

Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России.

А. Д. Еселев (ООО "Фирма "ФЕАС", г. Москва),
В. А. Бобылев (ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", г. Санкт-Петербург)
«КЛЕИ.ГЕРМЕТИКИ.ТЕХНОЛОГИИ» №7, 2006 год

Рассмотрено состояние производства смолы ЭД-20, наиболее важной для клеев и герметиков в России. Изложена классификация аминных отвердителей, приведены основные марки этиленовых аминов, модифицированных аминов, олигоаминоамидных и имидазолиновых отвердителей и даны их основные характеристики.

Эпоксидные связующие находят самое широкое применение в промышленности. Их используют для защитных покрытий, для конструкционных пластмасс, для клеев различного назначения, стеклопластиков и др. Целевые материалы для этих областей, естественно, существенно отличаются между собой по рецептурам, формам выпуска и условиям применения. Однако общим для всех этих материалов является химическая основа и связанные с ней закономерности формирования полимерной структуры. Многочисленные примеры доказывают, что одни и те же материалы могут использоваться для самых различных областей применения. Так, один из самых известных в лакокрасочной промышленности материалов - грунт-шпатлевка ЭП-0010 был разработан как клей [1]. И наоборот, описанные в справочнике [2] эпоксидные клеи марок К-115, К-139, К-153 вначале были разработаны как заливочные и пропиточные компаунды для электротехнической промышленности. Таких примеров можно привести множество. На наш взгляд, весьма перспективным направлением является использование эпоксидных связующих для лакокрасочных материалов (ЛКМ) в качестве основного компонента клеев и герметизирующих составов. Ведь основной современной тенденцией в развитии эпоксидных ЛКМ является отказ от применения летучих растворителей, т.е. использование жидких лакокрасочных систем без растворителей (так называемых БЭПов), а также водоразбавляемых материалов и порошковых красок. По сути дела, БЭПы можно рассматривать как клеевые композиции, а одна только фирма "Гамма" (г. Санкт-Петербург) производит более десятка марок таких ЛКМ. Эта же фирма выпускает водные ЛКМ на основе эпоксидных смол, которые, по-видимому, небезынтересны для специалистов в области клеев. Что касается эпоксидных порошковых ЛКМ, то они в значительной части базируются на использовании в рецептуре производных дициандиамида (ДЦДА). Этот отвердитель входит в состав эпоксидных пленочных клеев. Но специалисты-лакокрасочники давно отошли от применения ДЦДА как индивидуального продукта, а используют его в модифицированном виде или в сочетании с ускорителями и добавками некоторых других полимеров, что дает возможность снизить температуру и продолжительность отверждения. Знают ли об этом разработчики пленочных клеев?

Перейдем теперь к изложению основной темы статьи — состоянию производства в России эпоксидных смол и отвердителей. У читателей может возникнуть на первый взгляд закономерный вопрос: зачем потребителям эпоксидных клеев располагать точной информацией о производителях эпоксидных связующих? Ведь во всех крупных городах, особенно в Москве и Санкт-Петербурге, в последние годы появилось множество фирм, торгующих любой химической продукцией, в частности, эпоксидными смолами и отвердителями. Достаточно ознакомиться с рекламой и предложениями в Интернете и выбрать наиболее привлекательный с экономической точки зрения вариант. На самом деле, такой подход совершенно неприемлем для предприятий, использующих эпоксидные клеи для изделий ответственного назначения, в особенности для конструкционных клеев.

Как известно, среди многочисленных эпоксидных олигомеров наибольшее распространение в рецептурах клеев получила смола ЭД-20, поэтому именно эта марка будет являться предметом рассмотрения в статье. Более подробно ситуация с производством эпоксидных смол в России и за рубежом изложена в недавних публикациях в журнале [3, 4].

Еще лет пять назад обеспечение производств клеев смолой ЭД-20 не вызывало беспокойства: самым надежным традиционным производителем этой смолы являлось Охтинское НПО "Пластполимер", а самая большая часть ее выпускалась на Уфимском ПО "Химпром". Однако в настоящее время оба эти предприятия прекратили производство, что сразу же поставило в трудное положение многочисленных потребителей смолы ЭД-20.

Сложность проблемы заключается в том, что за рубежом смолу с показателями, аналогичными ЭД-20, практически не выпускают, а производят аналоги смол ЭД-22 и ЭД-24. В этих условиях перед российскими потребителями смолы ЭД-20 стоит выбор между следующими возможностями:

- использование смолы ЭД-20 других, кроме вышеназванных, отечественных производителей;

- использование комбинации смол зарубежных производителей;

- использование низкомолекулярных смол зарубежных фирм с определенным изменением рецептуры конечного продукта (в данном случае, клея или компаунда).

Лидерами по производству смолы ЭД-20 среди российских производителей являются ФГУП "Завод им. Свердлова" (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) и ОАО "Котовский лакокрасочный завод" (г. Котовск, Тамбовская обл.). По мнению наиболее квалифицированных экспертов в области эпоксидных клеев, для продукции ответственного назначения лучше всего рекомендовать смолу ЭД-20 высшего сорта Дзержинского завода. Периодически эту смолу производит также ЛНПО "Пигмент" (г. Санкт-Петербург) и завод в г. Сафоново (Смоленская обл.), принадлежащий сейчас концерну "Колтек Интернэшнл", однако качество их продукции для клеев остается неясным.

Из предприятий, выпускающих смолу ЭД-20 путем комбинирования марок зарубежных фирм, следует отметить ЗАО "ХИМЭКС Лимитед" (г. Санкт-Петербург). По своим качественным показателям продукт соответствует ГОСТу на смолу ЭД-20 высшего сорта и отличается более светлым цветом и низким содержанием примесей. Но поскольку действующие рецептуры клеев и герметиков разработаны на смоле ЭД-20 отечественного производства, то в тех случаях, когда к клеевому соединению предъявляют высокие требования, особенно по теплостойкости, необходима дополнительная проверка.

В отношении возможности использования низкомолекулярных смол западных фирм взамен ЭД-20 в действующих рецептурах отечественных клеев и герметиков можно отметить, что во всех случаях необходим перерасчет количества отвердителя в рецептуре с учетом более высокого содержания эпоксидных групп (более низкой эпоксидэквивалентной массы) в таких смолах, как Epikote-828 (фирма "Hexion"), DER-330 или DER-331 (фирма "Dow Chemical"), YD-128 (фирма "Kukdo") и др.

Впрочем, многие квалифицированные специалисты в области эпоксидных клеев, например, директор ООО "Суперпласт" П. А. Астахов, на основании накопленного опыта убеждены в том, что при некотором изменении рецептуры с использованием смол и отвердителей зарубежных марок вполне достижимо получение требуемых эксплуатационных характеристик клеевого соединения. Уместно добавить при этом, что уже упомянутая выше фирма "ХИМЭКС Лтд" располагает широким ассортиментом эпоксидных смол, отвердителей, активных разбавителей и ускорителей отверждения [5, 6], которые могут быть использованы в рецептурах многофункциональных клеев и герметиков. Ряд марок эпоксидных связующих для этих целей производят также ООО НПП "Макромер" (г. Владимир) и ОАО "НИИХимполимер"(г. Тамбов) [7].

Отвердители эпоксидных смол являются одними из важнейших компонентов, входящих в состав соответствующих полимерных материалов. Именно выбор отвердителя является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик материалов, в частности, клеевых композиций.

Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и, в меньшей степени, вторичных гидроксильных групп, в качестве отвердителей можно использовать мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов. По механизму полиприсоединения эпоксидные олигомеры (ЭО) отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, изоцианатами, феноло- и карбамидо-формальдегидными олигомерами, а также ди- и политиолами. По механизму ионной полимеризации — третичными аминами, аминафенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями. Иногда эти реакции протекают одновременно,

например, при отверждении ЭО дициандиамидом. В зависимости от типа связующего и, главным образом, от типа отвердителя эпоксидные полимерные материалы подразделяют на:

- материалы, отверждаемые без нагрева (холодной сушки). Как правило, отверждение происходит при комнатной температуре в течение 24...72 ч ;

- материалы, отверждаемые при 60... 120 °С (ускоренной сушки), отверждение происходит за 2...8 ч ;

- материалы горячего отверждения (140... 250 °С), обладающие значительной тепло-, водо- и химстойкостью, а также высокими электрофизическими характеристиками. В качестве отвердителей используют ангидриды многоосновных кислот, фенолоформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типов, а также дициандиамид. Естественно, что высокотемпературный режим отверждения ограничивает возможности широкого использования этих материалов.

Наиболее важными в практическом отношении представляются материалы первой группы, и, соответственно, отвердители для них рассматриваются в статье. Используемые в промышленности отвердители могут быть поделены на несколько групп:

- алифатические ди- и полиамины, в первую очередь, полиэтиленполиамины (ПЭПА);

- модифицированные алифатические амины: цианэтилированные амины, оксиэтилированные амины, аддукты ЭО с полиаминами, аминоакрилаты, аминифенольные отвердители - основания Манниха;

- олигоамидные (версамиды) и имидазолиновые олигомеры;

- ароматические ди- и полиамины и их смеси;

- отвердители типа "Этал" -производные ароматических аминов и аминокамиды;

- циклоалифатические и арилалифатические амины;

- отвердители-пластификаторы типа полиоксиалкиленполиаминов ("джеффаминов");

- инициаторы полимеризации и ускорители отверждения типа комплексов трехфтористого бора или третичных аминифенолов;

- изоцианатсодержащие отвердители;

- ди- и политиолы;

- элементоорганические аминоксодержащие отвердители.

Подробное описание отвердителей каждой группы приведено в [8—11]. Представляется целесообразным остановиться на описании некоторых наиболее важных марок отвердителей, получивших наибольшее распространение в рецептурах клеев и герметиков. К их числу относятся, в первую очередь, полиэтиленполиамины, производимые на заводах в Нижнем Тагиле (ОАО "Уральская химическая компания") и Стерлитамаке (ЗАО "Каустик"). По своему химическому составу они представляют собой сложные смеси ди- и полиаминов: диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетрамин (ТЭТА) и более высокомолекулярных полиаминов со средней молекулярной массой 220—270 [12]. Они содержат также небольшое количество летучих низкомолекулярных продуктов, в т. ч. воды и этилендиамина (ЭДА). Суммарную брутто-формулу ПЭПА можно выразить следующим образом: $N(HNCH_2CH_2)_nNH_2$, где n изменяется от 1 до 8. Кроме аминов линейного строения, в состав ПЭПА входят и циклические производные, например, N-аминоэтилпиперазин и дипиперазинилэтан. В составе более высокомолекулярной фракции заметно преобладают N-замещенные аминоэтилпиперазины со средним значением молекулярной массы 215. Фракционный состав ПЭПА отличается в зависимости от производителя, поскольку технологический процесс их синтеза отличен для обоих вышеназванных предприятий, и от партии к партии. Соответствующим образом изменяется и реакционная способность ПЭПА при взаимодействии с ЭС. Поэтому можно рекомендовать потребителям для нахождения оптимального соотношения ЭС : ПЭПА. определять аминное число отвердителя (в мг КОН/г), например, по методике в [9]. Если такая возможность отсутствует, то рекомендуется постановка технологических проб с разным количеством отвердителя.

С практической точки зрения, важными особенностями ПЭПА являются высокое содержание малоактивного в реакциях с ЭС третичного азота (~10 %) и относительно низкое (~4—6 %) вторичного. Таким образом, оказывается, что первичные NH_2 -группы разделены конформационно жесткими цепочками, а формирующийся линейный полимер имеет довольно мало разветвлений. Различные попытки разработать простую и надежную

методику раздельного определения первичных, вторичных и третичных аминогрупп оказались пока безуспешными. Однако тот факт, что титрометрическому определению содержания азота в ПЭПА по ТУ 2413-357-00203447-97 подвергаются, в основном, первичные и вторичные аминогруппы (суммарно), позволяет использовать эту величину для приблизительного расчета соотношения ЭС : ПЭПА.

Столь подробное рассмотрение этого вопроса представляется необходимым по следующим причинам. Во-первых, ПЭПА являются в настоящее время основным крупнотоннажным и доступным отвердителем ЭС в нашей стране. Во-вторых, в литературе отсутствует единое мнение об оптимальном соотношении ЭС (большая часть марки ЭД-20) : ПЭПА. Ранее считалось, что количество ПЭПА в мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ЭД-20 должно составлять 10-14 [11], сейчас на практике используют более высокое соотношение, а именно 12—16. При этом В. Г. Хозин [13] полагает, что для достижения максимальной степени конверсии функциональных групп необходимо использовать 18-20 % ПЭПА. По нашим данным, при том качестве смолы ЭД-20 и ПЭПА, которые наблюдаются в настоящее время, следует использовать 12—14 мас. ч. ПЭПА Стерлитамакского завода и 14—16 мас. ч. ПЭПА Нижнетагильского завода. Разница объясняется большим содержанием низкомолекулярных этиленовых аминов в отвердителе Стерлитамакского ЗАО "Каустик".

Казалось бы, вопрос о разбросе показателей ПЭПА может быть раз и навсегда снят, если в качестве отвердителя использовать индивидуальные амины — ДЭТА или ТЭТА. Но, во-первых, эти амины сейчас не производят в нашей стране, а, во-вторых, длинноцепочечная структура компонентов ПЭПА с высокой величиной молекулярной массы способствует получению более гладкой и ровной полимерной пленки при отверждении. В случае применения, например, ДЭТА весьма сложно получить однородную пленку, не содержащую пузырей, вздутий и других дефектов. Нельзя не отметить тот факт, что использование ПЭПА, как и других алкиленовых ди- и полиаминов, имеет ряд существенных недостатков и в значительной степени является анохронизмом. Все эти отвердители являются токсичными, гигроскопичными, зачастую пленки получаются мутными, липкими из-за протекания реакций с углекислым газом воздуха с образованием карбонатов и карбаматов. При этом принципиальным недостатком названных отвердителей является высокая скорость взаимодействия первичных и вторичных аминогрупп с эпоксидными группами уже при комнатной температуре. Эта реакция сопровождается сильным экзотермическим эффектом, что приводит к "застекловыванию" системы значительно раньше, чем израсходуются все эпоксидные группы (степень их конверсии в случае отверждения при комнатной температуре не превышает 65—70 %). Отвержденный полимер получается хрупким, и в большинстве случаев требуется введение пластификатора. Низкая степень конверсии функциональных групп отрицательным образом сказывается на эксплуатационных характеристиках полимера. Все это приводит к тому, что за рубежом почти повсеместно отказались от применения алифатических аминов в качестве отвердителей. Однако нельзя не отметить, что в состав многих зарубежных композиционных материалов входят такие амины, как 2-метилпентаметилендиамин, изофорондиамин, метаксиллендиамин и триметилгексаметилендиамин, которые имеются в ассортименте отвердителей, поставляемых фирмой "Химэкс Лимитед", и заслуживают пристального внимания отечественных разработчиков и производителей эпоксидных клеев и герметиков.

Модифицированные алифатические амины.

В настоящее время выпускается ассортимент аминных отвердителей ЭС, позволяющий варьировать в широких пределах технологические свойства эпоксидных композиций (вязкость, жизнеспособность, время отверждения, смачивающую способность и др.), а также осуществлять целенаправленное регулирование прочностных, диэлектрических, теплофизических и других показателей полимерных материалов на основе эпоксидных смол. По степени активности при отверждении эпоксидных смол рассматриваемые отвердители могут быть разделены на 3 группы: высокоактивные, среднеактивные и низкоактивные.

К высокоактивным отвердителям относятся:

основания Манниха — продукты конденсации фенола, формальдегида и этилендиамина (марка АФ-2); фенола, формальдегида и диэтилентриамин (марка УП-583Д); фенола,

формальдегида и триэтилентетрамина (марка УП-583Т);
 аддукт эпоксидной смолы с диэтилентриамином (марка "Отвердитель 620") и изофорон-
 диамином (марка "Химэкс ХТ-120").

К среднеактивным отвердителям относятся:

- моноэтилэтиллированный диэтилентриамин - продукт взаимодействия диэтилентриамины с акрилонитрилом (УП-0633М марка А);
- моноэтилэтиллированный триэтилентетрамин (УП-0633М марка Б).

К низкоактивным отвердителям относится аддукт бутилметакрилата с диэтилентриамином (марка ДТБ-2).

Основные характеристики названных отвердителей и их производители приведены в табл.

1.

Свойства модифицированных аминных отвердителей

Таблица 1

Марка отвердителя	Производитель или основной дистрибьютор	Свойства отвердителей		
		Динамическая вязкость при 25 °С, Па • с, не более	Стехиометрический коэффициент	Время желатинизации при 25 °С, мин
АФ-2	ОАО "Котласский химзавод", ООО "Промхимресурс", ЗАО "ХИМЭКС Лимитед"	1,5 (при 50 °С)	1,3—1,4	20-40 (при 22 °С)
УП-583Д УП-583Т	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед" ООО "Спецконтракт"	2,0 (при 50 °С)	1,21* 1,17	20-50
Отвердитель 620	ООО "СУПЕРПЛАСТ"	200-300**	1,05	175
ХТ-120	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед"	0,8	0,5	120
УП-0633М Марка А Марка Б	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед" ООО "Спецконтракт"	0,1 0,15	0,91 0,92	Не менее 270
ДТБ-2	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", ООО "Спецконтракт" ЗАО "Гамма" ЗАО "Химик"		2,10-2,77***	~480

* Для уменьшения экзотермического эффекта возможно уменьшение до 0,9 с последующим прогревом композиции.
 ** Условная вязкость, с, при 50 °С по ВЗ-246 (d сопла 4 мм). *** Отвердитель ДТБ-2, произведенный различными предприятиями, имеет стехиометрический коэффициент 2,10—2,77.

Резюмируя рассмотрение этого класса отвердителей, можно заключить, что они представляют несомненный интерес для создания рецептур клеев и герметизирующих составов, отверждаемых при комнатной и даже пониженной (до 0 °С) температуре. В частности, аминофенольные отвердители способны реагировать с ЭС с высокой скоростью, в т. ч. и в присутствии влаги. Весьма интересным представляется использование отвердителя УП-0633М. Сочетанием марок этих отвердителей можно в широких пределах варьировать

жизнеспособность композиций, температуру и продолжительность отверждения, а также физико-механические и адгезионные свойства отвержденных полимеров.

Низкомолекулярные полиамидные (олигоаминоамидные) и имидазолиновые отвердители.

Этот вид отвердителей является весьма важным для создания высококачественных эпоксидно-полиамидных полимерных композиций и, в частности, для клеев и герметиков. Во-первых, присутствие большого количества полярных, но трудно гидролизуемых функциональных групп обуславливает высокую адгезионную прочность связи полимера с различными материалами. Во-вторых, в этих системах реализуется принцип внутренней пластификации, имеющий, как известно, неоспоримые преимущества перед другими способами флексибилизации полимеров. И действительно, низкомолекулярные полиамиды - продукты реакции поликонденсации димеризованных кислот растительных масел с полиаминами ("версамиды", по терминологии Д. Флойда) - уже в течение последних пятидесяти лет занимают достойное место среди отвердителей ЭС.

Среди многочисленных марок олигоаминоамидных отвердителей, разработанных еще в середине 60-х гг. прошлого века, в рамках данной статьи целесообразно остановиться на марках - ПО-300, Л-19 и Л-20, наиболее часто применяемых в рецептурах клеев и герметизирующих составов. Эти продукты получены путем поликонденсации димеризованных метиловых эфиров кислот растительных масел с избытком триэтилентетрамина. Разница между ними состоит в том, что для получения ПО-300 используют димеризованные метиловые эфиры кислот соевого масла с отгонкой непрореагировавшего мономера, а отвердитель Л-20 синтезирован на основе полимеризованных метиловых кислот льняного масла без удаления мономера. Основные характеристики названных отвердителей приведены в табл. 2.

Свойства некоторых олигоамидных отвердителей *Таблица 2*

Марка отвердителя	Производитель или основной дистрибьютор	Свойства отвердителей		
		Аминное число, мг КОН/г	Стехиометрический коэффициент	Условная вязкость* при 20 °С
ПО-300	ОАО "Пигмент", ЗАО "ХИМЭКС Лимитед",	280-310	3,0	20-30
Л-19	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", ООО "Спецконтракт"	185-246	3,86	30-100
Л-20	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", ООО "Спецконтракт"	269-339	2,77	15-85

* Вязкость 60% -ных растворов в ксилоле при 20 °С определена по вискозиметру ВЗ-246 (d сопла 4 мм)

Полиаминоимидазолиновые смолы известны довольно давно, но особую популярность приобрели в последние годы. Отвердители И-5м и И-6м производит ОАО "Пигмент" на основе мономерных метиловых эфиров кислот соевого масла. По сходной технологии их производит в Украине фирма "Спецконтракт" (г. Киев). Полиаминоимидазолиновую смолу на основе жирных кислот талового масла производит ООО "Суперпласт" (г. Москва) под маркой Л-20м. Все эти отвердители имеют довольно высокое аминное число, низкую вязкость и могут служить хорошими разбавителями в смесевых системах отверждения, в т. ч. для клеев и герметиков.

Поскольку производственные мощности для синтеза низкомолекулярных полиамидных и имидазолиновых отвердителей в России ограничены, а этиленовые амины для их синтеза приходится закупать за рубежом, во многих случаях оказывается выгодным приобретать некоторые импортные отвердители этого типа (табл. 3).

Характеристики некоторых импортируемых отвердителей *Таблица 3*

Марка отвердителя	Производитель	Дистрибьютор	Свойства отвердителей			
			Аминное число, мг КОН/г	Количество отвердителя,мас. ч., на 100 мас. ч. смолы ЭД-20	Динамическая вязкость при 75 °С, мПа·с	Условная вязкость* при 20 °С, с, не более
Uni-Rez2125 Uni-Rez 2141 Uni-Rez 2115 Uni-Rez 1289	Arizona Chemica	ЗАО "ХИМЭКС Лимитед"	335-360 320-360 230-250 440-500	50-80 65-90 90-150 40-100	700-900 3000-6000** 3100-3700 150-200***	42 32 100 12
Versamid 125 Versamid 140	Cognis	Cognis	340-370 370-410	50 50	700-900 300-600	
Genamid 250 Genamid 250			420-450 350-400	42 47	500-1000*** 100-500***	

*Вязкость 60%-ых растворов в ксилоле при 20°С определена по ПО-300 на вискозиметре ВЗ-246 (d сопла 4мм)

**Вязкость при 40°С, сПа·с

***Вязкость определена при 25°С

Стоит заметить, что непосредственная замена отвердителей отечественного производства на зарубежные аналоги в клеях ответственного назначения, в особенности термостойких, иногда приводит к снижению адгезионной прочности при повышенных температурах. Поэтому в каждом отдельном случае необходимо проводить расширенные испытания клеевой композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Немировский Б. А.** Применение клеевых соединений при ремонте и монтаже ограждающих конструкций // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 12. С. 35—36.
2. **Склеивание в машиностроении:** Справочник: В 2 т. / Под общ. ред. Г. В. Малышевой. М.: Наука и технологии, 2005. Т. 1. 544 с. Т. 2. 243 с.
3. **Еселев А. Д.** Эпоксидные связующие для полимерных клеев // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 3. С. 11 —14.
4. **Еселев А. Д., Бобылев В. А.** Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 10. С. 16-26.
5. **Бобылев В. А.** Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 5. С. 8-11.
6. **Оптовые цены** на смолы, отвердители, разбавители и ускорители для эпоксидных клеев, выпускаемые ЗАО "Химэкс Лимитед" //Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 6. С. 40.
7. **Ассортимент** и характеристики эпоксидных смол, производимых ОАО"НИИХимполимер" // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 9. С. 37.
8. **Еселев А. Д., Бобылев В. А.** Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2-8.
9. **Кочнова З. А., Жаворонок Е. С, Чалых А. Е.** Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. М: ООО "Пэйнт Медиа", 2006. 197 с.
10. **Мошинский Л. Я.** Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд, 1995. С. 40—142.
11. **Справочник** по пластическим массам / Под ред. М. Гарбара. М.: Химия, 1969. Т. 2. С. 82.
12. **Бобылев В. А., Далин А. Р., Утсаль В. А.** Хроматомасспектрометрическое исследование состава промышленных полиэтиленполиаминов. // ЖПХ. 1986. № 7. С. 1561-1565.
13. **Хозин В. Г.** Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК "Дом печати", 2004. С. 341-342