

УДК 541.49+541.64

С. Н. Савин¹, О. О. Киосе¹, В. О. Руденко¹, Т. В. Ложичевская²¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина

КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Изучено влияние инертных растворителей и активных разбавителей на процессы отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 при температуре 20-40°C. В качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин. Определены начальная скорость и температурный коэффициент реакции отверждения на начальных стадиях, до 30 % превращения. Было исследовано в качестве модифицирующей добавки более 40 инертных растворителей и активных разбавителей. Использование 25% циклогексанола позволяет снизить температурный коэффициент реакции отверждения с 2 до 1,3, а 12% гидроксипропилоксирана до 1,4. Максимальные значения температурного коэффициента реакции могут достигать 4,6 при использовании сложных эфиров и 5,7 при использовании алифатических аминов. Без использования модифицирующих добавок температурный коэффициент реакции составляет 2,0. Применение комбинированной системы при равном соотношении инертного растворителя и активного разбавителя позволяет снизить температурный коэффициент реакции до 1,25 при 12% модифицирующей добавки. Скорость определяли по специальной методике с использованием составных dilatометров, центрифуги и катетометра. Предложенная система позволяет изготовить цилиндр диаметром 60 мм и высотой 60 мм, что необходимо для получения образцов для физико-механических испытаний. Предложенные модификаторы снижают начальную вязкость системы более чем в 100 раз, что является важным при формировании в постоянном магнитном поле ортотропных полимерных композиционных материалов, с использованием высокодисперсных ферромагнитных порошков в качестве наполнителя.

Ключевые слова: эпоксидный, активный разбавитель, температурный коэффициент, кинетика, вязкость.

Эпоксидные полимеры обладают высокими физико-механическими характеристиками и применяются в самых разных современных технологиях. Использование различных типов отвердителей позволяет контролировать процесс отверждения эпоксидных смол (ЭС) путём повышения или снижения температуры в интервале от 20 °С до 250 °С [1, стр. 35]. Для формирования изделий из ЭС при относительно низких температурах (20-40 °С), в качестве отвердителя чаще всего используют алифатические первичные диамины, в частности, полиэтиленполиамин (ПЭПА) [1, стр. 35.]. Полученный при низкой температуре эпоксидный полимер имеет относительно низкую степень отверждения и, вследствие этого, низкие прочностные характеристики, которые после прогрева до 80-100 °С достигают таких же высоких значений, как и при использовании высокотемпературных отвердителей [2, стр. 60]. Основным недостатком композиций ЭД-20 + ПЭПА является их высокая вязкость, что приводит к некоторым затруднениям при получении образцов для испытаний и изделий высокого качества. Вязкость

может быть снижена путём повышения температуры, но, в этом случае, высокая скорость отверждения может привести к перегреву системы и разрушению полимерного блока.

В предыдущих исследованиях нами была предложена методика, позволяющая заметно снизить вязкость исходных эпоксидных композиций и получить цилиндрические образцы диаметром до 30 мм и высотой до 40 мм с использованием активных разбавителей [3, стр. 68]. Это позволило, в дальнейшем, получить ориентированные в магнитном поле, наполненные карбонильным никелем ортотропные полимерные композиционные материалы (ПКМ) специального назначения [4, стр. 62]. Однако, для проведения полного комплекса испытаний изотропного материала, размер болванки для приготовления образца должен составлять не менее 60 мм в диаметре и 60 мм в высоту. Это объясняется тем, что длина брусков и пластин для физико-механических испытаний составляет 60 мм. Таким образом, влияние ориентации наполнителя можно определить лишь в том случае, если образцы будут вырезаны как вдоль, так и поперёк силовых линий, при формировании полимерного блока. Главной проблемой при этом является сложность отвода тепла и защита композиции от перегрева. Как было показано в работе [5, стр. 72], определяющим фактором для расчёта тепловыделения при неизотермическом отверждении ЭС в замкнутом объеме является температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (γ). Как было показано в работе [6, стр. 77], для эпоксидных композиций в интервале температур от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и глубине завершения реакции до 50%, γ остается константой. Таким образом, целью данной работы было предложить такую систему для разбавления ЭС, которая бы обеспечивала низкое значение γ и, по возможности, низкую начальную скорость отверждения для получения цилиндрических образцов диаметром 65 мм и высотой 65 мм. Значение вязкости такой композиции должно обеспечить возможность движения в ней ферромагнитных частиц при температуре не более $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном магнитном поле, напряжённостью не более 0,02 Тл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее было показано, что применение в качестве активных разбавителей алкилглицидилов позволяет существенно снизить вязкость композиций, но объем образца при этом не должен превышать $20\text{--}30\text{ см}^3$ [3, стр. 70]. Кроме того, полученные образцы требуют специальной термической обработки и длительной выдержки, не менее 2-3 суток после доотверждения. Тем не менее, предложенный способ [3,4] оказался эффективным для решения проблемы ориентации ферромагнитных частиц в постоянном магнитном поле. В данной работе, нами была поставлена задача расширить возможности применения АР за счет использования дополнительных функциональных групп и комбинации с инертными растворителями. При отверждении ЭС серьёзной проблемой является не только высокая вязкость композиции, но и плохой отвод тепла из-за низкой теплопроводности системы. Было предварительно изучено влияние различных типов растворителей и пластификаторов на начальную скорость и температурный коэффициент реакции эпоксидиановой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиами́на (ПЭПА). В качестве рас-

творителей были использованы алифатические спирты, кетоны, сложные эфиры, неполярные органические соединения. В качестве пластификаторов: дибутилфталат, диметилфталат, диоктилфталат. Также, в качестве активных добавок, были изучены высокотемпературные отвердители: первичные, вторичные и третичные алифатические амины, анилин и др. В качестве активных разбавителей, были изучены продукты конденсации эписхлоргидрина со спиртами.

Для определения начальной скорости отверждения и температурного коэффициента реакции использовали метод дилатометрии. Эксперимент проводили по методике [6, стр. 74] с применением разборных дилатометров, центрифуги ЦУМ-1 (скорость 3000 об/мин, время центрифугирования 2 мин) и катетометра КМ-6 (точность определения 0,01 мм). Начальную скорость реакции определяли при температуре 30, 35 и 40 °С. Вязкость системы определяли при помощи капиллярного вязкозиметра по методике [7, стр. 190]. Перед определением вязкости проводили дегазацию центрифугированием.

Синтез активных разбавителей

Методика синтеза глицидилгликоля (AP – 118)

Брали 0,5 моль этиленхлоргидрина (ЭХГ) C_2H_5OCl ; 0,5 моль эписхлоргидрина (ЭПГ) $CH_2=O-CH-CH_2Cl$ и 0,5 моль гидроксида калия. Конденсацию проводили в круглодонной колбе объемом 0,5 л с обратным холодильником с перемешиванием в течение 5 часов. Продукт реакции отфильтровывали на бумажном фильтре и отгоняли непрореагировавшие компоненты при 130 °С на установке с насадкой Дина-Старка. Выход: 75-80 %.

Методика синтеза гидроксипропилоксирана (AP – 102)

Брали 0,5 моль ЭХГ, 0,5 моль ЭПГ и 150 г цинковой пыли. Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 0,5 л с обратным холодильником с перемешиванием в течение 5 часов. Продукт реакции отфильтровывали на бумажном фильтре и отгоняли непрореагировавшие компоненты при 130 °С на установке с насадкой Дина-Старка. Выход: 45-50 %.

Определение физико-механических характеристик

Методика определения динамической вязкости

Динамическую вязкость определяли при помощи капиллярного вязкозиметра ВЗЖ-2 с диаметром капилляра 1,72 мм. В качестве эталона сравнения использовали глицерин. Время истечения жидкости определяли с помощью секундомера с точностью до 0,2 с.

Определение ударной прочности

Ударная прочность является комплексной характеристикой полимерного композиционного материала, которая показывает способность к хрупкому разрушению. Испытания проводили с помощью маятникового копра (ГОСТ 9454-88) [8, стр. 60]. Стандартный образец формировали в форме бруска размером 60x8x8 мм и закрепляли между ножами копра.

Определение твердости по Бринелю

Использовали твердомер с титановым наконечником, с точностью измерения глубины погружения 0,005 мм при нагрузке 100 Н [8, стр. 85]. Для калибровки использовали образцы чистых металлов диаметром 40 мм и высотой 16 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

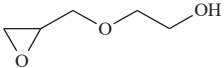
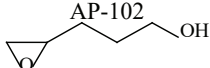
В данной работе была поставлена задача снизить как температурный коэффициент так и начальную скорость отверждения эпоксидной системы ЭД-20 + ПЭПА за счёт введения специальных добавок. В работе [3, стр. 70] в качестве таких добавок были предложены алкилоксираны. Их применение позволило получить цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 25 мм, но при увеличении диаметра и высоты до 40 мм, требовался дополнительный способ отвода тепла, что было крайне затруднительно при формировании образца в установке, так как охлаждать пришлось бы и катушку, создающую постоянное магнитное поле [5, стр. 70]. Кроме того, требовалось вводить значительные количества, до 20% АР, что приводило к растрескиванию образцов при их доотверждении в том случае, если их объём превышал 10-15 см³. В данной работе для повышения термодинамической совместимости АР с эпоксидной системой были использованы бифункциональные разбавители (табл. 1.)

Таблица 1

Активные разбавители для эпоксидной системы

Table 1

Active diluents for epoxy systems

№	Модификатор (активный разбавитель)	Молярная масса АР М, г/моль	Вязкость системы ЭД-20 + 25% АР η, Па·с
1	Без модификатора	-	200
2	АР-118 	118	102
3	АР-102 	102	5

Были получены эпоксидные полимеры с добавкой 10% и 20% АР-102 и АР-118, определены их физико-механические характеристики. При режиме отверждения 20 °С 24 ч + 80°С 1 ч, добавка изученных АР существенно, в 3-5 раз, снижает твёрдость и в 1,5 раза снижает ударную прочность образцов по сравнению с немодифицированной системой ЭД-20 + 16% ПЭПА. Однако, после доотверждения 12 ч при 125°С, их твёрдость и ударная прочность на 10-15% превышают немодифицированный эпоксидный полимер. Главной задачей было обеспечить возможность формирования крупногабаритного образца. По результатам испытаний, АР-118, не показал удовлетворительного значения вязкости и его добавка не привела к значительному повышению текучести эпоксидной системы. Поэтому, для кинетических исследований использовали только АР-102.

Для выбора второго компонента, были определены кинетические параметры отверждения ЭС в присутствии инертных растворителей (табл. 2) с целью определения их влияния на начальную скорость отверждения и температурный коэффициент реакции. Как видно из табл. 2, температурный коэффициент реакции может

принимать значения от 1,3 (при использовании циклогексанона) до 4,88 (при использовании бутилацетата). По результатам исследований не установлено четких корреляций между влиянием на скорость и температурный коэффициент отдельных классов веществ, но, следует отметить, что феноменально высокие значения температурного коэффициента реакции наблюдаются в случае использования в качестве модифицирующей добавки сложных эфиров.

Таблица 2

Кинетические характеристики отверждения системы ЭД-20 + ПЭПА

Table 2

Kinetic characteristics of the curing system ED-20 + PEPA

Растворитель	W, моль/л·с·10 ³ (30°C)	γ	Растворитель	W, моль/ л·с·10 ³ (30°C)	γ
Циклогексанон	22	1,3	Диоктилфалат	16	2,1
Гептанол	88	1,4	Бутанол	69	2,24
Ундеканол	24	1,5	Пропанол	257	2,5
Додеканол	54	1,56	Этиленхлоргидрин	229	2,56
Бензилацетат	49	1,58	Триэтиленгликоль	120	2,56
Хлоргептил	35	1,62	Метилэтилкетон	22	2,6
Октанол	59	1,77	Ксилол	37	2,7
Пиколин	69	1,78	Пропилацетат	36	2,7
Пентанол	80	1,8	Диметилфталат	33	2,8
Циклогесканол	25	1,8	Ундеканол	48	2,9
Трикрезилфосфат	73	1,8	Этанол	91	3,5
Диэтилоксалат	32	1,82	Ацетон	24	3,6
Динонилфталат	38	1,88	Метилгексилкетон	32	3,64
Дибутилфталат	32	1,9	Винилацетат	21	4,32
Циклогексан	66	1,9	Изопропилацетат	21	4,55
Гексанол	54	1,95	Изобутилацетат	20	4,65
Без растворителя	62	2,0	Бутилацетат	18	4,88

Примечание: содержание отвердителя 16 %, растворителя 25 % мас.

Как видно из табл. 2, добавка растворителя может существенно как повысить, так и снизить температурный коэффициент реакции. Этот параметр для неизотермического отверждения эпоксидов при формировании крупногабаритного блока является определяющим, гораздо более значимым, чем начальная скорость отверждения. Можно отметить некоторые закономерности: нормальные алифатические спирты с ростом углеводородного радикала существенно снижают температурный коэффициент реакции, причём корреляция наблюдается при разделении их на содержащие чётное или нечётное количество углеродных атомов в углеводородном радикале. К сожалению, увеличение длины углеводородного радикала, кроме снижения температурного коэффициента реакции приводит и к снижению растворимости спирта в эпоксидной системе и при центрифугировании может произойти её разделение на фракции. Хорошей растворимостью обладают сложные эфиры и кетоны, но они, как правило, сильно повышают температурный коэффициент реакции. Исключением из этого правила является циклогексанон (ЦГ), который и был выбран для второго компонента комбинированной системы.

Также было изучено влияние на кинетику реакции добавки активного разбавителя, который может сыграть роль эпоксидной составляющей или отвердителя при повышении температуры, когда образец доотверждается (табл. 3.)

Таблица 3

Влияние активных разбавителей на отверждение эпоксидной системы

Table 3

The effect of active diluents on curing the epoxy system

Активные разбавители	W, моль/(л·с)·10 ³ (30°C)	γ	Активные разбавители	W, моль/(л·с)·10 ³ (30°C)	γ
Бензальдегид	265	1,33	Метиланилин	80	1,7
Метилэтанолламин	283	1,39	Этиланилин	64	1,87
Этиламин	190	1,45	Анизидин	50	1,98
Трис(бетациан-этокси)-пропан	61	1,5	Анилин	97	2,7
Триэтанолламин	60	1,66	Диэтанолламин	46	5,7

Примечание: содержание отвердителя 16 %, разбавителя 25 % мас.

При использовании в качестве модификатора бензальдегида, наблюдается резкое увеличение вязкости композиции уже в процессе перемешивания и повышение температуры на 20-30°C вследствие реакции бензальдегида с ПЭПА. После отверждения при 20°C, ударная вязкость образцов составляет всего 0,6 кДж/м², что считается неудовлетворительно низким значением (удовлетворительное значение ударной вязкости 8-10 кДж/м²), но, после прогрева до 125 °C, ударная вязкость увеличивается и достигает 5-6 кДж/м². Слишком низкие прочностные характеристики недоотвержденных образцов с использованием 10 % бензальдегида могут создать технические проблемы при извлечении образца из формы. Значительно

лучшие результаты наблюдаются при использовании в качестве модификатора 10% ЦГ: ударная вязкость при 20°C составила 25 кДж/м², что является хорошим показателем, а после прогрева до 125 °С, повысилась до 35 кДж/м². Для сравнения: ЭД-20, отверждённая ПЭПА, без модификатора при 20°C обладает ударной прочностью 8 кДж/м², а при 125 °С 15 кДж/м². Следует отметить некоторую мутность образцов уже при добавке 10% ЦГ при 20°C, что свидетельствует об ограниченной термодинамической совместимости компонентов в начале реакции.

Для выбранных систем были определены кинетические характеристики при добавке от 1,5% до 10% АР (рисунок).

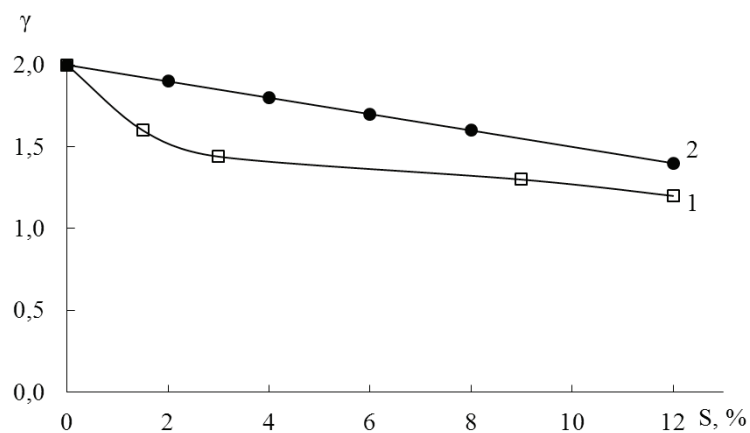


Рис. Влияние специальных добавок на температурный коэффициент (γ) при отверждении эпоксидной системы ЭД-20 + 16% ПЭПА.
1 – АР-102; 2 – ЦГ + АР-102 1:1.

Fig. The effect of special additives on the temperature coefficient (γ) during curing of the epoxy system ED-20 + 16% PEPA.
1 – AR-102; 2 – CH + AR-102 1: 1.

Хотя скорость при использовании системы ЦГ:АР-102 в 2 раза выше, по сравнению с немодифицированной, и составляет 140 моль/(л·с)·10³, её использование предпочтительнее, из-за низких значений температурного коэффициента.

ВЫВОДЫ

1. Добавки в эпоксидную систему как инертных, так и активных разбавителей, могут снижать до 1,3 или повышать до 5,7 температурный коэффициент реакции отверждения.

2. При отверждении эпоксидной системы с использованием двух типов разбавителей, возможен синергетический эффект снижения температурного коэффициента реакции.

3. Использование в качестве добавки 5% циклогексанона и 5% гидроксипропилоксирана в системе ЭД-20 + 16% ПЭПА позволяет как существенно снизить

вязкость, так и температурный коэффициент реакции отверждения, и получить при комнатной температуре цилиндр диаметром 60 и высотой 60 мм без применения специальных способов отвода тепла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
2. Карташов Д.А. Эпоксидные клеи. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
3. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Ракипов И. М. Применение алкилоксиранов в качестве активных разбавителей эпоксидных смол. // Вопросы химии и хим. технол. – 2014. – Т. 2, № 2. – С. 67-71.
4. Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Скоржевский А.В., Ионов Р.С. Упругость полимерного композиционного материала с ортотропной структурой. // Физика аэродисперсных систем. – 2016. – №53. – С. 61-68.
5. Савин С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, №4. – С. 70-79.
6. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71-81.
7. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
8. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопrotивление материалов: Лаб. работы. – К.: Вища школа, 1988. – 245 с.

Стаття надійшла до редакції 08.10. 2019

С. М. Савін¹, О. О. Кіосе¹, В. О. Руденко¹, Т. В. Ложичевська²

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пров. 2, Одеса, 65082, Україна

КОМБІНОВАНІ СИСТЕМИ АКТИВНИХ РОЗЧИННИКІВ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Вивчено вплив інертних розчинників і активних розріджувачів на процеси затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 при температурі 20-40 °С. В якості затверджувача був використаний поліетиленполіамін. Визначені початкова швидкість і температурний коефіцієнт реакції затвердіння на початкових стадіях, до 30% перетворення. Було досліджено в якості модифікуючої добавки більш 40 інертних розчинників і активних розріджувачів. Використання 25% циклогексанола дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції затвердіння з 2 до 1,3, а 12% гідроксипропілоксірану до 1,4. Максимальні значення температурного коефіцієнта реакції можуть досягати 4,6 при використанні естерів і 5,7 при використанні аліфатичних амінів. Без використання модифікуючих добавок температурний коефіцієнт реакції становить 2,0. Застосування комбінованої системи при рівному співвідношенні інертного розчинника і активного розчинника дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції до 1,25 при 12% модифікуючої добавки. Швидкість визначали за спеціальною методикою з використанням розкладних дилатометрів, центрифуги і катетометра. Показано, що в разі використання значній кількості, більш ніж 10% як інертних розчинників, так і інертних розріджувачів потребує складного, ступінчастого режиму затвердіння для досягнення високих

фізико-механічних характеристик полімеру. Після формування зразка при 20 °С за 24 години проводили довідтвердження при 80 °С 5 годин, потім чекали 3 доби та довідтверджували при 125 °С 2 години. Запропонована система дозволяє виготовити циліндр діаметром 60 мм і висотою 60 мм, що необхідно для отримання зразків для фізико-механічних випробувань. Запропоновані модифікатори знижують початкову в'язкість системи більш ніж в 100 разів, що є важливим при формуванні в постійному магнітному полі ортотропних полімерних композиційних матеріалів, з використанням високодисперсних феромагнітних порошоків в якості наповнювача. Твердість і ударна міцність епоксидного полімеру при використанні запропонованого модифікатора на 10-15% сильніше в порівнянні з немодифікованою.

Ключові слова: епоксидний, активний розчинник, температурний коефіцієнт, кінетика, в'язкість.

S. N. Savin¹, O. O. Kiose¹, V. O. Rudenko¹, T. V. Lozhichevskaya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry, Valikhovsky Lane 2, Odessa, 65082, Ukraine

ACTIVE THINNERS COMBINED SYSTEMS FOR EPOXY RESINS

The influence of inert solvents and active diluents on the curing processes of epoxy resin ED-20 at a temperature of 20-40 °C. Polyethylenepolyamine was used as a hardener. The initial rate and temperature coefficient of the curing reaction at the initial stages, up to 30% conversion, were determined. More than 40 inert solvents and active diluents have been investigated as modifiers. The use of 25% cyclohexanone reduces the temperature coefficient of the curing reaction from 2 to 1.3, and 12% hydroxypropyloxyran to 1.4. The maximum values of the temperature coefficient of the reaction can reach 4.6 when using esters and 5.7 when using aliphatic amines. Without the use of modifying additives, the reaction temperature coefficient is 2.0. The use of a combined system with an equal ratio of inert solvent and active diluent allows reducing the temperature coefficient of the reaction to 1.25 with 12% modifying additive. The speed was determined by a special method using composite dilatometers, centrifuges and catheters. It is shown that, at various times, in significant numbers, more than 10% of the main rosettes, as well as the internal solvents will need a folding, step-by-step mode of hardening for reaching the highest physical and mechanical characteristics. After completing the form at 20 °C for 24 hours, they carried out a lead at 80 °C for 5 hours, then we were waiting 3 days and then turned on at 125 °C for 2 hours. The proposed system allows the manufacture of a cylinder with a diameter of 60 mm and a height of 60 mm, which is necessary to obtain samples for physical and mechanical tests. The proposed modifiers reduce the initial viscosity of the system by more than 100 times, which is important when forming orthotropic polymer composite materials in a constant magnetic field, using highly dispersed ferromagnetic powders as a filler. The hardness and impact strength of the epoxy polymer when using the proposed modifier is 10-15% stronger than unmodified.

Key words: epoxy, active diluent, temperature coefficient, kinetics, viscosity.

REFERENCES

1. Zajcev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. *Jepoksidnye oligomery i kleevye kompozicii*. Kiyiv, Naukova dumka, 1990, 200 p. (in Russian)
2. Kartashov D.A. *Jepoksidnye klei*. Mosciw, Himija, 1973, 192 p. (in Russian)
3. Savin S.N., Lozhichevskaja T.V., Sejfullina I.I., Rakipov I.M.. *Primenenie alkiloksiiranov v kachestve aktivnyh razbavitelej jepoksidnyh smol*. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii. 2014, vol. 2, no 2, pp. 67-71. (in Russian)
4. Altoiz B.A., Savin S.N., Skorzhhevskij A.V., Ionov R.S. *Uprugost' polimernogo kompozicionnogo materiala s ortotropnoj strukturoj*. Fizika ajerodispersnyh sistem. 2016, no 53, pp. 61-68. (in Russian)
5. Savin S.N. *Matematicheskoe modelirovanie processov teplovydelenija pri otverzhenii jepoksidnyh smol*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 70-79. (in Russian)
6. Savin S.N. *Kinetika polimerizacii oligomernyh sistem s povyshennoj vjazkost'ju*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71-81. (in Russian)
7. Grigor'ev A.P., Fedotova O.Ja. *Laboratornyj praktikum po tehnologii plasticheskikh mass*. Moscow, Vysshaja shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
8. Curpal I.A., Baraban N.P., Shvajko V.M. *Soprotivlenie materialov. Laboratorni raboty*. Kiyiv, Vishha shkola, 1988, 245 p. (in Russian)