

На правах рукописи

Дебердеев Тимур Рустамович

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ ЭЛАСТИЧНЫХ ЭПОКСИАМИННЫХ
МАТРИЦ БЕЗ ПОДВОДА ТЕПЛА

05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2005

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимеров и композиционных материалов Казанского государственного технологического университета и в лаборатории фотодинамических процессов Института проблем химической физики РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Новиков Геннадий Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Чалых Анаголий Евгеньевич

доктор химических наук, профессор
Ланцов Владимир Михайлович

Ведущая организация Институт химической физики РАН, г. Москва

Защита состоится «5 октября» 2005 года в 13 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.080 01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, Казань, К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета по адресу 420015, Казань, К. Маркса, 72.

Автореферат разослан «24» августа 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук



Н.А. Охогина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная промышленность требует разнообразия эпоксиаминных материалов с широким спектром свойств, что заметно инициировало научные исследования в этой области. Большинство из них посвящено изотермическому высокотемпературному отверждению, тогда как значительная группа эпоксиаминных материалов получается отверждением без подвода тепла.

Одним из путей получения таких систем с заданными свойствами является модификация, в том числе - модификаторами, встраивающимися в формирующуюся сетчатую структуру. Поэтому актуальна задача детального изучения процесса формирования модифицированных эпоксиаминных матриц без подвода тепла.

Среди экспериментальных методов исследования процессов отверждения олигомерных и полимерных смесей в последнее время широко используется диэлектрическая спектроскопия, создающая перспективу неразрушающего контроля процесса «*in situ*». Метод востребован в различных областях науки и техники.

Тем не менее, число работ, посвященных изучению процесса отверждения методом диэлектрической спектроскопии, по сравнению с исследованиями сформировавшихся систем, незначительно. Одна из причин этого - трудности, обусловленные необходимостью разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации в комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ^* в ходе процесса отверждения, в узком диапазоне частот электрического поля (диэлектрометрия, кондуктометрия). Этого недостатка лишена широкополосная диэлектрическая спектроскопия. Она позволяет проследить эволюцию спектра времен диэлектрической релаксации ($G(\tau)$) и тем самым получить информацию об особенностях релаксационных процессов на разных глубинах превращений. Сопоставление данных, полученных в процессе формирования сетки связей, с результатами для полностью отвержденных систем приводит к важным выводам относительно взаимосвязи структуры и свойств образующегося полимера.

Цель работы: изучение влияния различных модификаторов и отвердителей на особенности протекания релаксационных процессов в ходе отверждения эпоксиаминных композиций без подвода тепла методом широкополосной диэлектрической спектроскопии и описание их топологической структуры.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1 Изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций без подвода тепла методом широкополосной диэлектрической спектроскопии



2. Анализ влияния типа модификаторов и отвердителей на протекание релаксационных процессов на различных стадиях отверждения.

3. Описание формирующейся топологической структуры модифицированных эпоксиаминных матриц с помощью концепции блоков связей, сочетающей кинетический и статистический подходы.

Научная новизна: получены и интерпретированы взаимосвязанные экспериментальные данные по изменению диэлектрических свойств, проводимости и эволюции спектров $G(\tau)$ в процессе формирования эпоксиаминной матрицы в режиме без подвода тепла и в полностью отвержденных системах на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с различными модификаторами: дибутилфталат (ДБФ); бутоксипропиленкарбонат (БПК); хлорсодержащая эпоксидная смола «Оксилин-6» и др. и отвердителями: диэтилентриамин (ДЭТА); кремнийорганический (КрООТ-1).

Выполнено описание процесса формирования эпоксиаминной матрицы, основанное на концепции блоков связей, позволяющее адекватно представить формирование полимера при наличии «эффекта замещения» (смены реакционной способности при химическом взаимодействии) и конкурирующих реакций (при введении в систему реакционноспособных модификаторов).

Практическое значение работы: продемонстрирована возможность применения метода широкополосной диэлектрической спектроскопии для выявления природы и момента структурных переходов при отверждении эпоксиаминных систем различного типа без подвода тепла. Предложенные методики и методы анализа спектров $G(\tau)$ могут быть полезны при разработке способов контроля процессов «*in situ*». Описание процесса формирования эпоксиаминной матрицы при наличии эффекта замещения и конкурирующих реакций позволяет адекватно прогнозировать топологическую структуру образующегося полимера.

Апробация работы. Основное содержание диссертации отражено в 12-ти статьях в рецензируемых научных журналах и сборниках трудов конференций, 3-х патентах и 13-ти тезисах докладов.

Результаты обсуждались на международных конференциях: XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2003 г., Казань; Международной конференции «Современные проблемы технической химии», 2005 г., Казань; 4 международной конференции старшеклассников, студентов, молодых учёных, преподавателей, аспирантов и докторантов «Актуальные проблемы современной науки», 2003 г. в Самаре; на научных конференциях: XV, XVI Симпозиумах «Современная химическая физика», 2003, 2004 гг., Туапсе; и Всероссийских конференциях: X и XI Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2003) и (Яльчик-

2004), 2003 и 2004 г., Йошкар-Ола; IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», 2003 г., Саратов; III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004», 2004 г., Москва; XXII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, 2004 г., Москва.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографии и списков рисунков и таблиц. Объем диссертации 170 страниц текста, включая 51 рисунок, 10 таблиц и библиографию из 192 наименований.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н., профессору Иржаку В.И., д.х.н., профессору Гарипову Р.М., за помощь в постановке, выполнении и обсуждении работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы эпоксиаминные композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 с различными отвердителями: ДЭТА, КрООТ-1 и модификаторами: эпоксидсодержащими олигомерами ПЭФ-3А, «Оксилин -б», циклокарбонатным - БПК и инертным - ДБФ.

Основной метод исследования – широкополосная диэлектрическая спектроскопия. Измерения проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Broadband Dielectric Spectrometr – concept eight» фирмы «NOVOCONTROL» на основе цифрового синхронного детектора Stanford Research SR 810 в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Гц. Температура поддерживалась криостатной системой «Quatro» (рабочий диапазон температур от -160°C до +400°C, точность установки до 0.1°C). Процесс отверждения исследовался при температуре 22°C, а полностью отвержденные образцы – в диапазоне температур -150 ÷ +200°C.

Исследования проводились в измерительных ячейках типа «сэндвич» с медными электродами диаметром 20 мм и шириной зазора 0,1 ÷ 0,2 мм.

Разделение вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации в комплексную диэлектрическую проницаемость (ϵ^*) проводили двумя способами:

- на основании анализа диаграмм $M''(M')$ для комплексного электрического модуля $M^* = M' - iM'' = 1/\epsilon^*$ (форма диаграммы в области сквозной проводимости – полуокружность);
- аппроксимацией зависимости ϵ^* от частоты электрического поля ω суммой двух функций Гаврильяка – Негами с учетом сквозной проводимости σ_0 .

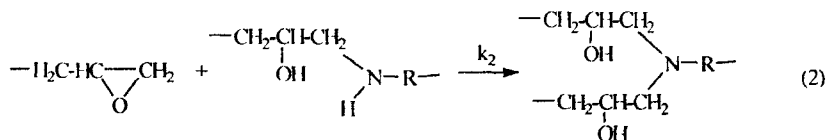
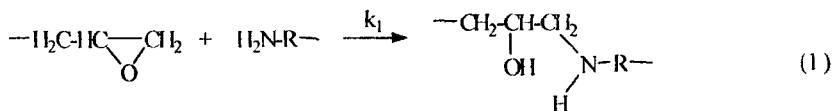
Распределение времен релаксации $G(\tau)$ рассчитывалось как обратная задача.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поликонденсационных процессов формирования эпоксидных матриц

Структура эпоксиаминовых матриц формируется в ходе процесса отверждения, претерпевая при этом различные превращения (структурные переходы).

Реакции отверждения низковязких эпоксидиановых олигомеров с алифатическими полиаминами без подвода тепла связаны с взаимодействием эпоксидных групп с первичными (1) и вторичными аминогруппами (2):



Использование различных аминовых отвердителей и модификаторов в смеси позволяет в широких пределах варьировать плотность шивки образующегося полимера, а, следовательно, и структурные переходы, которые претерпевает полимер в ходе своего формирования.

На рис.1 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения и частоты электрического поля для системы ЭД-20 и кремнийорганического отвердителя КрООТ-1. Спектры диэлектрических характеристик, как правило, содержали вклад сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации. Анализ сквозной проводимости позволяет определять структурный переход, связанный с резким ее падением.

Применение методики, основанной на экстраполяции сквозной проводимости к нулю по сгепенному закону:

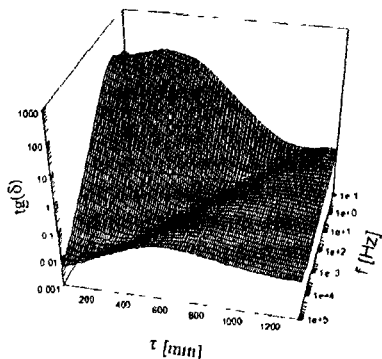


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты и времени отверждения для композиции ЭД-20 + КрООТ-1

Для идентификации структурного перехода были проанализированы времена диэлектрической релаксации (τ).

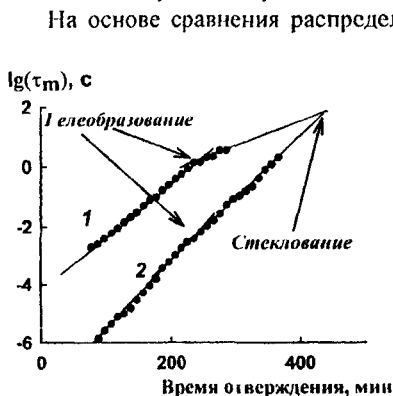


Рис. 2. Зависимость времен релаксации τ_m 1 - «низкочастотной» и 2 - «высокочастотной» процессов от времени отверждения смеси ЭД-20+ДЭТА. Стрелками показаны моменты гелеобразования и стеклования

точки гелеобразования, возможно изменение характера зависимости $G(\tau)$. На рис. 2 точке геля соответствует излом на зависимости максимальных времен релаксации от времени отверждения, найденный экстраполяцией двумя пря-

$$\sigma_0(T, t_c) = \sigma_n(T, t_c \rightarrow 0) \left[\frac{t_{gel}(T) - t_c(T)}{t_{gel}(T)} \right]^{\chi}$$

(где $\sigma_0(T, t_c \rightarrow 0)$ – проводимость на постоянном токе с начала реакции отверждения при температуре T , t_c – время отверждения, t_{gel} – время достижения точки гелеобразования и χ – критический показатель степени) показало неоднозначность определения природы структурных переходов. Значения момента перехода могут указывать как на гелеобразование (модельные системы), так и на стеклование (системы на основе ЭД-20).

перехода были проанализированы

отверждающихся в изотермических условиях при $T=22^\circ\text{C}$ с $G(\tau)$ полностью отвержденных систем определены закономерности процесса протекания α -релаксации в отверждающейся эпоксиаминовой композиции. Обнаружено расщепление α -процесса на «высокочастотную» и «низкочастотную» компоненты, что указывает на неравновесный характер формирующейся полимерной матрицы на начальных стадиях отверждения (рис. 2).

Для определения природы структурных переходов предложен подход, базирующийся на анализе $G(\tau)$. В основе лежит предположение, что, по достижении системой

мыми методом наименьших квадратов (для «низко-» и «высокочастотного» процессов). При этом «низкочастотному» процессу соответствует время релаксации порядка 1с, характерное для геля. Данные представлены в табл.1 и согласуются с результатами, полученными химическими методами (золь-гель анализ).

Таблица 1. Времена гелеобразования, определенные по: 1 – гель-фракции; 2 – «высокочастотной» составляющей $G(t)$; 3 – «низкочастотной» составляющей $G(t)$ Времена стеклования, определенные по: 4 – экстраполяцией проводимости по степенному закону; 5 – твердости по Шору А; 6 – анализу $G(t)$.

Компоненты	Время гелеобразования, мин			Время стеклования, мин		
	1	2	3	4	5	6
ЭД-20 + ДЭТА	180	218	230	400	380	420
ЭД-20 + КрООТ	330	—	—	889	900	—
ДГЭБА + ДАДЦМ Режим отверждения 22/50°C	490/50	—	500/55	550/60	—	—

В изученных условиях отверждения методом диэлектроскопии фиксировался переход жидкости в гель, обусловленный образованием 3-х мерной сетчатой структуры.

Дальнейший рост густоты сетки и достаточно короткие межузловые цепи с ароматическими ядрами приводят к снижению сегментальной подвижности полимера и переходу системы в стеклообразное состояние. Время, найденное экстраполяцией $\tau_m(t)$ к времени релаксации 100 с, характерному для стеклообразного состояния (рис. 2), согласуется с результатами экстраполяции проводимости по степенному закону и измерения твердости по Шору А и представлено в табл. 1. При этом наблюдается сходимость «низкочастотного» и «высокочастотного» процессов к моменту перехода системы в стеклообразное состояние.

Следует отметить, что для модельных систем, например, ДГЭБА + ДАДЦМ, экстраполяция проводимости по степенному закону к нулю указывает на формирование геля. Различия, вероятно, связано с использованием разных отвердителей, а также с тем, что образцы на основе ЭД-20 имеют молекулярную неоднородность в исходном олигомере

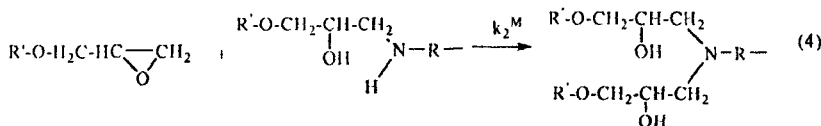
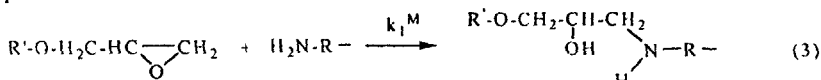
При исследовании полностью отвержденных систем (после месяца отверждения при комнатной температуре и 8 часов выдержки при 120°C) выявлены зависимости времен релаксации от температуры, позволяющие определить параметры α – и β – релаксации. Температуры стеклования полимер-

ных матриц, определенные из температурных зависимостей α -релаксации, согласуются с таковыми, определенными из термомеханических кривых.

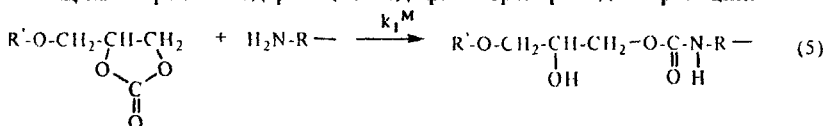
Исследование формирования модифицированных эпоксиаминных матриц

При всех ценных качествах эпоксидные смолы в отвержденном состоянии обладают значительной хрупкостью. Для устранения этого недостатка в состав композиций вводятся различные модификаторы как не- (ДФФ), так и реакционноспособные (ПЭФ – 3А, Оксилин-6, БПК). Введение в состав композиции активных модификаторов осложняет процессы отверждения эпоксиаминных композиций. Появляются, помимо указанных на схемах (1) и (2), новые конкурирующие химические реакции отверждения – взаимодействие функциональных групп модификаторов с первичными и вторичными аминогруппами.

При введении эпоксидных модификаторов конкурирующие реакции протекают по схеме:



Циклокарбонатсодержащие модификаторы приводят к реакции:



Введении в композицию монофункциональных и циклокарбонатных модификаторов (из-за взаимодействия только с первичными аминогруппами с образованием уретановых) снижает функциональность узла сетки, а полифункциональных – приводит к образованию межузловых цепей иной подвижности (более гибких), чем основные.

Применение широкополосной диэлектроскопии позволило изучить влияние активных модификаторов на релаксационные процессы при формировании модифицированных эпоксиаминных матриц. В соответствии с ранее описанным подходом исследовались процессы отверждения в композициях на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с отвердителем ДЭТА, содержащих модификаторы различного типа, строения и функциональности. Приведен-

ные в табл. 2 данные по определению времен структурных переходов хорошо коррелируют с результатами других методов, что позволяет судить о возможности применения широкополосной диэлектрической спектроскопии для всех эпоксиаминных систем.

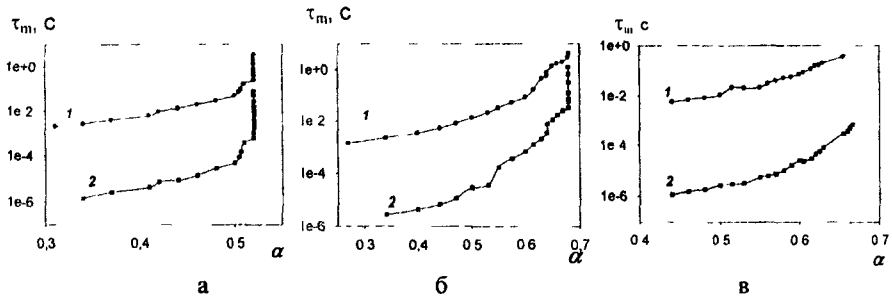
Таблица 2 Времена гелеобразования, определенные по: 1 – гель фракциям; 2 – «высокочастотной» составляющей $G(\tau)$ и 3 – «низкочастотной» составляющей $G(\tau)$ и времена стеклования, определенные по: 4 – закону (1); 5 – твердости по Шору А; 6 – анализу $G(\tau)$; для систем на основе ЭД-20.

Модификатор	Время гелеобразования, мин			Время стеклования, мин		
	1	2	3	4	5	6
-	180	218	230	400	380	420
ПЭФ-3А	130	145	160	302	320	300
Оксилин-6	190	190	195	579	540	600
БПК	190	190	195	506	500	
ДБФ	340	430	450	885	900	930

Изучение зависимости максимальных времен релаксации от конверсии функциональных групп показало, что структура вводимых модификаторов существенно влияет на характер протекания релаксационных процессов. Например, наличие в структуре олигомера ПЭФ-3А гибких фрагментов на основе полифурита препятствует резкому росту τ_m с ростом глубины превращения функциональных групп, по сравнению с системой без модификатора (рис. 3а, 3б), а введение в композицию олигомера “Оксилин-6” позволяет достичь более высокой степени конверсии функциональных групп к началу структурного перехода. Таким образом, введение в топологическую структуру подвижных межузловых цепей значительно меняет картину зависимости времен релаксации и сдвигает структурные переходы (гелеобразование, стеклование) на более высокие значения конверсии (рис. 3).

Исследованы полностью отвержденные модифицированные системы и получены температурные зависимости времен релаксации, исходя из которых определены температуры стеклования.

Стоит отметить, что для полностью отвержденной системы ЭД-20+ПЭФ-3А+ДЭТА наблюдалось фазовое разделение, которое детектируется также методом ЯМР широких линий.



1- низкочастотная релаксация, 2 – высокочастотная релаксация

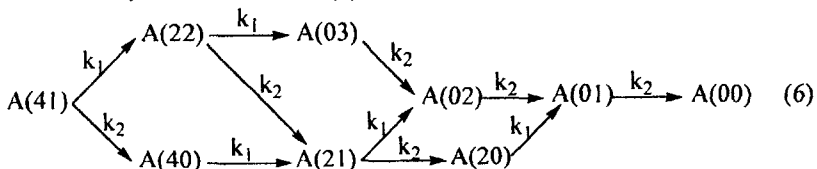
Рис. 3. Зависимость времени диэлектрической релаксации от конверсии эпексидных групп для композиций ЭД-20+ДЭТА(а), ЭД-20+ПЭФ-3А+ДЭТА(б), ЭД-20+Оксилин-6+ДЭТА (в)

Таким образом, анализируя вышеизложенные результаты, можно заключить, что структура формирующейся эпоксиаминной матрицы сильно влияет на релаксационные процессы. Изучены релаксационные процессы как в ходе реакции отверждения, так и в полностью отвержденных системах.

Описание процесса формирования топологической структуры эпоксиаминной матрицы

В данной главе детально рассмотрено описание процесса формирования эпоксиаминных матриц, основанное на концепции блоков связей (под блоком связей понимается некоторая структура, которая может принадлежать любой макромолекуле или сетчатому полимеру), сочетающей в себе кинетический и статистический подходы. Описаны процессы формирования матриц из эпоксиаминных композиций как не содержащих, так и содержащих активные модификаторы. Рассмотрены варианты различного соотношения реакционной способности как вторичных и первичных аминогрупп, так и функциональных групп модификатора и основного олигомера.

Кинетическая схема превращения молекулы ДЭТА, формирующей узел сетки, представлена ниже (6):



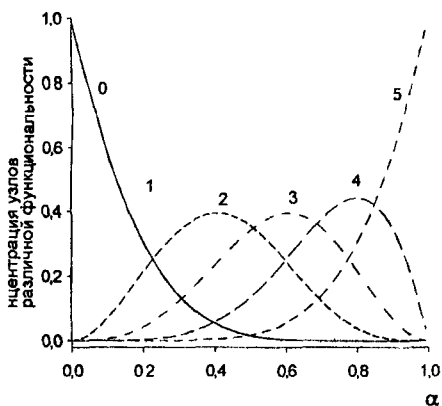


Рис 4 Зависимость концентрации узлов различной функциональности от конверсии эпоксидных групп для композиции ЭД-20 + ДЭГА (цифры соответствуют функциональности узлов)

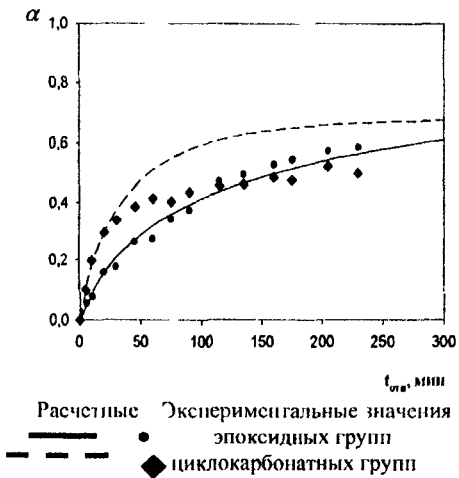


Рис 5 Конверсия функциональных групп в процессе отверждения без подвода тепла эпоксидных композиций, содержащих 10 мас.% ПК

А - амин, цифрами в скобках указано количество водородных атомов в узле сетки: первичных и вторичных соответственно.

На основе кинетических расчетов определяются концентрации узлов различной функциональности. Под функциональностью узла понимается количество присоединенных к нему полифункциональных соединений. Далее, полагая неизменность реакционной способности функциональных групп олигомеров по отношению к аминогруппам в ходе реакции, используется статистический подход для определения статистических характеристик топологической структуры (критической конверсии, золя, геля, хвостовых фрагментов).

Рассмотрены возможные варианты при различной реакционной способности аминогрупп (эффект «замещения»), а также при введении в систему различных типов реакционноспособных модификаторов (конкурирующие группы). С использованием констант элементарных реакций, определенных на модель-

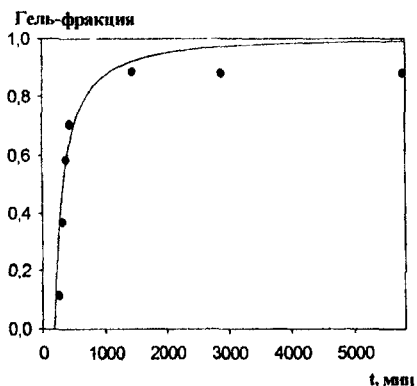


Рис.6 Изменение гель-фракции в процессе отверждения без подвода тепла эпоксиаминных композиций, содержащих 10 мас.% БГЭ. Расчетные значения представлены линией, экспериментальные – точками

переходе в стеклообразное состояние, сравнение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии.

ных соединениях (в условиях, максимально приближенных к реальным), рассчитана топологическая структура формирующихся эпоксиаминных матриц: определены распределения узлов сетки по функциональности (рис.4), величины критических конверсий, значения золь-гель фракций. Показана адекватность описания реальному процессу сравнением расчетных и экспериментальных значений конверсии функциональных групп (рис.5) и величин золь-гель фракции (рис. 6) ряда систем. В конце приведен топологический анализ систем при пе-

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к изучению процесса формирования эпоксиаминных матриц, заключающийся в изучении изменений диэлектрических свойств систем в ходе реакций в диапазоне частот электрического поля $10^2 \div 10^5$ Гц. Это позволяет определять времена структурных переходов, претерпеваемых системой в процессе формирования эпоксиаминной матрицы.

2. Сопоставление изменения диэлектрических свойств отверждающихся олигомерных смесей и полностью отвержденных матриц позволило установить закономерности протекания процесса α -релаксации. Обнаружено расщепление α -процесса на «высокочастотную» и «низкочастотную» компоненты. Полученные результаты указывают на неравновесный характер на начальном этапе формирования полимерной матрицы при отверждении без подвода тепла.

3. Установлено влияние модификаторов на протекающие при отверждении эпоксиаминных композиций релаксационные процессы. Введение в топологическую структуру подвижных межузловых цепей значительно меняет распределение времен релаксации и сдвигает начало структурных переходов (гелеобразование, стеклование) на более глубокие конверсии.

4. Результаты изучения структурных переходов, полученные на основе анализа спектров распределения времен диэлектрической релаксации согласуются с данными других методов. Это дает основание для использования широкополосной диэлектрической спектроскопии при исследовании процессов формирования эпоксиаминных матриц (*in situ*).

5. Выполнено адекватное описание топологической структуры в процессе формирования модифицированных эпоксиаминных матриц на основе концепции блоков связей, позволяющее учесть «эффект замещения» и протекание конкурирующих реакций отверждения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Дебердеев, Т.Р. Критическая конверсия при «нестатистической» поликонденсации [текст]/ Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак, Р.Я. Дебердеев // Доклады академии наук.- 2003.-Т. 393. № 2.-С. 209-211

2. Дебердеев, Т.Р. Обобщенное уравнение для определения величины критической конверсии при трехмерной поликонденсации [текст]/ Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, Дебердеев Р.Я., Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак// Высокомолекулярные соединения.-2004.-№ 3.-С. 412-420

3. Гарипов, Р.М. Изучение кинетики отверждения модифицированных эпоксиаминных систем на модельных соединениях [текст]/ Р.М. Гарипов,

В.В. Михеев, Т.Р. Дебердеев, В.И. Иржак, Ал.Ал. Берлин // Доклады академии наук.-2003.-Т. 392.№ 5.-С.649-652

4. Дебердеев, Т.Р. Моделирование процесса отверждения эпоксиаминных композиций, содержащих активные модификаторы/ Т.Р. Дебердеев, Л.Р. Гарипова, Гарипов Р.М., Иржак В.И. 10-я Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик. 2003». Сборник статей. Казань-Москва-Йошкар-Ола-Уфа.- 2003.- Том 1, с.59-62

5. Гарипов, Р.М. Влияние функциональности узла сетки на процесс отверждения эпоксиаминных композиций [текст]/ Р.М. Гарипов, Т.Р. Дебердеев, А.И. Загидуллин, И.А. Чернов, С.А. Квасов, Л.Р. Гарипова, В.И. Иржак, Е.П. Лебедев, Г.Ф. Новиков// Пластические массы.- 2003.- № 7.-С. 21-24

6. Чернов, И.А. Диэлектрические исследования низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 [текст] / И.А. Чернов, Т.Р. Дебердеев, Г.Ф. Новиков, Р.М. Гарипов, В.И. Иржак // Пластические массы.- 2003.- № 8.- С.5-8

7. Чернов, И.А. О применимости степенного закона для прогнозирования структурных переходов при изотермическом отверждении эпоксиаминных композиций [текст] / И.А. Чернов, Т.Р. Дебердеев, А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, Г.Ф. Новиков // 10-я Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик. 2003». Сборник статей. Казань-Москва-Йошкар-Ола-Уфа.- 2003.- Т. 1.-С. 62

8. Новиков, Г.Ф. Спад проводимости и эволюция спектра времен диэлектрической релаксации в процессе отверждения эпоксиаминной системы [текст]/ Г.Ф. Новиков, И.А. Чернов, Т.Р. Дебердеев // Журнал физической химии.- 2004.- Т. 78 № 6.- С. 1152-1155

9. Новиков, Г.Ф. Эволюция спектров времен диэлектрической релаксации в процессе низкотемпературного отверждения эпоксиаминной композиций [текст]/ Г.Ф. Новиков, И.А. Чернов, Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, В.И. Иржак // Конденсированные среды и межфазные явления.- 2004.- Т. 6. № 1.- С.92-98

10. Гарипов, Р.М. К вопросу о прогнозировании эластификации густо-сетчатых полимеров [текст]/ Р.М. Гарипов, С.Ю. Софьина, Е.Н. Мочалова, Т.Р. Дебердеев, А.А. Ефремова, В.И. Иржак //Пластические массы.- 2004.- № 12.- С.21-24

11. Garipov, R. M. Influence of crosslink functionality on the process of curing epoxy-amine composites [текст]/ R.M. Garipov, T.R. Deberdeev, A.I. Zagidullin, I.A. Chernov, S.A. Kvasov, L.R. Garipova, V.I. Irzhak, E.P. Lebedev, G.F. Novikov// International Polymer Science and Technology.-2004 -Vol. 31. №4.-P.17-22

12. Chernov, I.A. Dielectric investigations of the low-temperature curing of epoxy resin ED-20 [текст]/ I.A. Chernov, T.R. Deberdeev, G.F. Novikov, R.M. Garipov, V.I. Irzhak// International Polymer Science and Technology.-2004.- Vol. 31. № 5.- P.17-21

13. Патент RU №2230068 Кл С 07F 7/10, С 08L 63/02 Кремний-органические диамины в качестве отвердителей эпоксидных композиций / Р.М. Гарипов, С.А. Квасов, Е.П. Лебедев, В.П. Какурина, Т.Р. Дебердеев Оpubл. 10.06.2004; Бюл. №16.

14. Патент RU №2230088 Кл. С 09D 175/04, 163/00.. Эпоксипуретановый лак / Р.М. Гарипов, С.А. Квасов, Е.П. Лебедев, В.А. Бабурина, В.П. Какурина, А.А. Ефремова, В.В. Чистяков, Т.Р. Дебердеев Оpubл. 10.06.2004; Бюл. №16

15. Патент RU №2230081 Кл. С 08L 63/02, 81/04, С 08G 59/56.. Эпоксидная композиция / Р.М. Гарипов, С.А. Квасов, Е.П. Лебедев, М.И. Руднева, А.Н. Кириллов, А.А. Ефремова, В.С. Минкин, Т.Р. Дебердеев. Оpubл. 10.06.2004; Бюл. №16

Соискатель



Т.Р. Дебердеев

РНБ Русский фонд

2006-4
11498

Заказ 253

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, Казань, К.Маркса, 68