Кроме того, полученные данные свидетельствуют о важности соблюдения температурного режима при нанесении и эксплуатации покрытий. Оптимальные условия отверждения позволяют добиться необходимых эксплуатационных характеристик. Повышенная температура способствует более равномерному протеканию процесса полимеризации и формированию более регулярной структуры покрытия, что положительно сказывается на его свойствах.

При низких температурах процесс отверждения замедляется, что может приводить к ухудшению характеристик покрытия, связанному с неполнотой полимеризации. Это особенно важно учитывать при работе в условиях холодного климата, где могут потребоваться дополнительные меры для обеспечения надлежащего отверждения, такие как предварительный подогрев компонентов или использование термокамер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования модификации полиуретаново-полимочевинных антикоррозионных покрытий эпоксидными смолами на основе бисфенола А (ЭД-20) и бисфенола F (Araldite GY-285). Показано, что введение до 5 мас.% этих модификаторов позволяет существенно повысить твердость этих покрытий (более чем на 10%) при увеличении их эластичности (удлинение на разрыв возрастает при оптимальной концентрации более чем на 40%). Покрытия с использованием в качестве модификатора эпоксидной смолы Araldite GY-285 могут быть рекомендованы для объектов, где предъявляются повышенные требования к антикоррозионной защите, например, в магистральных трубопроводах, эксплуатируемых при высоких температурах и значительных нагрузках.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang R., Huang W., Lyu P., Yan S., Wang X., Ju J. Polyurea for Blast and Impact Protection: A Review. *Polymers*. 2022. V. 14. N 13. P. 2670. DOI: 10.3390/polym14132670
2. Романов С.В., Ботвинова О.А., Тимаков Е.А., Чижова Л.А., Панов Ю.Т. Разработка композиции на основе полимочевины с увеличенным сроком жизни. *Тонкие хим. технологии*. 2021. Т. 16. № 2. С.176–183. Romanov S.V., Botvinova O.A., Timakov E.A., Chizhova L.A., Panov Yu.T. Development of a polyurea-based composition with an extended life span. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2021. V. 16. N 2. P. 176–183 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2021-16-2-176-183.
3. Wang H., Chen R., Song D., Sun G., Yu J., Liu Q., Liu J., Zhu J., Liu P., Wang J. Silicone-modified polyurea-interpenetrating polymer network fouling release coatings with excellent wear resistance property tailored to regulations. *J. Coll. Interf. Sci.* 2024. V. 653 (Pt A). P. 971–980. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.09.129.
4. Wang Y., Ding L., Lin J., Qiu X., Wu C., Liu C., Tian Y., Zhang R., Huang W., Ma M. Recent Developments in Polyurea Research for Enhanced Impact Penetration Resistance and Blast Mitigation. *Polymers*. 2024. V. 16. N 3. P. 440. DOI: 10.3390/polym16030440.
5. Аржаков М.С., Яковлев П.П., Ярышева А.Ю., Лопаткин А.И., Ярославов А.А. Механические свойства изоляционных покрытий на основе модифицированной полимочевины. *ДАН сер. хим.* 2021. Т. 497. № 1. С. 25–27. Arzhakov M.S., Yakovlev P.P., Yarysheva A.Y., Lopatkin A.I., Yaroslavov A.A. Mechanical Properties of Insulation Coatings Based on Modified Polyurea. *DAN. Ser. Khim.* 2021. V. 497. P. 25–27 (in Russian). DOI: 10.31857/S2686953521020035.
6. Сизяков М.И. Материалы и противокоррозионные разработки в морской и подводной добыче нефти и газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 6-16. Sizyakov M.I. Materials and Anti-Corrosion Developments in Marine and Subsea Oil and Gas Production. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 6-16 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6739.
7. Keresten A., Ostanin S.A., Zuev V. Advanced liquid epoxy and polyurethane materials: Internal and external coatings for pipeline and tubing protection. *E3S Web Conf.* 2021. V. 225. N 05004. DOI: 10.1051/e3sconf/2021.
8. Lobanovskaya E.S., Mokeev M.V., Zuev V.V. Polyurethane coatings modified with ladder-like polysiloxane. *Polym. Adv. Technol.* 2024. V.35. N 1. P. e6249. DOI: 10.1002/pat.6249.
9. Shen D., Shi S., Xu T. Synthesis and performance evaluation of epoxy resin-modified shape memory polyurethane sealant. *J. Testing Evaluat.* 2018. V. 46. N 4. 20170298 DOI: 10.1520/JTE20170298.
10. Liu X., Sun F., Liu Y. Synthesis and properties of castor oil-based cationic waterborne polyurethane modified by epoxy resin. *Colloid Polym. Sci.* 2024. V. 302. N 1. P. 1–10. DOI: 10.1007/s00396-023-05174-2.
11. Wang J., Wang J., Wang S., Wen S., Chen K., Xie C., Yuan C. Study on the synthesis and properties of waterborne polyurea modified by epoxy resin. *Polymers*. 2022. V. 14. N 1. P. 2283. DOI: 10.3390/polym14112283.
12. Hu H., Yu S., Wang M., Ma J., Liu K. Tribological properties of epoxy/polyurea composite. *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. N 9. P. 748–752. DOI: 10.1002/pat.1347.

13. **He L., Attard T.L., Zhou H., Brooks A.** Integrating energy transferability into the connection-detail of coastal bridges using reinforced interfacial epoxy-polyurea reaction matrix composite. *Compos. Struct.* 2019. V. 216. P. 89–103. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.02.094.
14. **Knox S.T., Wright A., Cameron C., Fairclough J.P.A.** Well-defined networks from DGEBA—the importance of regioisomerism in epoxy resin networks. *Macromolecules.* 2019. V. 52. N 18. P. 6861–6867. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01441.
15. **Ponten A., Zimerson E., Sorensen O., Bruze M.** Chemical analysis of monomers in epoxy resins based on bisphenols F and A. *Contact Dermatitis.* 2004. V. 50. N 5. P. 289–297. DOI: 10.1111/j.0105-1873.2004.00319.x.
16. **Knox S.T., Wright A., Cameron C., Fairclough J.P.A.** Structural variation and chemical performance—a study of the effects of chemical structure upon epoxy network chemical performance. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V. 3. N 7. P. 3438–3445. DOI: 10.1021/acsapm.1c00378.
17. **Attard T.L., Li H.** Molecular Resiliency and Chemical Bond Richness of Interfacial Epoxy-Polyurea Matrix linked to Characteristics of Glass Transition Temperature. *Mater. Today Commun.* 2019. V. 20. P. 100560. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100560.
18. **Chen X., Zhao S., Yuan A., Chen S., Liao Y., Fu X., Lei J., Jiang L.** Enabling the Epoxy-Based Polyurea with Adjustable Mechanical Properties, Recyclability, and 3D Shape Configuration. *Macromolecules.* 2024. V. 57. N 1. P. 294–304. DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01688.
19. **Kalimullin A.V., Saprykina N.N., Zuev V.V.** The Effect of Type of Filler on Microphase Separation and Reinforcement in Polyurethane Based Composites. *J. Macromol. Sci. Pt. B. Phys.* 2021. V. 60. N 6. P. 391–401. DOI: 10.1080/00222348.2020.1855830.
20. **Zeng M., Zhang L.** Effects of reaction and cure temperatures on morphology and properties of poly(ester-urethane). *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. N 1. P. 708–714. DOI: 10.1002/app.23421.
21. **Mokeyev M.V., Ostanin S.A., Saprykina N.N., Zuev V.V.** Microphase structure of polyurethane-polyurea copolymers as revealed by solid-state NMR: effect of molecular architecture. *Polymer.* 2018. V. 150. P. 72–83. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.07.014.
22. **Bratasyuk N.A., Ostanin S.A., Mokeyev M.V., Zuev V.V.** Water transport in epoxy/ polyurethane interpenetrating networks. *Polym. Adv. Technol.* 2022. V. 33. P. 3173–3191. DOI: 10.1002/pat.5769.
23. **Bratasyuk N.A., Latyshev, A.V., Zuev V.V.** Water in Epoxy Coatings: Basic Principles of Interaction with Polymer Matrix and the Influence on Coating Life Cycle. *Coatings.* 2023. V. 14. N 1. P. 54. DOI: 10.3390/coatings14010054.
24. **Neshati J., Rezaei F., Akbarinezhad E.** Evaluation of protection against corrosion of thick polyurethane coating by electrochemical impedance spectroscopy. *Surf. Eng.* 2008. V. 24. N 6. P. 470–474. DOI: 10.1179/174329408X326885.
25. **Панов А.А., Пацино А.В., Маслов В.А., Панин А.Л., Полюдченков А.В., Антонов В.Н., Жуль В.И.** Изменение электрических характеристик компаундов при выдержке в воде и водно-солевых растворах. *Электротехника.* 2020. № 5. С. 67–73. **Panov A.A., Patsino A.V., Maslov V.A., Panin A.L., Polyudchenkov A.V., Antonov V.N., Zhun V.I.** Changes in electrical characteristics of compounds when kept in water and water-salt solutions. *Electrotehnika.* 2020. N 5. P. 67–73 (in Russian).
26. **van Westing E.P.M., Ferrari G.M., de Wit J.H.W.** The determination of coating performance with impedance measurements - II. Water uptake of coatings. *Corros. Sci.* 1994. V. 36. N 6. P. 957–977. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90197-X.
27. **Hernández L.S., del Amo B., Romagnoli R.** Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments. *Anti-Corros. Methods Mater.* 1999. V. 46. N 3. P. 194–204. DOI: 10.1108/00035599910273331.
28. **Akbarinezhad E., Faridi H.R.** Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy. *Surf. Eng.* 2008. V. 24. N 4. P. 280–286. DOI: 10.1179/174329408X326524.
29. **Iqbal N., Tripathi M., Parthasarathy S., Kumar D., Roy P. K.** Polyurea spray coatings: Tailoring material properties through chemical crosslinking. *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 123. P. 201–208. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.005.
30. **Shojaei B., Najafi M., Yazdanbakhsh A., Abtahi M., Zhang C.** A review on the applications of polyurea in the construction industry. *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. N 8. P. 2797–2812. DOI: 10.1002/pat.5277.
31. **Toader G., Diacon A., Axinte S.M., Mocanu A., Rusen E.** State-of-the-Art Polyurea Coatings: Synthesis Aspects, Structure–Properties Relationship, and Nanocomposites for Ballistic Protection Applications. *Polymers.* 2024. V. 16. N 4. P. 454. DOI: 10.3390/polym16040454.
32. **Pikhurov D.V., Zuev V.V.** Kinetics of formation of microstructure in polyurethane foams infused with micro and nanosized carbonaceous fillers. *Polym. Eng. Sci.* 2019. V. 59. N 5. P. 941–948. DOI: 10.1002/pen.25040.

Поступила в редакцию 24.01.2025

Принята к опубликованию 22.04.2025

Received 24.01.2025

Accepted 22.04.2025