

Кириллов Алексей Николаевич

ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ЭПОКСИУРЕТАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

/

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань-2003

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимеров и композиционных материалов Казанского государственного технологического университета.

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор Дебердеев Рустам Якубович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Ланцов Владимир Михайлович

кандидат технических наук,
доцент Сысоев Владислав Александрович

Ведущая организация: ОАО НИИ " Нефтепротхим"

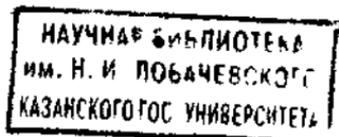
Защита состоится "26" мая 2003 г. в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "22" мая 2003 г.



* 01 132 *



Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук

 Н.А.Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современной техники приводит к расширению областей применения эпоксидных покрытий (Пк), в том числе ответственного назначения, когда Пк должны быть устойчивы к различным температурам, влажности, агрессивным средам, обладая при этом высокими механическими характеристиками. Это достигается химической модификацией полимерных эпоксидных материалов, позволяющей получать продукты с целевыми свойствами путем варьирования типов и структуры компонентов-модификаторов.

Наиболее эффективным способом модификации эпоксидных Пк является введение в их структуру уретановых звеньев. В этом случае реализуется возможность целенаправленного улучшения упруго-деформационных характеристик эпоксидных полимеров, увеличения их стойкости к химическим реагентам и атмосферным воздействиям. Существуют различные пути такой модификации, одним из которых является введение в состав эпоксидных композиций эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО). Несмотря на большое количество работ посвященных данной проблеме, в литературе имеются лишь отрывочные сведения относительно использования ЭУО для модификации эпоксидных лакокрасочных материалов. В таких работах основной акцент делается на увеличение деформационно-прочностных свойств Пк, при этом мало внимания уделено изучению влияния типа и строения модификатора на формирование структуры полимерной матрицы и ее эксплуатационных характеристик.

Отечественной промышленностью освоен выпуск эпоксиуретановых олигомеров ПЭФ-ЗА, ПДИ-ЗАК и ППГ-ЗАК, однако их применение в эпоксидных лакокрасочных композициях ограничено вследствие их дороговизны. Поэтому получение новых ЭУО на основе доступных и дешевых полиэфиров, и изучение влияния их строения на формирование структуры и эксплуатационные свойства Пк является актуальным.

Диссертационная работа выполнена при поддержке АН РТ (гранты № 07-7.5-83/2001 и № 07-7.6-128/2002).

Целью работы является разработка эпоксидных Пк с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, путем модификации полимерной матрицы ЭУО различного строения, выявление основных закономерностей формирования ее структуры и изучение ее свойств. Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- получение ЭУО и изучение их свойств;
- изучение влияния строения и количества модификатора на формирование структуры полимерной матрицы и ее свойства;
- выявление основных закономерностей связи структуры и свойств изученных систем;

- разработка новых модифицированных эпоксидных композиций для защитных Пк и оптимизация их рецептур.

Научная новизна.

Предложен способ получения ЭУО на основе эпоксиизоцианата, позволяющий исключать образование ряда побочных продуктов.

Впервые синтезирован фосфорсодержащий эпоксиуретановый модификатор, позволяющий повышать кислотостойкость и огнестойкость Пк.

Выявлены основные закономерности влияния строения и количества модификаторов на формирование структуры и эксплуатационные характеристики Пк.

Разработана математическая модель для расчета процесса формирования и строения трехмерной эпоксиаминной матрицы, формируемой на основе модифицированных композиций.

Разработаны новые модифицированные эпоксидные композиции для Пк, обладающие повышенной водо- и химстойкостью (патент и положительное решения по заявке на изобретение).

Впервые применены ЭУО для разработки эпоксиаминных композиций, не содержащих растворители.

Практическая значимость работы.

На основании проведенных исследований были разработаны и произведены композиции для антикоррозионных защитных Пк, обладающие высокой химической стойкостью. Разработанные материалы нашли применение для защиты емкостей для хранения нефти в ОАО "Татнефть".

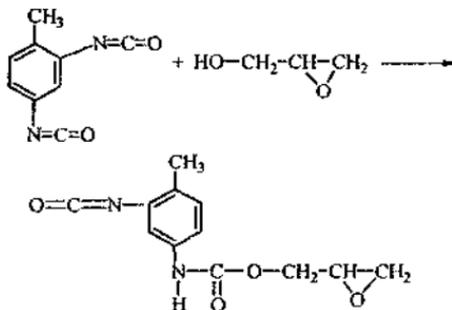
Апробация работы: Результаты работы обсуждались на Всероссийской научно-технической конференции "Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве" (Казань, 1999), X Международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 2001), IX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2002), VIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002" (Черноголовка, 2002), Юбилейной научно-методической конференции "III Кирпичниковские чтения" (Казань 2003).

Публикации: По материалам диссертации имеется 12 публикаций, в том числе 3 статьи, патент РФ и положительное решение о выдаче патента РФ, 7 тезисов докладов на конференциях.

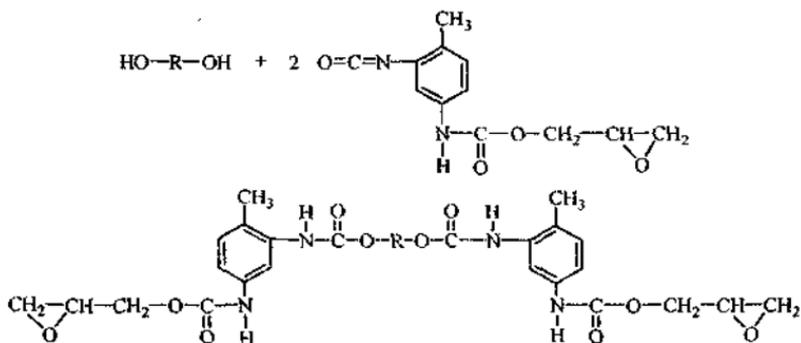
Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложения. Работа изложена на 142 страницах и содержит 32, рисунка, 27 таблиц и библиографию из 245 ссылок.

, где R - фрагмент гидроксилсодержащего соединения, инертный по отношению к изоцианатным группам.

Однако данный способ предполагает образование ряда побочных продуктов (димеров, низкомолекулярных диглицидилуретанов и т.д.), обладающих высокой вязкостью, что затрудняет использование ЭУО в композициях с высоким содержанием нелетучих веществ. Нами был предложен другой способ синтеза ЭУО. Метод основан на взаимодействии гидроксилсодержащих соединений с эпоксиизоцианатом (ЭИЦ), полученным реакцией 2,4-толуилндиизоцианата и глицидола:



ЭИЦ представляет собой вязкую светло-желтую жидкость с ММ=248, содержащую 17,3% эпоксидных и 17,0% изоцианатных групп, способную реагировать с гидроксилсодержащими соединениями с образованием ЭУО:



В данной работе ЭУО были получены двумя вышеуказанными способами. Представлялось интересным изучение влияния способа синтеза на свойства конечного продукта. В качестве гидроксилсодержащих соединений были использованы простые и сложные полиэфиры - полифурит, полиоксипропиленгликоли марок "Лапрол-502" и "Лалрол-503", ПДА-800,

ЭДА-50, П-6, а также фосфорорганическое соединение - α -аминофосфонат (дибутил-Ы[^]-диэтаноламинометилфосфонат).

Полученные вещества идентифицировали ИК-спектроскопией, а также определением молекулярной массы и концентрации эпоксидных групп. В ИК-спектрах полученных олигомеров наблюдаются следующие характерные полосы поглощения групп: 1550 см^{-1} (δNH), 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 3380 см^{-1} (νNH), а также полосы поглощения эпоксидных групп в областях 865, 910 и 1220 см^{-1} . В спектрах фосфорсодержащего олигомера наблюдаются дополнительные полосы $1030\text{-}1060 \text{ см}^{-1}$ ($\text{P}=\text{O}$) и 1240 см^{-1} ($\text{P}=\text{O}$). Наличие вышеуказанных полос и отсутствие пиков в областях 3200 и 2280 см^{-1} , характерных соответственно для $-\text{OH}$ и $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групп, свидетельствуют об их полной конверсии.

Сравнительные характеристики свойств ЭУО полученных основным (I) и предложенным нами (II) способами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства полученных эпоксиуретановых олигомеров.

Модификатор	Исходное гидроксилсодержащее соединение	Вязкость при 60°C , Па·с		Средняя молекулярная масса		
		I	II	расч.	I	II
ЭУО-1П	Полифурит	15,3	12,8	1596	1646	1600
ЭУО-2П	Лапрол 502	115,2	101,5	996	1032	1024
ЭУО-3П*	Лапрол 503	$T_{\text{пл}} = 53^\circ\text{C}$		1244	1382	1265
ЭУО-1С	ПДА-800	44,2	42,1	1296	1305	1302
ЭУО-2С	ЭДА-50	29,0	27,3	2296	2436	2300
ЭУО-3С	П-6	31,2	29,5	2396	2371	2405
ЭУО-Ф*	α -аминофосфонат	$T_{\text{пл}} = 38^\circ\text{C}$		807	890	821

* - твердое вещество

Как видно из табл. 1, предложенный нами способ синтеза ЭУО позволяет получать конечный продукт с низкой молекулярной массой и вязкостью. Кроме того, предложенный способ сокращает общее время синтеза, за счет совмещения стадии сушки гидроксилсодержащих соединений и получения эпоксиизоцианата.

Изучение влияния ЭУО на формирование и эксплуатационные свойства эпоксиаминных покрытий на основе олигомера ЭД-20.

Полученные ЭУО были использованы для модификации лакокрасочных Пк на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20. Для нахождения

оптимального соотношения олигомер-модификатор были приготовлены лаковые композиции с различным содержанием ЭУО в сухом остатке (10, 20, 30, 40 и 50 % по массе) и вязкостью 35-40 с по вискозиметру ВЗ-4. В качестве растворителя использовали продукт Р-40.

В качестве основного отвердителя использовали ДЭТА. Также применяли ПЭПА и АФ-2М. Отвердитель добавляли в композиции в стехиометрических количествах. Соотношение принималось из расчета взаимодействия одной эпоксидной группы пленкообразующего с одним атомом водорода аминной группы отвердителя.

Для изучения влияния температуры на процесс формирования Пк и их свойств были выбраны два температурных режима: I режим - 7 суток без подвода тепла, II режим - 2 часа при 100°C.

Физико-механические свойства Пк, полученных по разным температурным режимам, существенно различаются. Повышение температуры отверждения влияет на характер концентрационных зависимостей физико-механических характеристик Пк во всем изученном интервале соотношений компонентов. Так Пк, содержащие одинаковое количество ЭУО и отвержденные при повышенной температуре обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластичностью, чем Пк сформированные без подвода тепла. Такие изменения в характере концентрационных зависимостей физико-механических свойств Пк можно объяснить значительным изменением уровня молекулярной подвижности и плотности упаковки при переходе к более "жестким" условиям отверждения. Однако, повышение температуры отверждения не меняет общего характера проявления модифицирующего эффекта, а определяет только его величину. Увеличение содержания ЭУО, не зависимо от его строения, приводит к повышению ударной прочности Пк. Такой эффект, вероятно, связан с увеличением уровня молекулярной подвижности за счет введения длинных и гибких молекул ЭУО в структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара. ЭУО обладают также высоким пластифицирующим эффектом, причем, с увеличением количества и молекулярной массы олигомера эластичность Пк возрастает. Оптимальное сочетание физико-механических свойств Пк достигается при содержании в них ЭУО в количестве 20-40 % по массе. При введении меньших количеств модификатора образуются Пк с недостаточной эластичностью и ударной прочностью, а введение больших количеств вызывает снижение относительной твердости. Таким образом, за оптимальное количество ЭУО нами было принято его 30% содержание в сухом остатке композиции. Необходимо добавить, что все последующие исследования нами проводились с использованием композиций такого состава, и в дальнейшем, мы их будем

называть «модифицированные» композиции, а Пк на их основе «модифицированными» Пк.

Физико-механические характеристики «модифицированных» Пк, отвержденных различными отвердителями, по двум температурным режимам приведены в табл. 1. Адгезия по методу решетчатых надрезов для всех Пк составляла 1 балл.

Таблица 2. Физико-механические характеристики «модифицированных» покрытий, отвержденных различными отвердителями по двум температурным режимам.

Модификатор	Отвердитель	Гель фракция, %		Относительная твердость по МЭ-3, отн.ед.		Прочность при ударе, кгс-см		Гибкость по ШГ-1, мм.	
		I	II	I	II	I	II	I	II
ЭУО-1П	ДЭТА	83,8	96,8	0,38	0,56	35	50	1	1
	ПЭПА	84,0	88,4	0,26	0,68	25	50	~Т~	3
	АФ-2М	88,3	90,4	0,43	0,72	25	50	1	1
ЭУО-2П	ДЭТА	81,9	91,6	0,57	0,66	20	50	1	3
	ПЭПА	81,5	85,4	0,46	0,71	10	50	1	3
	АФ-2М	83,2	90,7	0,55	10,77	10	50	1	Г~5~
ЭУО-3П	ДЭТА	85,6	93,9	0,68	0,73	50	50	1	3
	ПЭПА	82,7	98,7	0,57	0,89	45	50	5	5
	АФ-2М	85,0	90,6	0,55	0,92	50	50	1	10
ЭУО-1С	ДЭТА	88,6	91,6	0,73	0,75	35	50	1	1
	ПЭПА	86,0	81,7	0,34	0,86	35	45	1	1
	АФ-2М	90,1	94,8	0,50	0,80	40	50	1	1
ЭУО-2С	ДЭТА	82,3	88,0	0,61	0,59	35	35	1	f-1
	ПЭПА	83,0	93,8	0,11	0,82	30	50	1	3
	АФ-2М	81,7	~85	0,41	0,89	35	45	1	3
ЭУОЗС	ДЭТА	83,9	89,0	0,62	0,61	20	20	1	1
	ПЭПА	82,6	91,2	0,21	0,86	25	50	1	3
	АФ-2М	84,0	88,8	0,48	0,91	25	50	1	3
ЭУО-Ф	ДЭТА	1,9	93,0	0,51	10,48	25	45	15	15
	ПЭПА	85,6	93,9	0,52	0,86	25	45	10	20
	АФ-2М	89,0	91,6	0,57	0,91	25	25	20	20

Для изучения влияния ЭУО на особенности формирования эпоксиминовых Пк была исследована кинетика отверждения "модифицированных" композиций определением гель-золь-фракции. Все

"модифицированные" Пк обладают высокими значениями гель-фракций (более 80%). Характер зависимостей накопления сшитого полимера практически не меняется от строения модификатора, что может свидетельствовать об приблизительно равной реакционной способности концевых эпоксидных групп различных ЭУО.

Под руководством профессора В.И.Иржака, нами была разработана математическая модель, описывающая процесс образования эпоксиаминных матриц, позволяющая прогнозировать структуру эпоксиаминного полимера на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного ЭУО и амина ДЭТА как отвердителя. Модель основана на использовании концепции блоков связей, предполагающей сочетание кинетического и статистического подходов. На основе данной модели была получена система дифференциальных уравнений, решение которых с помощью математического пакета программ MATH LAB позволяет анализировать процессы формирования трехмерной полимерной матрицы. На рис.1 представлены зависимости концентрации узлов различной функциональности от суммарной конверсии эпоксидных групп основного олигомера и модификатора, что позволяет определять структуру полимерной матрицы на любой стадии процесса отверждения.

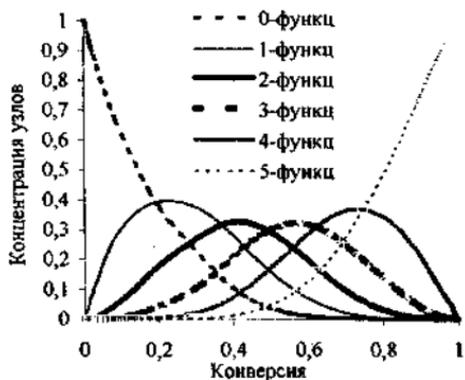


Рис.1 Зависимость содержания узлов различной функциональности от конверсии эпоксидных групп.

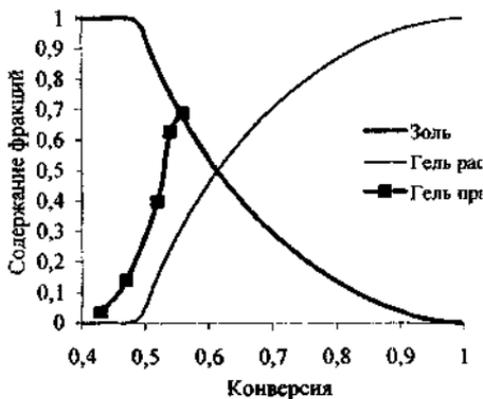


Рис.2 Зависимость содержания геля-золь фракции от суммарной конверсии эпоксидных групп.

На рис.2 представлены зависимости содержания геля, золя и хвостовых фрагментов от суммарной конверсии эпоксидных групп в системе. Как видно из графика, практические и расчетные значения гель-фракций, с учетом введенных нами допущений имеют близкие значения, что позволяет нам судить об адекватности результатов полученных при помощи данной модели реальным условиям.

Анализ данных показывает, что введение ЭУО не зависимо от строения, приводит к снижению плотности сшивки полимерной матрицы, оцениваемой величиной молекулярного веса, приходящегося на узел разветвления (M_c), что является следствием встраивания в структуру полимерной цепи фрагментов модификатора с более высокой молекулярной массой (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики полимерной матрицы некоторых "модифицированных" покрытий

Модификатор	$T_g, ^\circ\text{C}$		ρ_c КМОЛЬ/ М ³		M_c , КГ/КМОЛЬ	
	I	II	I	II	I	II
-	54	108	2,3910	2,4335	492,5	483,9
ЭУО-Ш	52	84	0,9500	1,2462	1186,0	904,1
ЭУО-ЗП	62	97	1,0808	1,7293	1110,3	694,0
ЭУО-1С	46	62	0,8103	1,3775	1542,61	968,1
ЭУО-Ф	59	74	0,9919	1,5870	1230,0	768,7

С увеличением значений M_c (т.е. снижением плотности сшивки) температура стеклования (T_g) модифицированных Пк убывает, что является следствием увеличения подвижности элементов структуры трехмерной сетки благодаря наличию в модификаторах гибких фрагментов. При этом значительно облегчается протекание релаксационных процессов в формируемой сетке, что способствует снижению внутренних напряжений и повышению адгезии Пк (табл. 4).

Таблица 4. Свойства некоторых "модифицированных" покрытий

Модификатор	Прочность при разрыве, МПа	Адгезионная прочность при сдвиге, МПа	Внутренние напряжения, МПа	Водопоглощение, %
-	22,0	2,76	0,92	1,32
ЭУО-Ш	27,5	8,30	0,30	3,46
ЭУО-ЗП	36,6	6,86	0,56	3,77
ЭУО-1С	31,2	7,40	0,22	3,53
ЭУО-Ф	31,3	7,12	0,32	4,64

Снижение частоты сшивки полимерной матрицы приводит к увеличению ее свободного объема, в результате чего повышается водопоглощение. Наличие в структуре ЭУО различных функциональных групп (уретановых, сложноэфирных и др.), способных к образованию сильных физических связей, приводит к повышению разрывной прочности модифицированных Пк, а также

способствует повышению адгезии полимерной пленки к поверхности субстрата (табл.4).

Большое значение при эксплуатации Пк, играет их стойкость к действию агрессивных сред. Проведенные исследования стойкости модифицированных Пк в ряде коррозионных сред показали, что введение ЭУО в целом приводит к увеличению их защитных характеристик (табл.5).

Таблица 5. Относительная оценка состояния модифицированных покрытий, отвержденных ДЭТА при 100°С, после пребывания в ряде агрессивных сред в течение 3 мес.

Модификатор	Относительная оценка состояния покрытий				
	H ₂ O	3 % р-р NaCl	10% р-р NaOH	H ₂ SO ₄	Бензин АИ-92
-	0,37	0,56	0,56	0,31	1
ЭУО-1П	0,37	0,73	0,91	0,31	1
ЭУО-2П	0,97	0,91	0,91	0,61	1
ЭУО-3П	0,97	0,97	0,97	0,79	1
ЭУО-1С	0,35	0,27	0,79	0,19	1
ЭУО-2С	0,27	0,56	0,56	0	1
ЭУО-3С	0,37	0,74	0,56	0	1
ЭУО-Ф	0,37	0,27	0,91	1	1

Наилучшими защитными свойствами обладают Пк, модифицированные ЭУО на основе простых полиэфиров, что, по-видимому, связано с большей гидролитической устойчивостью простых эфирных связей. Было выявлено, что наличие в Пк ЭУО-Ф значительно повышает их кислотостойкость. Все «модифицированные» Пк обладают высокой бензостойкостью.

Результаты исследований зависимостей удельного объемного сопротивления и емкости Пк в процессе выдержки в 3 % р-ре NaCl при 20±2°С показали, что все «модифицированные» Пк (толщина 75-80 мкм) обладают высокими значениями омического сопротивления (более 3 МОм·см²) и низкими значениями емкости (менее 0,35 нФ/см²). Медленное изменение этих показателей во времени позволяет нам судить о высокой изолирующей способности всех "модифицированных" Пк.

После проведения термогравиметрических испытаний Пк, модифицированных ЭУО-Ф, было обнаружено появление твердых продуктов пиролиза, значительно большего объема, чем объем исследуемого образца, что позволяет нам предполагать о возможности использования данного олигомера для получения вспучивающихся (пеногенных) Пк. Проведенные испытания по методу "огневой трубы" показали, что увеличение содержания ЭУО-Ф до 30%

по массе, приводит к снижению горючести и повышению огнезащитных характеристик Пк в 2-3 раза.

Разработка безрастворных лакокрасочных материалов с использованием эпоксиуретановых олигомеров.

Среди отечественных материалов без растворителей ведущее место занимают лакокрасочные материалы типа БЭП, основу пленкообразователя которых составляет олигомер ЭД-20. В данных составах в качестве модификаторов используются различные реакционно-способные низковязкие соединения (триглицидиловый эфир олигооксипропилентриола, глицидиловый эфир третичных синтетических карбоновых кислот и др.). О применении ЭУО в материалах подобного типа известно не было, поэтому получение и изучение таких систем представляет значительный интерес. В качестве аналога нами были выбраны грунтовка Б-ЭП-0126 и эмаль Б-ЭП-421, применяемая для защиты металла от коррозии. Получение нового материала сводилось к разработке пленкообразователя обладающего более высокими эксплуатационными характеристиками и аналогичной вязкостью (не более 2 Па·с при 20°С). Для получения пленкообразующего были приготовлены смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 с различным содержанием ЭУО-1П, обладающего высоким модифицирующим эффектом и являющегося наименее вязким олигомером из ряда полученных нами соединений. Модификатор вводили в олигомер ЭД-20 в количестве 10, 20 и 30 % по массе и изучали вязкостные характеристики смесей. Было обнаружено, что все композиции при 20°С обладают высокими значениями вязкости (более 60 Пас), дальнейшее

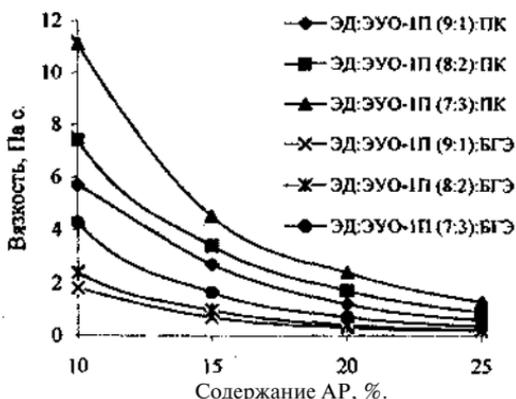


Рис.3 Зависимость вязкости смесей ЭД-20 - ЭУО-Ш от содержания АР.

снижение которой предполагает использование активных разбавителей (АР). В качестве АР были использованы бутилглицидиловый эфир (БГЭ) и пропиленкарбонат (ПК). Вязкостные характеристики тройных смесей ЭД-20-ЭУО-Ш-АР приведены на рис.3.

На основании проведенных исследований были определены составы композиций, обладающих вязкостью 2 Па·с. Для нахождения оптимального состава, было проведено изучение физико-механических и защитных характеристик Пк на их основе, отвержденных ДЭТА. Было

обнаружено, что применение ПК вызывает значительное ухудшение защитных характеристик Пк, вследствие их высокой набухаемости в воде. Таким образом, за оптимальный состав была выбрана композиция следующего состава (% по массе): ЭД-20 - 81, ЭУО-Ш - 9, БГЭ-10. Дальнейшая разработка ЛКМ заключалась в ее наполнении, по рецептуре аналогичной БЭП. Некоторые сравнительные характеристики промышленно-выпускаемых и разработанных нами грунтовок и эмалей, а также Пк на их основе приведены в табл.6.

Таблица 6. Сравнительные свойства промышленно-выпускаемых и разработанных нами грунтовок и эмалей.

Характеристика	Б-ЭП-0126	Б-ЭП-421	Б-ЭПУ-0103	Б-ЭПУ-403
1. Степень перетира основы, мкм, не более	30	30	30	30
2. Массовая доля летучих веществ, %	3,0	3,0	3,0	3,0
3. Эластичность Пк по ШГ-1, мм, не более	3	3	1	1
4. Прочность при ударе по У-1А, кгс-см	45	45	50	50
5. Стойкость к действию бензина при 20°С ч, не менее	48	48	48	48
6. Стойкость к действию воды при 40°С, не менее	48	48	48	48

Таким образом, результаты сравнительных испытаний показывают, что Пк на основе разработанных нами безрастворных лакокрасочных материалов, обладают лучшими физико-механическими характеристиками, по сравнению с Пк на основе материалов БЭП при практически равных защитных свойствах.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ синтеза ЭУО на основе эпоксиизоцианата, позволяющий получать олигомеры с низкой молекулярной массой и вязкостью, что важно при их использовании в эпоксиаминных композициях с высоким сухим остатком.
2. Найдено, что оптимальным комплексом физико-механических характеристик обладают Пк, содержащие ЭУО в количестве 20-40 мас.

%. Установлено, что наилучшими защитными и физико-механическими характеристиками обладают Пк, модифицированные олигомером, полученным на основе простого полиэфира "Лапрол 503".

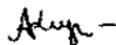
3. Показано, что использование фосфорсодержащего ЭУО позволяет значительно увеличивать стойкость Пк в кислых средах и повышать их огнестойкость.
4. Разработана математическая модель, адекватно описывающая формирование структуры модифицированной эпоксиаминной матрицы и позволяющая прогнозировать строение Пк на любой стадии процесса отверждения.
5. Установлено, что использование ЭУО в безрастворных эпоксиаминных композициях позволяет повышать эластичность и ударную прочность Пк.
6. На основе проведенных исследований разработаны новые лакокрасочные материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками.

По материалам диссертации имеются следующие публикации:

1. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Хузаханов Р.М. Синтез эпоксиуретановых олигомеров путем модификации изоцианатсодержащих форполимеров глицидолом. // Всероссийская научно-техническая конференция "Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве": Тез. докл. - Казань, -1999. - С.17.
2. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Хузаханов Р.М. Синтез реакционноспособных эпоксиуретановых модификаторов для эпоксидных смол. // Международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений": Тез. докл. - Казань, -2001. - С.66.
3. Применение эпоксиуретановых олигомеров для модификации эпоксидных смол. А.Н. Кириллов, М.К. Нуриязданов, А.А.Ефремова, Р.М. Гарипов. // Международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений": Тез. докл. - Казань, -2001. - С.65-66.
4. Влияние активных модификаторов на процесс отверждения эпоксиаминных композиций. Р.М. Гарипов, С.А. Квасов, С.Ю. Софьина, А.Н. Кириллов. // Международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений": Тез. докл. - Казань, - 2001. -С.40.
5. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Влияние эпоксуретановых модификаторов на свойства эпоксидных лаковых покрытий. // IX

- Всероссийская • конференция "Структура и динамика молекулярных систем": Тез. докл. - Яльчик, 2002. - С.91.
6. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Влияние эпоксуретановых модификаторов на свойства эпоксидных лаковых покрытий. // IX Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем": Сборник статей. - Яльчик, - 2002. - С.236-239.
 7. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Применение элементарорганических эпоксиуретановых олигомеров для модификации эпоксиаминных покрытий. // VIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002": Тез. докл. - Черноголовка, - 2002. - С 248.
 8. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Модификация эпоксидных покрытий фосфорсодержащим глицидилуретановым олигомером. // III Кирпичниковские чтения: мат-лы конф. - Казань, - 2003. — С.127-128.
 9. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Модификация эпоксидных покрытий фосфорсодержащим глицидилуретановым олигомером. // Деп. в ВИНТИ. М., 2003, № 612-В2003 от 03.04.03.
 10. Модификация эпоксиаминных композиций эпоксиуретановыми олигомерами. / А.Н. Кириллов, С.Ю. Софьина, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Лакокр. матер, и их прим. - 2003. - №4. - С.25-28.
 11. Патент на изобретение RU № 2206588 от 28.11.01. Композиция для покрытий С 09 D 163/02, 175/04 / Р.М. Гарипов, А.Н. Кириллов, С.А. Квасов, С.Ю. Софьина, Р.М. Хузаханов, Р.Я. Дебердеев, А.А. Ефремова.
 12. Положит, решение по заявке № 2002108150 от 01.04.02. Композиция для покрытий. / Р.М. Гарипов, С.А. Квасов, А.Н. Кириллов, Е.П. Лебедев, В.П. Бабурина, М.И. Руднева, С.Ю. Софьина, Р.М. Хузаханов, А.А. Ефремова, Р.Я. Дебердеев.

Соискатель



А.Н. Кириллов

Заказ **307**

Тираж 80 экз.

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