

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.315.619.9(031)

М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко

Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Стаття є оглядом літературних джерел інформації, які стосуються епоксидних смол та композиційних матеріалів на їх основі. Розглянуто епоксидні смоли: модифіковані і немодифіковані, пластифікатори, отверджувачі та каталізатори отвердження епоксидних смол та композиції цих речовин.

Ключові слова: епоксидна смола, композиційні матеріали, пластифікатори, отверджувачі, каталізатори отвердження.

М.І. Martynyuk, H.O. Sirenko, L. Ya. Boyko

Epoxy Resins and Composite Materials based on them (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article is a review of the literary sources of the information that concerns of the epoxy resins and the composite materials on their base. It was examined the epoxy resins: modified and unmodified, plasticizers, hardeners and catalytic agents of hardening of the epoxy resins and the compositions of these matters.

Key words: epoxy resin, composite materials, plasticizers, hardeners, catalytic agents of hardening.

Стаття поступила до редакції 28.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Поряд із поступом науково-технічного процесу розвивається і хімія у всіх своїх напрямках. Сьогодні основне завдання хімії – створення нових матеріалів з достатньо високими властивостями та надійністю під час експлуатації. Цього можна досягти, використовуючи нові матеріали – композити на основі епоксидних смол.

Епоксидні смоли складаються з двох компонентів, які під час змішування вступають у реакцію і полімеризуються. Компонент, що викликає полімеризацію, зазвичай іменують отверджувачем. На відміну від поліефірних смол з їх незначною кількістю каталізатора, отверджувачі для епоксидних смол складають значну частку в складі робочої суміші. Співвідношення смоли з отверджувачем може лежати в широкому діапазоні залежно від її складу.

Міняючи комбінації епоксидних смол і отверджувачів, можна отримати епоксидні композиції,

що мають різноманітні властивості. Деякі з цих властивостей можуть виявитися корисними для різних цілей.

Переваги епоксидних смол проте не скасовують їх недоліків. Епоксидні смоли вимагають більш акуратного поводження, ніж з іншими смолами. Епоксидні смоли повільніше полімеризуються, і це гальмує виробничий процес, це одна з головних причин, чому виробники набагато менше використовують епоксидні смоли, ніж, наприклад, поліетерні чи фенол-формальдегідні, крім того вони складніші в обробці.

Проте є ситуації, де епоксидні смоли зарекомендували себе найкращим чином і, незважаючи на обмежене використання в якості конструкційного матеріалу, знайшли широке застосування, особливо в якості клею.

Композиційні матеріали на основі епоксидної смоли характеризуються високою адгезією до органічних і мінеральних наповнювачів, низькою усадкою в процесі твердіння, заданими електро-

ізоляційними властивостями, хімічною стійкістю, високою міцністю і малою повзучістю під навантаженням. Це дозволяє успішно використовувати їх в будівництві, хімічній промисловості, машинобудуванні та в інших галузях.

На прикладі епоксидних композитів передбачена можливість встановлення наукових та технологічних підходів до формування полімерматричних композиційних систем з різним ступенем наповнення із заданими властивостями та механізмів керованого управління такими системами.

Застосування композиційних матеріалів на основі епоксидних смол направлено на регулювання експлуатаційних властивостей систем науково-обґрунтованим введенням структурно-активних модифікаторів та наповнювачів.

I. Епоксидні смоли та композиційні матеріали на їх основі

1.1. Епоксидні смоли.

Епоксидними сполуками називають клас речовин, які містять у своєму ланцюгу епоксидну групу С-С або гліцидилову СН-СН-СН групу.

Епоксидні сполуки, що містять дві або більше епоксидних груп, після введення в них зшиваючих агентів (отверджувачів, каталізаторів) за певних умов переходять у нетопкі нерозчинні продукти, які мають сітчасту тривимірну структуру. Епоксидні групи можуть знаходитися в аліфатичних циклах або ланцюгах, гліцидилові групи – частіше на кінці ланцюга [1-6].

Епоксидні смоли можна одержати двома способами:

1. Під час взаємодії епіхлоргідрину з дво- і багатоатомними гліколями та іншими сполуками.

2. Прямим епоксидуванням ненасичених сполук надкислотами (надоцтовою, надбензолною, мононадфталеновою та іншими).

Першим способом у результаті реакції з епіхлоргідрином одержують:

а) діепоксидні смоли на основі дифенілпропану, які називають діановими – ЕД-5, ЕД-6, ЕД-Л, Е-37, Е-40, Е-5, азовмісні – ЕА (на основі аніліну), ЕМДА (на основі діамінофенілметану), ЕФФ (на основі фенолфталеїну), ЕАФ-400;

б) поліепоксидні смоли на основі епоксиноволаків ЕН-5, ЕН-6, епоксиціаноуратні (ЕЦ), смоли на основі поліфенолів типу ЕТФ;

в) аліфатичні діепоксидні смоли: У-181, ДЕГ-1, ДЕГ-19, ТЕГ-1, ТЕГ-17, ДЕГ-Ж, ДЕГ-Ф, ДЕГ-У, МЕГ-1, ЕЕТ-1.

Прямим епоксидуванням дициклопентандієну надоцтової кислоти одержують діоксид циклопентандієну ДДЦПД, монооксиднілциклогексену МВЦГ.

Шляхом прямого епоксидування одержують також поліепоксидні олігомери – епоксидний дивінілстирол, епоксидний дивініл та інші [11-16].

I. Немодифіковані епоксидні смоли.

До немодифікованих епоксидних смол [1-6] відносять ди- або поліепоксидні сполуки одного полімергомологічного ряду.

Немодифіковані епоксидні смоли одержують в основному двома способами: 1) конденсацією в лужному середовищі епіхлоргідрину або дихлоргідрину зі сполуками, які містять рухомі атоми гідрогену (феноли, аміни, гліколи, кислоти); 2) прямим епоксидуванням, органічними надкислотами, алкілгідроперекисями або гідроген пероксидом.

1. Діанові епоксидні смоли ЕД-8, ЕД-10, ЕД-14, ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22; УД-24; Е-40; Е-44; Е-49 – це розчинні та плавкі реакційноздатні мономерні або олігомерні продукти конденсації епіхлоргідрину з дифенілпропану в лужному середовищі. Смоли Е-44 і Е-49 одержують сополімеризацією низькомолекулярної смоли Е-40 із дифенілпропанолом [24-26].

Змінюючи співвідношення вихідних компонентів, а також умови реакції, одержують смоли з різною молекулярною масою. Смоли з молекулярною масою 350-600 є легкі речовини, які мають порівняно високу реакційну здатність, що дозволяє отверджувати їх за помірних температур або без нагрівання. Полімери на основі низькомолекулярних епоксидних смол разом із високою термостійкістю мають й значну крихкість, яка може бути знижена під час введення в їх композиції спеціальних модифікаторів і отверджувачів. Показники властивостей низькомолекулярних смол наведені у табл. 1.

А. Низькомолекулярні епоксидіанові смоли застосовують в основному для виготовлення клеїв, просочуваних і залитих компаундів. Із збільшенням молекулярної маси збільшується в'язкість незатверділих діанових смол (смоли з молекулярною масою більше 1000 – тверді речовини) і не значно зменшується їх реакційна здатність [6-9].

Б. Епоксидіанові смоли середньої молекулярної маси затверджуються в основному ангідридами дикарбонових кислот, ароматичними амінами, феноло-формальдегідними смолами та іншими отверджувачами гарячого застигання. Показники властивостей цих смол наведені у табл. 2.

У застиглому стані ці смоли мають знижену крихкість. Вони застосовуються для одержання порошків для напилення, лакових покриттів і для модифікації низькомолекулярних епоксидних смол.

2. Епоксиноволачні смоли ЕН-6; УП-6 і УП-643.

Поліфункціональні епоксидні сполуки, що містять більше двох епоксидних груп у молекулі. Вони розчинні, плавкі реакційно здатні продукти конденсації епіхлоргідрину з новолаковими фенолоформальдегідними смолами різної молекулярної маси (табл. 3).

Епоксиноволакові смоли отверджуються ангідридами ди- і полікарбонових кислот, амінами, фенолоформальдегідними, аміноформальдегідни-

Таблиця 1

Показники властивостей низькомолекулярних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД-24	Е-22	ЕД-20	ЕД-16	ЕД-14	Е-40
зовнішній вигляд	низько-в'язка рідина	прозора рідина	в'язка, прозора рідина	високо-в'язка рідина	високо-в'язка рідина	прозора рідина
колір	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого	від світло-жовтого до коричневого
молекулярна маса	340-370	<<390	390-430	480-540	540-620	<<600
в'язкість за ВЗ-4 за 293 К, с	–	–	–	–	–	25-60
умовна в'язкість: за 323 К за кульковим віскозиметром, с	–	–	–	15-55	15-100	–
з отверджувачем за 373 К, через 2 год. не більше, с	–	10	10	20	20	–
динамічна в'язкість за 298 К, Пз	<<80	80-130	130-180	–	–	–
вміст (%):						
• епоксидних груп	≥23	22,1-23,5	19,9-22,0	16,0-18,0	13,9-15,9	–
• загального хлору	0,50	1,00	1,00	0,75	0,75	–
• летких речовин	0,3	0,5	1,00	0,8	0,8	–
• йону хлору	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	–
час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, не менше	–	6,0	4,0	3,0	2,5	–

Таблиця 2

Показники властивостей середньомолекулярних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ПД-10	ЕД-8	Е-44	П-44
зовнішній вигляд	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору	твердий продукт від світло-жовтого до коричневого кольору
молекулярна маса	660-860	860-1100	1600	2500
умовна в'язкість смоли з отверджувачем за кульковим віскозиметром за 373 К через 2 год., не більше	50	60	–	–
вміст (%):				
• епоксидних груп	10,0-13,0	8,0-10,0	6,0-8,5	2,0-4,5
• загального хлору, не більше	0,6	0,6	0,2	0,2
• летких речовин, не більше	0,8	0,8	–	–
• йону хлору, не більше	0,007	0,007	0,02	0,02
температура м'якшення за методом «Кільце і кулька», К	–	318-338	355-361	368-378
час желатинізації з отверджувачем (малеїновий ангідрид) за 373 К, год., не менше	2,0	2,0	–	–

Таблиця 3

Показники властивостей епоксिनволакових смол [1-6]

Показники властивостей	ЕД-6	УП-642	УП-643
зовнішній вигляд	твердий продукт від жовтого до коричневого кольору	в'язка рідина, безколірна або світло-жовтого кольору	напівтвердий продукт від світло-жовтого і до коричневого кольору
динамічна в'язкість за 325 К, Пз, не більше	–	40	900
вміст (%):			
• епоксидних груп, не менше	18	23	22
• загального хлору, не більше	2,5	1,0	1,0
• летких речовин, не більше	0,7	2,0	2,0
• йону хлору, не більше	0,1	0,005	0,005
температура м'якшення за методом «Кільце і кулька» К, не більше	313	–	–

ми смолами та іншими отверджувачами. Режим застигання залежить від типу отверджувача. В затверділому стані епоксिनволакові смоли мають високі теплостійкі, хімічностійкі, стабільні електричні показники за підвищеними температурами, але крихкість їх вища, ніж у застиглих діанових смолах [30-33].

Епоксифуранова смола УП-546 – це продукт конденсації епіхлоргідрину з резорцино-фурфурним новолаком в присутності їдкого натру. Смолу застосовують під час виготовлення компаундів, клеїв та прес-матеріалів, зв'язуючи для склопластиків. Епоксидна смола ЕТФ – це продукт конденсації епіхлоргідрину з трифенолом у присутності їдкого натру. Смолу ЕТФ використовують для виготовлення термостійких клеїв і склопластиків [30].

Смола УП-635 – це продукт конденсації епіхлоргідрину та на основі резорцину, що дигідролізується їдким натром. Вона використовується для виготовлення компаундів, клеїв.

3. Азотовмісні епоксидні смоли марок ЕЦ, УЦ-Н, ЕЦ-К – продукти конденсації епіхлоргідрину з ціанурою кислотою, що дигідрохлоровані їдким натром. Смоли ЕЦ та ЕЦ-Н застосовуються для використання у сполуках з діановими та іншими епоксидними смолами для виготовлення електроізоляційних компаундів, клеїв і зв'язуючих для армуючих пластиків, з підвищеною термостійкістю. Смола ЕЦ-К (кристалічний тригліцидилізоціанурат) застосовується для виготовлення прескомпозицій, порошкових епоксидних композицій, клеїв та компаундів [18-22].

Смола ЕА (дієпоксидна смола) – продукт конденсації епіхлоргідрину та аніліну в лужному середовищі. Смолу використовують в якості компоненту, зв'язуючи для склопластиків, компаундів, клеїв, та як активний розчинник високолетких епоксидних смол.

Смола УП-622 – продукт, одержаний внаслідок конденсації біс(хлоргідрину)аніліну з формальдегідом у присутності хлоридної кислоти з наступним дегідрохлорованим їдким натром.

Смола УП-633 – продукт конденсації епіхлоргідрину з Л-нафтиламином. Показники властивостей азотовмісних епоксидних смол наведені у табл. 4.

4. Аліфатичні епоксидні смоли ДЕГ-1, ТЕГ-1, МЕГ-2, БЕТ-1; ТЕГ-17 ДЕГ-19 одержують конденсацією епіхлоргідрину з багатоатомними спиртами двома шляхами: одностадійним у присутності лугу та двохстадійним у присутності трьохфтористого бору чи інших кислотних каталізаторів із поступовим дигідрохлоруванням їдкого натру. Структура АЕС, що синтезуються одностадійним способом, аналогічна структурі діанових епоксидних олігомерів. АЕС, одержані у дві стадії, відрізняються порівняно малою в'язкістю, підвищеним вмістом епоксидних груп та хлору [18-22].

АЕС мають високу реакційну здатність, особливо під час отвердження амініними отверджувачами. Цю властивість необхідно враховувати під час їх переробки.

Аліфатичні епоксидні смоли легко суміщаються практично з усіма епоксидними смолами. Завдяки низькій в'язкості їх застосовують як активний розчинник епоксидних смол. Крім того, АЕС надають епоксидним композиціям в отвердженому стані підвищену еластичність, тому їх можна розглядати і як флексибілізатори [9].

Аліфатичні епоксидні смоли містять до 9% гідроксильних груп, тому введення великої кількості їх у вигляді епоксидних композицій приводить до зниження водостійкості епоксидних полімерів. Максимальна кількість введених при твердінні амінами не повинна перевищувати 25 мас. % від маси основної смоли. З метою підвищення во-

достійкості проводять етерифікацію АЕС метиловими ефірами жирних кислот (ДЕГ-Ж) та ізоціанами (ДЕГ-У) [29].

Розроблені галогеновмісні епоксидні смоли з пониженою горючістю. За структурою вони не відрізняються від смол, які розглядаються вище, але містять у ланцюгу атоми галогенів. Останні забезпечують знижену горючість отверджених композицій [4].

Смола УП – це продукт конденсації епіхлоргідрину з тетрабромдифенілпропаном у присутності лугу. Застосовується як компонент клеїв, компаундів і зв'язуючих для склопластиків з метою зниження горючості отверділого матеріалу.

Смола УП-614 – продукт конденсації епіхлоргідрину з дифенілпропаном у присутності трьохфтористого бору, дегідрохлорований їдким натром. Застосовується як смола для заливття, герметизації ізоляційних і захисних покриттів.

Смола ЕХД – продукт взаємодії епіхлоргідрину і хлоровмісного ароматичного поліаміну, дегідрохлорований їдким натром. Смолу застосовують для виготовлення заливних компаундів, герметиків, клеїв, зв'язуючих для склопластиків.

Смола Е-181 – це продукт дегідрохлорування хлоровмісних полімерів, які одержуються взаємодією епіхлоргідрину з водою у присутності катализатора – активованої глини «кіл». Смолу застосовують в основному як активний розчинник високов'язких смол. У свою чергу ці смоли використовуються в заливних композиціях, клеях і зв'язуючих для склопластиків.

Складні дигліцидилові ефіри одержують взаємодією епіхлоргідрину з дикарбоновими кислотами. Найбільш практичне значення мають смоли на основі гідроароматичних дикарбонових кислот. У порівнянні з іншими епоксидними смолами, то вони мають меншу токсичність, ретельно очищені від епіхлоргідрину, оскільки сполуки цього класу

не викликають подразнення на шкіру чи слизової оболонки очей.

Смола УП-640 – складний дигліцидиловий ефір метилтетрагідрофталевої кислоти, яка має такі показники властивостей [1-6]:

- динамічна в'язкість при 298 К, Пз, не більше – 13;
- вміст (%):
 - епоксидних груп, не менше – 23,5;
 - загального хлору, не більше – 2,1;
 - йона хлору, не більше – 0,005;
 - летких речовин, не більше – 1,0.

За механічними властивостями смола УП-60 не поступається діановим, але за стійкістю до атмосферних умов, за дуго- і трекінгостійкістю, також стійкістю до струмовитікання має значні переваги перед іншими епоксидними смолами.

Особливістю будови циклоаліфатичних епоксидних смол є те, що кисень у них зв'язаний з атомами гідрогену аліцикличного радикалу. Цим обумовлені специфічні властивості циклоаліфатичних смол.

У відмінності від смол, що одержані на основі епіхлоргідрину, циклоаліфатичні епоксидні смоли не отверджуються поліамінами, так як швидкість такої реакції дуже мала. Реакція з ангітридами полікарбонових кислот, навпаки, переходить із значною швидкістю, особливо у присутності поліолів. Крім того, молекули циклоаліфатичних епоксидних смол більш компактно упаковані, а під час отвердження утворюють трьохмірні структури з великим числом поперечних зв'язків, що у свою чергу з'єднують цикли. Останні зумовлюють підвищення деформаційної теплостійкості полімеру. Завдяки відсутності ароматичних ядер отверджені циклоаліфатичні епоксидні смоли мають високу дуго-, трекінгостійкість і стійкість до ультрафіолетових променів.

Таблиця 4

Показники властивостей азотовмісних епоксидних смол [1-6]

Показники властивостей	ЕА	УП-610	УП - 622	УП-633
зовнішній вигляд	рідина від світло-жовтого до темно-червоного кольору	в'язка рідина темно-вишневого кольору	в'язка рідина коричневого кольору	в'язка рідина коричневого кольору
динамічна в'язкість за 313 К, сПз	100-820	300-000	400-700	200-500
кінематична в'язкість за 325 К, сСт, не більше	500	–	–	–
вміст (%):				
• епоксидних груп, не менше	30	33	26	24
• загального хлору, не більше	2,50	2	2	1,5
• летких речовин, не більше	1,5	1,5	1,5	1,0
• йону хлору, не більше	0,05	0,06	0,06	0,02
гарантійний строк зберігання (в герметичній тарі у складовому приміщенні), місяці	10	3	6	–

Смола УП-612 – діоксид циклічного ациталю, який одержаний конденсацією $\Delta 3$ -тетрагідробензальдагіду з 1,1-біс(гідроксиметил)циклогексапом-3. Ця смола отверджуються ангідрином полікарбонових кислот, комплексами трьохфтористого бору з амінами феноло-формальдегідними смолами. Смола застосовується як основи зв'язуючих для виготовлення термостійких армованих пластиків, просочуючих і заливних компаундів та клеїв.

Смола УП-632 – діоксид циклічного складного естеру, який одержують із $\Delta 3$ -тетрагідробензальдегіду у присутності ізопропілату алюмінію за реакцією Тищенко. Отверджуються тими ж компонентами, що і смола УП-612. Застосовується для виготовлення просочувальних і заливних компаундів, і як активний розчинник високов'язких епоксидних смол [1-9].

5. Поліепоксидними смолами називають сполуки, які містять у ланцюгу більше двох епоксидних груп. Їх одержують при взаємодії епіхлоргідрину з три- і поліфункціональними сполуками (новоланними смолами, ціанурової кислоти, поліфункціональними багатоатомними фенолами та ін.), а також прямим епоксидуванням ненасичених сполук, що містять у ланцюзі два подвійні зв'язки [18-25].

Синтезовані циклоаліфатичні поліепоксидні смоли типу ЕН-6, ЕЦ, циклічні (ЕДЦ) та інші.

Поліепоксидні смоли утворюються отвердженими продуктами із збільшеною густиною «зшивки». Характеризуються високою теплостійкістю, та стабільністю діелектричних властивостей за підвищених температур, але крихкість їх вища, ніж у отверджених діанових смолах.

Неотверджені поліепоксидні смоли тверді продукти з температурою м'якшення 323 К. Їх отверджують ангідридами полікарбонових кислот, ароматичними амінами, феноло-формальдегідними смолами тощо.

Деформаційна теплостійкість поліепоксидних смол складає 473-573 К. Для зниження крихкості і в'язкості поліепоксидних смол їх суміщають з діановими епоксидними смолами (ЕД-5, ЕД-Л) та із смолою ЕА.

Поліепоксидні смоли застосовують як зв'язуючі для конструкційних теплостійких композитів, для виготовлення теплостійких клеїв і електроізоляційних матеріалів [1-9].

Смола поліепоксидна 5Н – продукт взаємодії еріохлоридрину з феноло-формальдегідним конденсаційним розчином. Це суміш низькомолекулярної поліепоксидної смоли і фенілгліцидилового ефіру.

Смола поліепоксидна ЕН-6 – продукт взаємодії новоланної смоли з епіхлоргідринном, яка має такі характеристики:

- температура топлення – 329-343 К;
- вміст епоксидних груп – 18-22%.

Смола ЕН-6 застосовується, головним чином, як зв'язуюче під час виготовлення теплостійких склопластиків і як складова частина теплостійкої

цоколевочної мастики, теплостійких клеїв і компаундів. Для покращення технологічних властивостей і зниження крихкості отверджених злитків смоли ЕН-6 змішують зі смолою ЕД або зі смолою ЕД-Л (компаунд К-106).

Епоксидна смола ЕТФ – це продукт взаємодії трифенолу з епіхлоргідринном, яка має такі показники властивостей [1-6]:

- температура топлення (по Кремер-Сарнову), К – 305-318;

- температура м'якшення за методом «коло і круг», К – 313-338;

- вміст (%):

- епоксидних груп, не менше – 19,5;

- загального хлору, не більше – 1,0;

- йона хлору, не більше – 0,018;

- летких речовин, не більше – 1,0;

- гарантійний термін зберігання, місяці – 12.

Термохімічні властивості смоли ЕТФ незначно змінюється при зміні температури. Смола ЕТФ застосовується під час виготовлення термостійких клеїв і склопластиків.

Діоксид дициклопентадієну ДДЦПД – продукт епоксидування дициклопентадієну водню надощтовою кислотою. Отверджується ангідридом полікарбонових кислот у присутності невеликої кількості багатоатомних спиртів. Оптимальні властивості досягаються під час затвердження малеїновим ангідридом за 463-483 К. ДДЦПД з малеїновим ангідридом утворює рідкі витривалі суміші, які зберігають технологічні властивості за н.ф.у. на протязі 10-12 діб. Після отвердіння утворюються полімери з деформаційною теплостійкістю до 573 К, їх недоліком є підвищена крихкість. ДДЦПД застосовується як компонент теплостійких зв'язуючих для армування пластиків та клеїв. Властивості циклоаліфатичних епоксидних смол, які отверджені МФГФА, приведені в табл. 5.

II. Модифіковані епоксидні смоли.

Для одержання матеріалів з немодифікованими смолами застосовують модифіковані епоксидні смоли. Є два типи модифікованих смол. До першого типу відносяться смоли, які одержують шляхом хімічної взаємодії немодифікованих епоксидних смол з реакційноздатними модифікаторами. До другого типу – епоксидні смоли, які одержані змішуванням різноманітних епоксидних смол між собою, а також розчинниками, пластифікаторами, наповнювачами та іншими модифікаторами [2].

1. Епоксидні смоли, одержані модифікованим змішуванням. Епоксидні смоли, які одержані модифікованим змішуванням: К-115, К-201, К-168, К-293 і К-176.

Одержують модифікацію епоксидних смол ЕД-20 і ЕД-16 пластифікаторами-розчинниками – олігоєфіром МФГ-9, дибутилорталатом і диоктилорталатом. Ці смоли застосовуються для одержання компаундів, клеїв і зв'язуючих переважно із отверджувачів. Показники властивостей смол наведені у табл. 6.

Таблиця 5

Показники властивостей смоли ЕТФ [1-6]

Показники	УП-612	УП-632
руйнуюча напруга (МПа), під час:		
• розтягу	22-35	28-39
• стиску	159-165	158,4-160
• статичного вигину	64-90	88,3-98,3
питома ударна в'язкість, КДж/м ²	6-10	4,7-8,0
теплостійкість за Мартенсом, К	453-473	463-473
об'ємно електричний опір (Ом·см) за температури (К):		
293	2·10 ¹⁶	1,3·10 ¹⁶
323	6·10 ¹⁵	2,7·10 ¹⁵
373	3·10 ¹³	5,2·10 ¹³
473	2·10 ¹²	1,0·10 ¹²
діелектрична проникність	3,21	3,35
тангенс кута діелектричних втрат, за 10,6 Гц за:		
293 К	15·10 ⁻³	12·10 ⁻³
373 К	21·10 ⁻³	6,9·10 ⁻³
423 К	18·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³
473 К	9·10 ⁻³	6,5·10 ⁻³

Таблиця 6

Показники властивостей модифікованих смол [1-6]

Показники властивостей	К-15	К-168	К-201	К-293
зовнішній вигляд	прозора рідина від світло-жовтого до коричневого кольору			
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, не більше	800	–	500	–
вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0
кислотне число, не більше	–	2,0	–	2,0
час желатинізації з поліетиленполіамінами за 293 К, хв., не менше	120	20	120	30

Таблиця 7

Показники властивостей модифікованих смол [1-6]

Показник	К-153	К-153С
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, хв.	8-30	6-20
вміст епоксидних груп, %	14-18	15-19
час желатинізації за 294 К, хв., не менше	60	60

Смоли К-153 і К-153С одержують модифікацією епоксидних смол ЕД-20 тіололом і олігоефіром МГФ-9, застосовуються для одержання компаундів, клеїв, зв'язуючих для склопластиків і антикорозійних покриттів. Смоли повинні відповідати вимогам, які наведені у табл. 7.

2. Епоксидні смоли, одержані хімічною модифікацією. Смола Т-10 – продукт модифікації епоксидної смоли поліорганосилоксаном. Властивості неотверженої смоли [1-6]:

- умовна в'язкість за ВЗ-4 за 363 К, с – 80-200;
- вміст (%):
 - епоксидних груп – 11,5-14,5;
 - сухого залишку, не менше – 97;
 - розчинність в ацетоні – повна.

Властивості смоли Т-10 отвердженої метилтетрагідрофталеєвим ангідридом (у присутності ТЕАТ-1 в якості пришвидшувача) за режимом 413 К–10 год.+473 К–2 год., наведені нижче [1-6]:

- ударна в'язкість, кН/м² – 10;
- питомий об'ємний опір, Ом·см за:
 - 273 К – 3,8;
 - 473 К – 1·10³;
- діелектрична проникність за 10 Гц:
 - за 273 К, не більше – 3,8;
 - за 473 К, не більше – 5,0
- тангенс кута діелектричних втрат за 10³ Гц, не більше за:
 - 293 К – 8·10⁴;
 - 473 К – 6·10⁴.

Показники властивостей неотверджених смол [1-6]

Показники	К-15	К-168	К-201	К-293	К-176
в'язкість за ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) за 293 К, не більше	800	–	500	–	360
вміст летких речовин, %, не більше	2,5	2,0	3,0	2,0	2,0
кислотне число, не більше	–	2,0	–	2,0	–
час желатинізації з поліетиленполіамінами за 293 К, хв., не менше	120	20	120	30	120

Смоли Т-10 застосовують для виготовлення заливних компаундів, що використовуються у виробках, які працюють в інтервалі температур від 333 К до 493 К [28].

Смола Т-11 – продукт модифікації епоксидної смоли поліорганосилоксаном, який має такі властивості [1-6]:

- вміст (%):
 - епоксидних груп – 11,5-14,5;
 - сухого залишку, не менше – 95,0;
 - силіцію – 1,5-2,2;
- розчинність в ацетоні – повна.

Смола Т-11 застосовується для виготовлення термостійких клеїв, які використовують для склеювання металічних і неметалічних поверхонь, а також для вирівнювання зазорів на деталях у виробках з температурою експлуатації від 213 К до 493 К.

Смоли УП-536 і УП-599, УП-5А99 і УП-5А99Д – рідкі продукти хімічної модифікації епоксидних смол ЕД-20 і ДЕГ-1 реакційноздатними олігоєфірами, понижують екзотермічний ефект отвердження. Застосовуються як флексилізатори під час одержання міцних, гнучких, морозостійких і еластичних епоксидних полімерів для компаундів, клеїв, з'єднуючих. Показники властивостей таких смол наведені в табл. 8.

II. Пластифікатори епоксидних смол

Пластифікатори [6] застосовуються для модифікації полімерів з метою виготовлення матеріалів комплексом необхідних технологічних властивостей і надання еластичності під час переробки пластифікованих полімерів у виробу. Під час введення пластифікаторів спостерігається збільшення еластичності та інших властивостей пластифікованих матеріалів: морозостійкість, вогнестійкість, стійкість до дії ультрафіолетового опромінювання тощо [13-17].

Як пластифікатори зазвичай використовують органічні сполуки різних класів: вуглеводні, спирти, феноли, етери, кетони, естери карбонових кислот, фосфорної кислоти, епоксидовані естери, поліестери тощо.

Основними показниками, що дозволяють застосовувати ті чи інші хімічні сполуки як пластифі-

катори, є: сумісність їх з полімерами, мала леткість, хімічна стійкість, збереження пластифікованих властивостей за низьких температур, добрі діелектричні властивості, відсутність токсичності, негорючість, низьке екстрагування розчинниками, олівами, миючими засобами, милами тощо. Підібрати сполуки, які задовольняли б ці умови, практично неможливо, тому для того, щоби надати полімеру комплекс потрібних властивостей, часто застосовують суміші пластифікаторів [13].

Із-за підвищення вимог до експлуатаційних характеристик пластифікованих матеріалів випускається порівняно невелика кількість типів пластифікаторів, подібних за будовою, які мають оптимальну сукупність цих властивостей і придатні для використання у багатьох областях техніки. Ці пластифікатори можна розділити на три основні групи:

- **циклічні пластифікатори**, основним представником яких є естери фосфорної кислоти – триарилфосфати, естери ароматичних кислот – фталати і тримелілати;

- **ациклічні пластифікатори**, до яких відносяться естери адипінової, азелаїнової, себацінової, олеїнової, стеаринової та інших кислот;

- **епоксидні сполуки** – переважно епоксидовані розчинні оливи, а також поліетерні пластифікатори з молекулярною масою від 800 до 7000 г/моль.

2.1. Мономерні пластифікатори.

Синтез естерів, здійснений у промисловості, базується на прямій етерифікації спиртів кислотами у присутності каталізаторів (сульфатної кислоти чи арилсульфокислоти) [4].

Виробництво естерів складається із наступних стадій:

1. Етерифікації.
2. Нейтралізації.
3. Промивки.
4. Відгонки залишків води та надлишку спирту.
5. Обробка сорбентами.
6. Фільтрація готового естеру.

Сьогодні вже розробляються і здійснюються у промисловості масштабні неперервні процеси одержання естерів [13-20].

I. Естери ортофталевої кислоти.

Естери ортофталевої кислоти, або, як їх звичайно називають, фталати, є найбільш розповсю-

джений клас пластифікаторів. Широке застосування фталатів пояснюється, з однієї сторони, тим, що у більшості випадків задовільняє умови, які висуваються до пластифікаторів (висока сумісність з багатьма полімерами, добра тепло- і світлостійкість, високі діелектричні показники), а з другої – вони мають порівняно низьку вартість і обмежену токсичність [13-15].

Фталати нижчих аліфатичних спиртів (метилового, етилового, пропілового) використовуються для пластифікації естерів целюлози. Фталати вищих аліфатичних спиртів застосовуються для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів [13].

В Україні налагоджено промислове виробництво таких естерів фталевої кислоти: диметилфталат, диетилфталат, дибутилфталат, ди(2-етилгексил)фталат, фталат суміші нормальних спиртів С₇-С₉, фталат суміші ізоспиртів С₆-С₈, дикаприлфталат, диізододецилфталат, диізононілфталат [25-28].

1. Диметилфталат (ДМФ). ДМФ застосовується як пластифікатор для естерів целюлози, особливо для ацетату целюлози і у меншій мірі для нітрату целюлози. ДМФ використовується у суміші з іншими пластифікаторами, наприклад, з трифенілфосфатом, триацетаном, диетил- і дибутилфталатами. ДМФ пластифікує полівінілацетат, гуми, кумаронові смоли, суміщається з поліакрилатами і поліметилакрилатами.

2. Диетилфталат (ДЕФ). ДЕФ за своїми властивостями подібний до ДМФ. ДЕФ застосовується для пластифікації естерів целюлози. Він добре (до 70 мас.ч.) суміщається з ацетатом целюлози. У суміші з трифенілфосфатом (1:3) плівки на основі ацетату целюлози мають підвищену стійкість до атмосферної дії. ДЕФ суміщається також з поліакрилатами і поліметилакрилатами.

3. Дибутилфталат (ДБФ). ДБФ – це естер ортофталевої кислоти і *n*-бутилового спирту. На протязі тривалого часу ДБФ був найрозповсюдженішим пластифікатором. В останні роки скоротилося його використання у зв'язку із значною леткістю і погіршенням властивостей плівкових полімерних матеріалів.

ДБФ використовується для пластифікації целюлози, полівінілхлориду і його кополімерів, каучуків та інших полімерів [13-23].

II. Фталати вищих спиртів.

Одним із основних пластифікаторів, що застосовуються для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів, є фталати вищих спиртів: 2-етилгексилового, суміші нормальних спиртів С₇-С₉ і суміші ізоспиртів С₆-С₈.

1. Ди(2-етилгексил)фталат (ДОФ) – це естер ортофталевої кислоти і 2-етилгексилового спирту. ДОФ є основним пластифікатором для полівінілхлориду і його кополімерів. Він надає їм високі еластичність і морозостійкість до 228 К, стійкість до дії ультрафіолетових променів та має високі діелектричні властивості. ДОФ широко застосову-

ються як пластифікатор у виробництві кабельних ізоляційних та шлангових пластикатів, штучної шкіри та інших матеріалів на основі полівінілхлориду. Крім того, ДОФ пластифікує нітрат целюлози, полістирол та інші полімери [13].

2. Диалкілфталат-789 (ДАФ) – це естер ортофталевої кислоти і суміші нормальних спиртів С₇-С₉. ДАФ-789 пластифікує полівінілхлорид і його кополімери, надаючи їм деякі вищі показники, ніж під час пластифікації ДОФ (морозостійкість до 218 К, має кращу еластичність). Застосовується для тих же цілей, що і ДОФ, і є одним із основних пластифікаторів полівінілхлориду.

3. Диалкілфталат-68 (ДАФ-68) – це естер ортофталевої кислоти і суміші нормальних та ізоспиртів С₆-С₈, одержаний методом оксосинтезу. Застосовується для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів. За пластифікуючими властивостями подібний до ДОФ та ДАФ-68, широко використовується також під час виробництва штучної шкіри і плівкових матеріалів [13].

4. Дикаприлфталат (ДКФ) – це естер ортофталевої кислоти і вторинного октилового спирту, використовується для пластифікації полівінілхлориду, але його пластифікуючі властивості гірші, ніж ДОФ, але, крім цього, він поступається останньому за термостійкістю [13].

5. Диізононілфталат (ДІНФ) – це естер ортофталевої кислоти та ізононілового спирту (переважно 3,5,5-триметилгексанолу-1). Застосовується в основному для пластифікації полівінілхлориду і за своїми пластифікуючими властивостями подібний до ДОФ. Вводити його в композиції рекомендується у великій (до 10%) кількості. ДІНФ має достатньо високу термостійкість, незначну леткість, надає матеріалам добрі діелектричні властивості [13].

6. Диізододецилфталат (ДДДФ) – це естер ортофталевої кислоти та ізододецилового спирту (2,4-диетилгектанолу-1). Він добре пластифікує полівінілхлорид, має низьку леткість, надає матеріалам достатньо високу еластичність і зберігає вихідні властивості після теплового старіння. Але, незважаючи на це пластифікуюча дія ДДДФ менша, ніж ДОФ. Цей пластифікатор застосовується у виробництві штучної шкіри і термостійкого кабельного пластикату, що працює за підвищених температур (до 378 К) [13].

7. Метилбензилат (ББЗФ) – це несиметричний естер ортофталевої кислоти, в якій одна із карбоксильних груп етерифікована *n*-бутиловим спиртом, а друга – бензиловим спиртом. Застосовується для пластифікації полівінілхлориду і його кополімерів, ефірів целюлози та інших полімерів. Надає їм підвищену водостійкість і стійкість до дії органічного середовища. Композиції, що містять ББЗФ, мають високу стійкість до старіння. ББЗФ запобігає утворенню плям забруднювача на поверхні матеріалів. У табл. 9 наведені основні характеристики естерів фталевої кислоти [13].

Таблиця 9

Характеристика естерів фталевої кислоти

Показники властивостей	ДМФ	ДЕФ	ДБФ	ДОФ	ДАФ-789	ДКФ	ДАФ-68	ДІНФ	ДДФ	ББЗФ
молекулярна маса	194	222	278	391	390	391	385	419	502	312
колір за йодометричною шкалою, не темніше номеру	0,5	0,5	1,0	1,0	3,0	-	3,0	2,0	3,0	2,0
густина за 293 К, кг/м ³ , не менше	1189	1117	1045	982	975	965	999	964	950	1105-1120
кислотне число, не більше	0,10	0,10	0,15	0,10	0,10	0,35	0,15	0,15	0,10	0,15
температура спалаху, К, не нижче	-	-	441	478	473	453	463	478	488	463
питомий об'ємний електричний опір за 293 К, Ом/см, не нижче	-	-	-	1,0·10 ¹¹	5,0·10 ¹⁰	-	5,0·10 ¹⁰	-	1,0·10 ¹²	-
число омилення (відповідає 99%-му вмісту основної речовини)	571-583	499-509	399-407	284-290	280-300	284-290	300-325	-	210-230	350-370

III. Етери ароматичних полікарбонічних кислот.

1. Етери тримелітової кислоти мають: низьку леткість (за 373 К леткість тримелітану в 10 разів менша, ніж у ДОФ), низьку міграцію у лакові покриття, високу термостійкість і низьку екстракцію мильної води. Етери піромелітової кислоти надають полівінілхлоридним композиціям високу стабільність, еластичність за низьких температур, добрі електроізоляційні властивості. Відомі етери тетра(2-етилгексил)піромелітату та три(2-етилгексил)тримелітату. За своїми пластифікуючими властивостями вони займають проміжне місце поміж властивостями естерів дикарбонічних кислот і поліетерних пластифікаторів [5].

2. Три(2-етилгексил)тримелітат (ТОТМ) C₆H₃(COOC₈H₁₇)₃, має молекулярну масу 546,78. ТОТМ – це етер тримелітової кислоти і 2-етилгексилового спирту. Розчинний в органічних розчинниках, нерозчинний у воді. ТОТМ переважає естери фталевої кислоти за термостійкістю і стійкістю до екстракцій олів, мильної води. Він дещо поступається фталатам за морозостійкістю композицій. Характеристика ТОТМ (три(2-етилгексил)тримелітат):

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 989;
- кислотне число, не більше – 0,10;
- температура спалаху, К, не нижче – 513;
- питомий об'ємний електричний опір за 293К, Ом/см, не нижче – 9·10¹⁰;

- число омилення – 303-311.

ТОТМ застосовується для пластифікації полівінілхлориду у виробництві термостійкої кабельної ізоляції, в автомобільній промисловості, під час виготовлення прокладок до холодильників та інше [13-19].

3. Тетра (2-етилгексил) піромелітат (ТОПМ) C₆H₂(COOC₈H₁₇)₄, молекулярна маса – 702. ТОПМ – це етер піромелітової кислоти і 2-етилгексилового спирту, має такі показники основних властивостей:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 2;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 986;
- кислотне число, не більше – 0,10;
- температура спалаху, К, не нижче – 527;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – 1,0·10¹¹;
- число омилення – 310-324.

ТОПМ застосовують для пластифікації полівінілхлориду у виробництві термостійкого кабельного пластику, який працює за температури до 398 К. Він надає матеріалам високу стабільність, еластичність і добрі електроізоляційні властивості.

IV. Естери аліфатичних дикарбонічних кислот.

Естери аліфатичних дикарбонічних кислот одержали велике розповсюдження як пластифікатори, тому що вони добре суміщаються із різноманітними полімерами, мають малу леткість, задовільну стійкість до термоокисної і гідролітичної деструкції, менш токсичні, ніж фталати і надають

полімерним матеріалам високу морозостійкість. На даний час відоме виробництва естерів адипінової, азелаїнової, себацінової кислот.

У дослідних умовах здійснено виробництво морозостійких пластифікаторів, подібних за властивостями до естерів адипінової і себацінової кислот. До них відносяться естери суміші дикарбонових кислот C_4-C_5 , C_6-C_{10} , а також 1,10-декандікарбонової кислоти [26].

1. Дибутиладипінат (ДБА) $H_9C_4OO-(CH_2)_4-COO-C_4H_9$, молекулярна маса – 258. ДБА – естер адипінової кислоти і 2-етилгексилового спирту, має такі показники основних властивостей:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;
- густина за 293 К, $кг/м^3$, не нижче – 950;
- кислотне число, не більше – 0,5;
- температура спалаху, К, не нижче – 418;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – $1,0 \cdot 10^{11}$;

- число омилення – 412-425;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,8.

ДБА нерозчинний у воді, розчинний в органічних розчинниках і має високу пружність пари. Пластифікує полівінілхлорид, надаючи йому еластичність і морозостійкість до 223 К, але із-за великої леткості має обмежене застосування [26].

2. Ди(2-етилгексиладипінат (ДОА)) $H_{17}C_8OOC(CH_2)_4-COO-C_8H_{17}$, молекулярна маса – 870. ДОА – це естер адипінової кислоти, прозора олівовидна рідина, має такі основні властивості:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 5;
- густина за 293 К, $кг/м^3$, не нижче – 924;
- кислотне число, не більше – 0,5;
- температура спалаху, К, не нижче – 467;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – $5,0 \cdot 10^{14}$;
- число омилення – 412-425;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,3.

ДОА (діоксиладипінат) розчинний у органічних розчинниках, застосовується як пластифікатор для полівінілхлориду і його кополімерів, надаючи їм добру еластичність, морозостійкість до 218 К, а також для одержання лаків на основі нітратів целюлози.

3. Дикаприладипінат $C_8H_{17}OOC-(CH_2)_4-COO-C_8H_{17}$ має молекулярну масу 370. Це естер адипінової кислоти і вторинного октилового спирту. За зовнішнім виглядом олівовидна рідина. Основні властивості дикаприладипінату, наведені нижче:

- густина за 293 К, $кг/м^3$, не нижче – 914;
- кислотне число, не більше – 0,02;
- показник заломлення за 293 К – 1,420;
- температура спалаху, К, не нижче – 467;
- температура застигання, К, не нижче – 329;
- температура кипіння, К – 458;

- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – $2,9 \cdot 10^{14}$;

- число омилення – 412-425.

Дикаприладипінат нерозчинний у воді, розчинний в органічних розчинниках. Він незначно леткіший за диоксиладипінат і погано пластифікує полівінілхлорид. Застосовується для виготовлення полівінілхлоридних пластикатів, які мають відносно невелику морозостійкість (від 248 до 338 К), але високі діелектричні показники.

4. Дибутилсебацінат (ДБС) $C_4H_4(CH_2)_9$, молекулярна маса – 314, за зовнішнім виглядом – прозора олівовидна рідина, має такі характеристики:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 5;

- густина за 293 К, $кг/м^3$, не нижче – 933;
- кислотне число, не більше – 0,10-0,15;
- температура спалаху, К, не нижче – 456;
- число омилення – 353-360.

З естерів себацінової кислоти це найефективніший пластифікатор. ДБС знаходить широке застосування для пластифікації каучуків, полівінілбутиралу, ефірів целюлози та плівкових матеріалів, які контактують з харчовими продуктами [26-32].

5. Ди(2-етилгексил)себацінат (ДОС) $C_8H_{17}OOC-(CH_2)_8-COOC_8H_{17}$, молекулярна маса – 426, це естер себацінової кислоти та 2-етилгексилового спирту. ДОС є одним з високоефективних низькотемпературних і малолетких пластифікаторів полівінілхлориду і його кополімерів, що надає їм високу еластичність та морозостійкість до 203 К. ДОС суміщається з етилцелюлозою, обмежено сумісний з нітратом целюлози і ацетобутиратом целюлози. Застосовується також для пластифікації полівінілацетату, полістиролу і поліметакрилату [10]. За зовнішнім виглядом ДОС – це олівовидна рідина, має такі основні характеристики:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 3;

- густина за 293 К, $кг/м^3$, не нижче – 913;
- кислотне число, не більше – 0,15-0,20;
- число омилення – 270;
- температура спалаху, К, не нижче – 485-488;
- питомий об'ємний електричний опір за 291К, Ом/см, не нижче – $5,0 \cdot 10^{10}$.

6. Ди (2-етилгексильовий) естер дикарбонових кислот C_4-C_5 (ДОДКК-45) – це естер 2-етилгексилового спирту і суміші кислот C_4-C_5 , за пластифікуючими властивостями близький до ДОА і може застосовуватися для пластифікації полівінілхлориду, каучуків та інших полімерів; надає їм високу еластичність та морозостійкість.

Характеристики естерів дикарбонових кислот ДОДКК-45 та ДОДКК-610 наведені в табл. 10

V. Естери жирних кислот і гліколей.

Естери гліколей та жирних монокарбонових кислот застосовують для пластифікації каучуків, полівінілхлориду та інших полімерів. Відомі естери на основі триетиленгліколю і суміші монокарбонових кислот C_7-C_9 , а також 2-етилгексанової

Таблиця 10
Характеристика ди (2-етилгексилового) естеру
дикарбонових кислот C₄-C₅

Показники властивостей	ДОДКК-45	ДОДКК-610
Молекулярна маса	350,8	384,2
Колір за платиново-кобальтовою шкалою, не темніше	150	400
Густина за 293 К, кг/м ³	926-930	920-928
Кислотне число, не більше	0,10	
Число омилення	310-325	285-300
Температура спалаху, К	448	463
Питомий об'ємний електричний опір за 293 К, Ом/см, не нижче	5,0·10 ¹⁰	

кислоти. Ці естери добре пластифікують полівінілхлорид, естери глюкози і особливо каучуки; вони надають їм високу морозостійкість і еластичність. Проте ці пластифікатори мають понижено водостійкість порівняно з естерами дикарбонових кислот. Пластифікатор ди(бутилкарбітол)формаль (ДБКФ) використовують для пластифікації каучуків у виробництві гумових технічних виробів. ДБКФ надає матеріалам високу морозостійкість і покращує їх фізико-механічні властивості; він виявляє пластифікуючий ефект, аналогічний до дії ДБС [19-20].

1. Триетилглікольдикаприлат.

RCOO(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂OOCR, де R – C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇.

Триетилглікольдикаприлат – це естер триетилгліколю і сіміші синтетичних жирних монокарбонових кислот C₇-C₉. Показники його основних властивостей наведені нижче:

- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 959;
- кислотне число, не більше – 0,3;
- число омилення – 250-285;
- температура спалаху, К, не нижче – 468;
- втрата маси під час нагрівання до 373 К, на протязі 6 год., %, не більше – 0,2.

Триетилглікольдикаприлати добре суміщаються з каучуками і полівінілхлоридом, надаючи виробам еластичність і морозостійкість. Проте полівінілхлоридні пластикати, що пластифіковані цим пластифікатором, мають досить високу водонепроникність.

2. Триетилглікольди (2-етилгексоат) (ТЕГ-28) C₂₂H₄₂O₆, молекулярна маса – 402,57. ТЕГ-28 – це естер триетилгліколю і 2-етилгексанової кислоти, використовується для пластифікації полівінілбутиралю та каучуків і полівінілхлориду. ТЕГ-28 надає полімерам еластичність і морозостійкість. Показники основних властивостей ТЕГ-28 наведені нижче:

- прозорість за йодометричною шкалою, не темніше – 0,5-2;
- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 956-963;
- кислотне число, не більше – 0,10-0,15;
- температура спалаху, К, не нижче – 458-463;
- число омилення – 278±5-278±8.

VI. Естери ортофосфатної кислоти.

Фосфоровмісні пластифікатори – це естери ортофосфорної кислоти і різноманітних гідроксовмісних сполук. Фосфати виявляють пластифікуючу дію на більшість полімерів, надаючи їм негорючість. З етерів ортофосфорної кислоти найбільш розповсюджені трикрезилфосфат, триксилефілфосфат, змішані естери на основі фенолу і алкілфенолів, (2-етилгексил) дифенілфосфат, естери на основі аліфатичних спиртів і моноєфірів гліколей.

1. Трифенілфосфат (ТФФ) (C₆H₅O)₃PO, молекулярна маса – 326. Це естер фенолу і фосфорної кислоти. За зовнішнім виглядом це білий кристалічний порошок, розчинний у органічних розчинниках, має такі властивості:

- густина за 333 К, кг/м³, не нижче – 1268;
- кислотне число, не більше –
- показник заломлення за 333 К – 1,552;
- температура топлення, К – 323;
- температура кипіння, К (за 5 мм.рт.ст.) – 493.

Трифенілфосфат надає негорючість полімерам. Суміщається з нітратом целюлози і ацетилцелюлозою, але має тенденцію через деякий час викристалізуватися із плівки. Тому, його застосовують у суміші з іншими пластифікаторами, які розчиняють трифенілфосфат. Такими пластифікаторами є фталати, триацетати тощо. ТФФ не рекомендується застосовувати у виробках, що контактують з харчовими продуктами [10-14].

2. Трибутилфосфат ОР(OC₄H₉)₃, молекулярна маса – 266, розчинний у органічних розчинниках, нетоксичний. Показники деяких властивостей трибутилфосфату наведені нижче:

- густина за 333 К, кг/м³ – 978;
- показник заломлення за 293 К – 1,424;
- температура спалаху, К – 428;
- температура кипіння, К (за 3 мм.рт.ст.) – 398.

Трибутилфосфат застосовується як пластифікатор для нітрату целюлози і ацетилцелюлози. Одержані плівки і лаки мають морозостійкість, світлостійкість і вогнестійкість. Трибутилфосфат пластифікує також полівінілхлорид та його кополімери, але через високу леткість його застосовують обмежено [10-14].

3. Трикрезилфосфат (ТКФ) ОР(OC₆H₅CH₃)₃, молекулярна маса – 368, естер ортофосфорної кислоти і трикрезолу. Промислові зразки складаються в основному з суміші естерів m- та n-ізомерів крезолу. Вміст у ньому невеликої кількості естеру o-крезолу робить його токсичним. За зовнішнім виглядом це прозора олівовидна рідина, яка має такі основні властивості:

• прозорість за йодометричною шкалою, не темніше –

- густина за 293 К, кг/м³, не нижче – 1165;
- показник заломлення за 293 К – 1,556;
- температура спалаху, К – 503;
- температура кипіння, К – 508.

ТКФ застосовують як пластифікатор (в суміші з іншими пластифікаторами) для надання полімерам вогнестійкості. Сам по собі ТКФ недостатньо пластифікує полівінілхлорид, надаючи плівкам невисоку морозостійкість (лише до 263 К). Із-за токсичності ТКФ не рекомендують застосовувати у виробках, що мають контакти із харчовими продуктами [10-14].

2.2. Поліестерні пластифікатори.

Поліестерні пластифікатори внаслідок більшої молекулярної маси менш леткі, ніж мономерні пластифікатори; вони мало мігрують в полімери і більш стійкі до екстракції багатьма розчинниками. Це зумовлює мінімальні втрати поліестерних пластифікаторів із полімерних композицій під час переробки та контакту з рідким і твердим середовищем, стабільність властивостей під час старіння. Поліестерні пластифікатори застосовують для одержання бензо- і оливостійких композицій на основі полівінілхлориду у виробництві прокладок для холодильників, під час виготовлення ізоляції для високочастотних кабелів і різних побутових виробів, стійких до дії миючих засобів та розчинників [4].

Поліестерні пластифікатори одержують: взаємодією карбонових кислот з гліколями, дикарбонових кислот, гліколей і модифікованих монофункціональних сполук (монокарбонових кислот чи одноатомних спиртів), а також переетерифікацією етерів дикарбонових кислот гліколями. Для синтезу поліестерних пластифікаторів переважно застосовують такі дикарбонові кислоти і гліколи: адипінова кислота, себацінова кислота, фталевий ангідрид (або їх диестери), диетиленгліколь, етиленгліколь, 1-,2-пропіленгліколь, неопентилгліколь. Як монофункціональні сполуки використовують 2-етилгексилловий спирт, суміш жирних спиртів C₇-C₉, лауринову кислоту, суміш жирних кислот C₇-C₉, а для одержання поліестерних пластифікаторів із заданим комплексом властивостей, більш низької вартості, використовують також суміші дикарбонових кислот і гліколей [13].

1. Поліестерні пластифікатори на основі себацінової кислоти стійкі [26] до екстракції оливою, бензиною, водою, мильною водою і синтетичними миючими засобами. Вони добре суміщаються з ПВХ, мають малу міграцію і леткість, надають полівінілхлоридним плівкам стійкість до старіння.

Поліестер ПДЕС-1 – восковидна маса від жовтого до коричневого кольору, має такі показники властивостей:

- густина за 308 К, кг/м³, не нижче – 1020-1030;
- кислотне число, не більше – 3;

- температура спалаху, К – 485;
- в'язкість за 308 К, сПз – 120-180.

Поліестер ПДСК-3 – це в'язка маса від жовтого до коричневого кольору, має такі показники властивостей:

- густина за 323 К, кг/м³, не нижче – 1020-1130;
- кислотне число, не більше – 3;
- температура спалаху, К – 493;
- в'язкість за 323 К, сПз – 220-300;
- вміст летких речовин, %, не більше – 0,8.

2. Поліестерні пластифікатори на основі адипінової кислоти мають стійкість до дії аліфатичних вуглеводнів, малу леткість, малу міграцію. Плівки, що містять ці поліестерні пластифікатори, стійкі до старіння. Проте деякі високомолекулярні адипінати обмежено суміщаються з ПВХ і відрізняються пониженою стійкістю до зберігання у вологому повітрі.

Поліестер ПДЕА-4 – в'язка рідина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Показники властивостей ПДЕА-4 наведені нижче:

- густина за 298 К, кг/м³, не нижче – 1097-1115;
- кислотне число, не більше – 2;
- температура спалаху, К – 453;
- в'язкість за 298 К, сПз – 220-350;
- вміст летких речовин, %, не більше – 0,45.

Поліестерні пластифікатори на основі фталевої кислоти, наприклад, ППА-4 – це в'язкі рідини від світло-жовтого до темно-коричневого кольору, мають низьку текучість, добру сумісність з ПВХ, стійкі до екстракції бензиною, олівами, мають малу міграцію, низьку вартість, проте вони мало-ефективні.

III. Отверджувачі епоксидних смол

Отвердження епоксидних смол (перехід їх в неплавкий, нерозчинний стан) – це процес утворення полімеру, в якому беруть участь епоксидні і гідроксильні групи смол, а також отверджувач. Отверджувачі умовно поділяють на: «зшиваючої» дії і каталізатори процесу отвердження. Отверджувачі «зшиваючої» дії – це ди- або поліфункціональні сполуки, здатні вступати у реакцію міграційної кополімеризації або поліпрієднання епоксидних чи гідроксильних груп епоксидної смоли. Каталізатори отвердження – це сполуки, що здатні у визначених умовах прискорювати реакцію міграційної кополімеризації епоксидних і гідроксильних груп епоксидної смоли.

Отверджувачами епоксидних смол можуть бути моно-, ди- і поліфункціональні сполуки різних класів.

Отверджувачі бувають холодного і гарячого отвердження, що викликають тривимірну полімеризацію епоксидних смол без нагрівання або під час нагрівання відповідно.

3.1. Отвердження амінами.

У залежності від технологічних властивостей епоксидних смол і вимог, які висуваються до вла-

стивостей епоксидних полімерів, кількість отверджувача може коливатися у досить широких межах. Наприклад, для аліфатичних поліамінів вона складає 90-130%, для поліаміноолігоамідів – до 150%, для ароматичних амінів – від 80 до 120%, для ангідридів ди- і полікарбонівих кислот – 60-100% від стехіометричного співвідношення.

У випадку використання поліетиленполіамінів (ПЕПА) розрахунок проводять за диетилентриаміном (ДЕТА), який містить 5 атомів гідрогену у амінних групах. У цьому випадку $M/n=103/5=20,6$. Характеристики амінних отверджувачів представлені у табл. 11.

Зазвичай аміни вводять у кількості 8-16 масових часток на 100 масових часток смоли – у залежності від виду взятого аміну і молекулярної маси смоли. Перед отвердженням епоксидну смолу вакуумують для видалення бульбашок повітря за 298-303 К, а потім ретельно перемішують з отверджувачем.

Як амінний отверджувач застосовують також низькомолекулярні поліаміди, які мають низку переваг у порівнянні з іншими амінами: вони суміщаються з епоксидними смолами у широких співвідношеннях, збільшуючи життєздатність композицій, нетоксичні, мають низький екзотермічний ефект під час отвердження низькомолекулярними поліамідами. Крім того, під час використання от-

верджувачів цього типу можливо одержати зливки від твердих, жорстких до м'яких, гумовидних без введення пластифікаторів (при різних кількостях введеного отверджувача). Одержані зливки мають малий вміст домішок, добре піддаються різанню [15].

Відомі марки низькомолекулярних поліамідів: Л-18, Л-19, Л-20, С-18, С-19, С-20, Т-19, ЛТ-13.

Низькомолекулярні поліаміди – це продукти конденсації різних фракцій ПЕГІА з димеризованими метиловими естерами жирних кислот: лляної (Л), соєвої (С), таллової (Т) олій і полімеризованих естерів лляної олії та етиленгліколю (ЛТ) [19-26].

3.2. Отвердження адгіридами ди- і полікарбонівих кислот.

При взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами двохосновних карбонівих кислот не проходить виділення води і утворення побічних продуктів реакції. Процес протікає за температур більше 373 К значно повільніше, ніж під час введення амінів. Найбільш широке застосування знайшли такі кислотні отверджувачі: малеїновий, фталевий, метилтетрагідрофталевий, тетрагідрофталевий, хлорендіковий, ендіковий ангідриди та їх суміші. Ендіковий ангідрид підвищує стабільність термозаливних компаундів, хлорендіковий ангідрид надає негорючості отвердженим смолам.

Таблиця 11

Показники властивостей амінних отверджувачів

Отверджувач	Молекулярна маса	Температура топлення, К	Температура кипіння, К	Загальний вміст азоту (у перерахунку на суху речовину)	Кількість отверджувача (у масових частках) на 100 масових часток смоли	Кількість отверджувача (м.ч.) за температури (К) і часу суміщення (год.)
Диетилентриамін (ДЕТА)	103	рідина	480	12,8-27,2	20-40	8-12 м.ч. 298 К – 5 діб 353 К – 8-10 год. 373 К – 4-6 год.
Поліетиленполіамін (ПЕПА)	–	рідина	–	36	20-30	10-14 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 8-10 год. >373 К – 4-6 год.
Гексаметилендіамін (ГМДА)	–	315	473	24	40-60	10-15 м.ч. 333 К – 10 год. >353 К – 8 год. >373 К – 6 год. >393 К – 3 год.
Складні аміни на основі кубових осадів (ГМДА) (вміст ГМДА – 5-8%)	–	рідина	–	–	20-40	15-20 м.ч. 298 К – 5 діб >353 К – 10-12 год. >373 К – 4-6 год. >393 К – 3 год.
m-фенілдіамін (МФДА)	108	336	560	–	60-90	10-14 м.ч. >353 К – 8 год. >393 К – 2 год.

Таблиця 12
Режими отвердження епоксидних смол
ангідридами кислот

МА	МГТФА	ТГФА
за 353-373 К – 2 год.	за 353-373 К – 2 год.	за 353 – 2 год.
>393 К – 2 год.	>393 К – 2 год.	>403 К – 2 год.
>413-423 К – 10-14 год.	>413-423 К – 15 год.	>433 К – 6 год.

Таблиця 13
Показники властивостей отверджувачів
40-АГ та 40-АФ

Показники	40-АГ	40-АФ
амінне число (в перерахунку на азот), %, не менше	16	14
гарантійний термін зберігання, місяці	6	6

Для прискорення реакції отвердження вводять прискорювачі – диметиланілін (ДМА) – 0,05-0,5 мас.ч. і триетаноламін (ТЕА) – 1,0-1 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли, а також тіоколи і тіоспирти.

Перед застосуванням смоли підігривають до температури, що на 10-15 К вища за температуру топлення отверджувача, і в розігріту масу вводять розраховане число ангідриду та отверджувача. Часто разом з цими компонентами вводять наповнювачі і масу ретельно перемішують. Для усунення бульбашок повітря рекомендується вакуумувати масу за 20 мм рт. ст. на протязі 15-30 хв. Після цього масу зливають у підігріту форму, попередньо змащену роздільним складом. Режими отвердження малеїновим, метилтетрагідрофталеєвим і тетрагідрофталеєвим ангідридами наведені в табл. 12.

Для підвищення теплостійкості композитів додатково термообробляють за 453 К на протязі 2 год. Під час отвердження у товстому шарі температуру піднімають поступово. Життєздатність заливної маси без прискорювача складає: для МА за 353 К – 6-12 год.; для МГТФА за 353 К – 6-18 год.; для ТГФА за 383 К – 6 год.

Продукт 40-АГ і 40АФ уявляють собою розчини ГМДА (40АГ) і м-фенілдіаміну (40АФ) у продукті А-40. Їх застосовують для отвердження епоксидних смол за кімнатної температури та за 373 К. Показники властивостей таких продуктів приведені в табл. 13.

Під час виготовлення виробів радіотехнологічної промисловості як отверджувачі використовують кислі етери адипінової (отверджувач АГ) і себацинової кислот (отверджувач СГ) кислот і деяких інших.

Продукт Т-4, отриманий за взаємодії гексаметилендіаміну з епоксидною смолою ТЕГ-1, застосовується як отверджувач холодного і гарячого

отвердження епоксидних смол і компаундів на їх основі. Властивості продукту Т-4 наведені нижче:

- амінне число, мг НСІ/г – 300-700;
- гарантійний термін зберігання, у вакуумній упаковці – 1 місяць.

Адукт ПЕА-3 – продукт взаємодії гексаметилендіаміну і м-фенілдіаміну з аліфатичною епоксидною смолою. Зовнішній вигляд ПЕА-3 – це в'язка рідина від темно-коричневого до червоного кольору. Застосування ПЕА-3 значно понижує екзотермічний ефект отвердження. Показники властивостей аддукту ПЕА-3 наведені нижче:

- амінне число, мг НСІ/г – 195-255;
- в'язкість за 303 К, сПз – 2000-3500;
- гарантійний термін зберігання – 3 місяці.

Триетаноламінотитанат ТЕАТ-1 – продукт перестерифікації тетрабутилатитанату триетаноламіном, має такі показники властивостей:

- вміст титану (у перерахунку на діоксид титану), % – 20-30;
- вміст бутоксильних груп, % – 8-10;
- умовна в'язкість за 303 К, с – 50-60.

ТЕА Г-1 застосовують під час виготовлення клеєвих сполук і як отверджувач для зв'язуючих під час одержання склапластиків.

Продукт № 254 – рідкий отверджувач, який одночасно виконує функції пластифікатора. Композиції, що містять цей отверджувач, зберігають життєздатність протягом 24 год. за кімнатних температур. Показники властивостей продукту №254:

- вміст діоксиду титану, % – 13-16;
- в'язкість за вискозиметром Хепплера, сПз – 60-110.

Отверджувач УП-575 – продукт конденсації гексаметилендіаміну з циклогексанолом. Це рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення світла у межах 1,49-1,51. Цей отверджувач застосовують для виготовлення епоксидних компаундів, які отверджуються за температури, вище 293 К. Він збільшує життєздатність композицій.

Отверджувач УП-583 – продукт конденсації гексаметилендіаміну з фенолом і формальдегідом, рідина від світло- до темно-коричневого кольору з показником заломлення 0,56-1,57. Цей отверджувач застосовують аналогічно отверджувачу УП-575.

Отверджувачі на основі бутилакрилату і диетилентриаміну (ДТБ-1, ДТБ-2) і бутилату і гексаметилендіаміну (ГМБ-1, ГМБ-2) – аміноестерні речовини, які вводять в діанові епоксидні смоли для збільшення їх життєздатності, зниження екзотермічного ефекту і крихкості композицій, одержаних на їх основі.

Отверджувач ММФ – аддукт поліефіракрилату МГФ-9 і м-фенілдіаміном. Вводиться в кількості 35-50 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-5, отвердження проводять за 333-393 К. Одержані композиції відрізняються значною життєздатністю і низьким екзотермічним ефектом. Отверджувач ММФ застосовують для отвердження заливних

Таблиця 14

Показники властивостей кислотних каталізаторів отвердження

Показники властивостей	УП-605-1	УП-605/3	УП-605/5	УП-606
зовнішній вигляд	порошок білого кольору		порошок білого або жовтуватого кольору	
температура топлення, К	513	411	513	363
вміст азоту, %	8,55±0,2	7,75±0,3	7,75±0,3	12,2±0,3
питомий екзотермічний ефект, ДЖ/кг	5702	5702	5702	5820
температура активації, К	305-308	373	336-339	411-415
час желатинізації, год.: за 298±2 К за 373±0,5 К	9,2 0,01	> 1000 18,1	>24 0,05	> 1000 >20
термін зберігання, місяці	6	6	6	6
руйнуюча напруга, (МПа) під час: • розтягування • стискання • статичному згині	66,5±4,7 130±1,8 79,4±4,4	59,6±4,2 103±2,7 95,3±3,7	64,8±5 110±2 88,2±3,3	66,7±3,5 116±2,2 100,5±4,3
відносне видовження під час розриву, %	1,8±0,4	2,0±0,3	2,0±0,3	1,4±0,6
ударна в'язкість, кДж/м ²	17,7±3,7	20,6±6,7	19,6±4,0	15,7±6,8
теплостійкість по Мартену, К	388±3,0	397±3,0	390±3,2	401±3,0
водопоглинання, %	0,058	0,058	0,74	0,032

композицій під час виготовлення великогабаритних виробів, що працюють за 333-393 К.

Отверджувач АФ-2 – продукт на основі фенолу, етилендіаміну і формаліну. Це в'язка рідина червоно-коричневого кольору, нерозчинна у воді. За 293 К отвердження за його участі проходить за 15-20хв., може застосовуватись й за умови підвищеної вологості.

Отверджувач І-5М – продукт конденсації метилових естерів жирних кислот з ПЕПА. На 100 мас.ч. смоли ЕД-5 вводять 65-70 мас.ч. отверджувача І-5М.

Отверджувач УП-581. Евтектична суміш ендікового ангідриду (93 мас.ч.) і аддукту малеїнового ангідриду з антраценом (7 мас.ч.). Режим отвердження: 5 год. за 353 К, 6 год. за 413 К і 6 год. за 453 К [2-8].

IV. Каталізатори отвердження

Каталітична дія каталізатора отвердження визначається його оптимальною концентрацією і температурою активації. Оптимальну концентрацію

каталізатора підбирають експериментально, зазвичай вона складає 2-10 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли. Каталізатори отвердження використовують як прискорювачі процесу отвердження епоксидних смол ангідридами, амінами та іншими «зшиваючими» отверджувачами. Їх вводять у кількості 0,05-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли.

4.1. Кислотні каталізатори отвердження.

Показники властивостей кислотних каталізаторів отвердження епоксидних смол – комплексів трьохфтористого брому з аніліном (УП-605/1), з бензиламіном (УП-605/3), з п-толуїдином (УП-605), з моноетиламіном (УП-606) і отверджувача УП-501 наведені у табл. 14.

4.2. Основні каталізатори отвердження

У групу основних каталізаторів отвердження включені основи Менніха і їх солі – 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол (УП-606/2) і продукти 2, 4, 6 - трис(диметиламінометил)резорцин (УП-0628), а також солі 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенол (УП-0613, УП-0632). Показники властивостей цих отверджувачів наведені у табл. 15.

Таблиця 15

Показники властивостей основних каталізаторів отвердження

Показники властивостей	УП-606/2	УП-0613	УП-0627	УП-0628	УП-0632
зовнішній вигляд	в'язка темно-пофарбована рідина		в'язка пофарбована рідина, здатна до кристалізації		тверда смолоподібна маса
густина за 298 К, кг/м ³	1150	1200	1150	–	62-65
температура топлення, К	–	–	–	233-238	335-338
в'язкість за 298 К, сПз	180	700	280	>5000	–
вміст азоту, %	15,4	4,07	13,0	12,3	5,5
питомий екзотермічний ефект, Дж/кг	5543	5945	5694	5694	–
час желатинізації, хв.	380	>6000	–	–	–
термін зберігання каталізатора, місяці	6	6	6	6	6
руйнуюча напруга, (МПа) під час:					
• розтягування	60,8±5,1	59,6±3,4	–	–	–
• стискання	109,6±3,8	99,2±2,6	98,1±4,5	–	–
• статичному згині	119,6±4,5	105,4±7,1	–	–	–
відносне видовження під час розриву, %	1,4±0,7	3,5±1,2	–	–	–
ударна в'язкість, кДж/м ²	14,7±4,1	13,7±6,0	–	–	–
теплостійкість за Вика, К	411±6,0	399±2,0	407±4,1	412±3,3	–
водопоглинання, %	0,082	0,106	0,38	0,07	–

Література

1. М.И. Гарбара, В.М., Катаева, М.С. Акутина, Справочник по пластическим массам (Химия, Москва, 1969).
2. В.М. Катаева, В. А., Попова, Б.Н. Сажена, Справочник по пластическим массам (Химия, Москва, 1975).
3. В.А. Кабапова, М.С. Акутина, Н.Ф. Баксева и др., Энциклопедия полимеров в 3-х т. (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
4. А.М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (Химия, Ленинград, 1962).
5. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина, Справочник по пластическим массам в 2-х т. (Химия, Москва, 1969).
6. В.М. Катаева, В.А.Попова, Б.Н. Сажена, Справочник по пластическим массам. (Химия, Москва, 1975).
7. И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров (Химия, Москва, 1971).
8. Л.И. Голубенкова, Б.М. Коварская, М.С. Акутин, Г.Л. Смолонский (1958).
9. Л.В. Скрилова, Р.В. Молотков, Пластические массы, (10), 13 (1960).
10. А.М. Паквин, Химия и технология полимеров, (2), 33 (1959).
11. Я.Д. Аврасина и др., Стеклопластики (Оборонгиз., 1960).
12. Е.Б. Тростянская, Б.С. Венкова, Пластические массы, (8), 16 (1961).
13. К. Тиниус, Пластификаторы (Химия, Москва, 1964).

14. Пластические массы. Сборник трудов НИИ пластмасс (Химия, Москва, 1970).
15. J.R. Darby, J.L. Sears, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 403 (1969).
16. Д.А. Кардашов, Синтетические клеи (Химия, Москва, 1968).
17. А.С. Фредин, Прочность и долговечность клеевых соединений (Химия, Москва, 1971).
18. М.М. Гольдберг, Материалы для лакокрасочных покрытий (Химия, Москва, 1972).
19. В.А. Кабакова, М.С. Акутина, Н.Ф. Бакеева и др. Энциклопедия полимеров в 3-х т. (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
20. А.Д. Яковлев, Порошковые краски (Химия, Ленинград, 1987).
21. А.С. Фрейдin, Полимерные водные клеи (Химия, Москва, 1985).
22. В.Г. Огимян, Механика композитных материалов, (7), 34 (1992).
23. И.И. Гугов, А.Ю. Шуалов, Высокмолекулярные соединения. Краткое сообщение, 32 (7), 527 (1990).
24. Г.М. Шамраєв, Г.П. Осініна, Хімічна промисловість України, (1), 37 (1997).
25. А.М. Куксін, Є.В. Лебедев, А.Є. Нестеров, В.В. Мужев, Полімерні композиційні матеріали, 26 (2), 54 (2003).
26. Х. Ли, К. Невил, Справочное руководство по эпоксидным смолам (Энергия, Москва, 1973).
27. С.М. Межиковский, Полимер – олигомерные композиты (Знание, Москва, 1989).
28. Г. Сіренко, І. Мандзюк, Т. Шрам, Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника, 115 (2002).
29. А.А. Благоднарова, А.І. Непомнящий, Лакові епоксидні смоли (Химия, Москва, 1970).
30. С.В. Иванов, Т.Г. Самарська, Лакофарбові матеріали цільового призначення (Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», Київ, 2009).
31. П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням: Монографія (Збруч, Тернопіль, 2009).
32. В.С. Копань, Композиційні матеріали (Пульсари, Київ, 2004).

Мартинюк Марія Іванівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Бойко Л.Я. – науковий співробітник.