УДК 678.674.742.22.13.01:53+678.043

Исследование закономерностей синтеза, состава, структуры и свойств эпоксидно-метакрилатных олигоэфиров

Investigation of regularities of synthesis, composition, structure and properties of epoxy meth acrylate oligoesters

А.М. МУСТАФАЕВ[1], Р.И. ИСМАИЛОВА[1], Ф.Х. ШАХГЕЛДИЕВ[2], Б.А. МАМЕДОВ[1]

A.M. MUSTAFAYEV[1], R.I. ISMAYILOVA[1], F.KH. SHAKHGELDIYEV[2], B.A. MAMEDOV[1]

[1] Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгаит, Азербайджан

[2] Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгаит, Азербайджан

[1] Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Sumgait city, Azerbaijan

[2] Sumgait State University of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Sumgait city, Azerbaijan

ipoma@science.az

Осуществлен синтез олигоэфирэпоксиметакрилатов путем этерификации трехлучевого триэпоксида с метакриловой кислотой. Изучено влияние условий проведения этерификации на состав и выход продуктов реакции. Показано, что, варьируя условия проведения реакции, процесс можно направить в сторону преимущественного получения моно-, ди- и триметакриловых олигоэфиров. Синтезированные олигоэфирэпоксиметакрилаты использованы в качестве модификатора эпоксидиановой смолы. На основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и синтезированных олигоэфирэпоксиметакрилатов получены самозатухающие композиции. Материалы, полученные путем отверждения этих композиций аминными и ангидридными отвердителями, характеризуются повышенными физико-механическими, адгезионными и теплофизическими свойствами.

Ключевые слова: пропантриол, эпоксидная смола ЭД-20, 3-хлор-1,2-эпоксипропан, метакриловая кислота, полиоксихлорпропилентриэпоксид, эпоксиметакрилатный олигоэфир, полиэтиленполиамин (ПЭПА), композиция

The synthesis of oligoetherepoxymethacrylates has been carried out by esterification of trialkyl triepoxide with methacrylic acid. The influence of esterification conditions on the composition and yield of reaction products has been studied. It is shown that by varying the reaction conditions, the process can be directed towards preferential obtaining mono-, di- and trimethacrylic oligoesters. Synthesized oligoesterepoxymethacrylates have been used as a modifier of epoxy resin. Self-extinguishing compositions were obtained on the basis of ED-20 epoxy resin and synthesized oligoesterepoxymethacrylates. The materials obtained by curing these compositions with amine and anhydride hardeners are characterized by improved physico-mechanical, adhesive and thermophysical properties.

Keywords: propantriol, epoxide resin ED-20, 3-chloro-1,2-epoxypropane, methacrylic acid, polyoxychloropropylene trioxide, epoxymethacrylate oligoesters, polyethylene polyamine (PEPA), composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-34-37

Введение

Эпоксиакрилаты, полученные реакцией этерификации эпоксидсодержащих олигомеров с (мет)акриловой кислотой, находят широкое применение в качестве фото- и радиационночувствительных компонентов [1–7], а также как модификаторы эпоксидных смол [8–10]. Использование их в качестве низковязких пластификаторов и реакционноспособных модификаторов позволяет получать полимерные материалы с низкими остаточными напряжениями, повышенной эластичностью, высокой адгезионной и ударной прочностью [11–14]. Чаще всего композиции, содержащие в качестве модификатора олигоэфиракрилаты, при структурировании химически не связываются с молекулами эпоксидной смолы. Это приводит к ухудшению некоторых показателей полученных полимерных материалов и, прежде всего, к снижению стабильности свойств в условиях длительной эксплуатации [15, 16].

В связи с этим представляют интерес олигоэфирэпоксиметакрилаты, синтезируемые этерификацией полиоксихлорпропилтриэпоксида (I) метакриловой кислотой (МАК). Наличие в составе олигомеров атомов хлора позволяет использовать их в качестве антипиренов, а наличие, наряду с метакрилатными фрагментами, эпоксидных групп приводит к химическому связыванию с модифицируемой эпоксидной смолой при отверждении аминными и ангидридными отвердителями.

Учитывая это обстоятельство, настоящая статья посвящена синтезу и изучению модифицирующей способности эпоксиметакрилатных олигоэфиров на основе полиоксихлорпропилентриэпоксидного соединения (I), полиоксихлорпропилентриэпоксид синтезирован по методу [17–21].

Методическая часть

ИК-спектры синтезированных соединений были получены с применением призм NaCl, KBr, LiF в полосе поглощения 4000–400 $см^{-1}$ на спектрометрах типа UR-20, Spekord 75-IR (Германия). Анализируемые вещества были обработаны в суспензиях и растворах вазелинового масла (CCl_4, $CHCl_3$ и др.). Спектры ЯМР ^1H были получены с использованием системы AVANCE на спектрометре марки Bruker-300 300 МГц (Германия) в растворе CD_3COCD_3 с применением тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона. Синтезированные вещества были выделены методом жидкостной хроматографии (ЖХ) с использованием силикагеля (Группа Merck, Германия).

Этерификацию хлорсодержащего триглицидилового соединения (I) МАК проводили в среде толуола в присутствии пиридина (0,15% от общего количества реагентов). Ход реакции контролировали по расходу МАК методом кислотно-основного титрования (0,1 н водный раствор KOH, индикатор – бромтимоловый синий). При оптимальных условиях выход соответствующих метакрилатов и эпоксиметакрилатов составляет 83–94%.

Триглицидиловый эфир пропантриола синтезирован по методу, описанному в [1].

1. Взаимодействие триглицидилового эфира пропантриола с метакриловой кислотой.

а) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола, 0,15% (от общего количества реагентов) пиридина, 50 мл толуола, и по каплям вводили 0,0125 моль свежеперегнанной МАК, растворенной в 20 мл толуола. Температура реакционной массы самопроизвольно поднималась до 313 К. Затем в течение 3,5 часов температуру массы повышали до 343 К. После завершения процесса реакционную массу промывали водой до нейтральной среды и экстрагировали толуолом. После сушки над Na_2SO_4 и отгонки растворителя полученный продукт фракционировали методом ЖХ (Al_2O_3, растворители эфир-этилацетат в соотношении 0,5:1). Выделены две фракции.

Первая фракция: 5,7 г (83,8%), n_D^{20} = 1,4790.

Найдено, %: C – 47,65; H – 6,14; Cl – 16,69. $C_{25}H_{41}O_{11}Cl_3$ (II).

Вычислено, %: C – 48,09; H – 6,57; Cl – 17,07.

Вторая фракция: 0,81 г (11,9%), n_D^{20} = 1,4730.

Найдено, %: C – 48,72, H – 6,91, Cl – 14,75. $C_{29}H_{47}O_{13}Cl_3$ (III).

Вычислено, %: C – 49,04; H – 6,62; Cl – 15,01.

б) Аналогично методу, изложенному в п. 1а, 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола, 0,025 моль МАК, 50 мл толуола и 0,0125% (от общего количества реагентов) пиридина нагревали при 365 К в течение пяти часов. По окончании реакции продукты отделяли методом ЖХ. Выделены две фракции.

Первая из выделенных фракций полностью идентична продукту (III), полученному по методике (1а), выход составил 15,4 г (86,8%), n_D^{20} = 1,4730.

Найдено, %: C – 48,61; H – 6,17; Cl – 14,70. $C_{29}H_{47}O_{13}Cl_3$ (III).

Вычислено, %: C – 49,04, H – 6,62, Cl – 15,01.

Вторая фракция: 3,6 г (8,9%), n_D^{20} = 1,4685.

Найдено, %: C – 49,34; H – 6,26; Cl – 12,87. $C_{33}H_{53}O_{15}Cl_3$ (IV).

Вычислено, %: C – 49,78; H – 6,66; Cl – 13,38.

в) К раствору 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола в 50 мл толуола, 0,0125% (от общего количества реагентов) пиридина добавляли 0,15 моль МАК и нагревали 5 час. при 365 К. По окончании реакции продукты разделяли ЖХ.

Выделенный продукт (37,5 г, 94,2%) по физико-химическим показателям полностью совпадает с соединением (IV), полученным по методике (1б).

2. Получение композиций и образцов для испытаний.

Композиции получали, смешивая до однородной массы определенное количество модификатора с нагретой до 80°C смолой ЭД-20. Далее, после охлаждения до комнатной температуры, в смесь вводили ПЭПА, тщательно перемешивали и разливали в формы для формования необходимых образцов. Режим отверждения: при комнатной температуре – 24 ч., при 80°C – 2 ч., при 110°C – 3 ч. и при 120°C – 4 ч. В случае БЭД-ангидридного отвердителя ангидрид добавляли в теплую композицию (110°C) и тщательно перемешивали до полной однородности. Режим отверждения: 120°C – 3 ч., 150°C – 3 ч., 170°C – 5 ч.

3. Методики испытания композиций.

Процесс отверждения был изучен методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в диапазоне температур 293–773 К с использованием дериватографа Q-1500 D Paulik–Paulik Erdey (Венгрия) при скорости нагревания 5°C/мин, масса образца 100 мг.

Степень отверждения оценивали экстракцией измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч.

Для изучения физико-механических свойств композиций были получены композиции олигоэфиров полиоксихлорэпоксидных (мет)акрилатных смол с эпоксидной смолой ЭД-20 в различных массовых соотношениях. В качестве отвердителей использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) и бромэндиковый ангидрид (БЭД).

Температуру размягчения по Вика образцов оценивали в соответствии с ГОСТ 15088–2014, испытания на горючесть проводили по ГОСТ 28157–2018.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что степень конверсии и состав продуктов реакции зависят от молярного соотношения реагентов, температуры и продолжительности реакции. Для количественной оценки и выделения в индивидуальном виде для анализа и идентификации продуктов реакции применяли колоночную хроматографию на оксиде алюминия с использованием в качестве элюента смеси эфир-этилацетат в соотношении 0,5:1 (рис. 1).

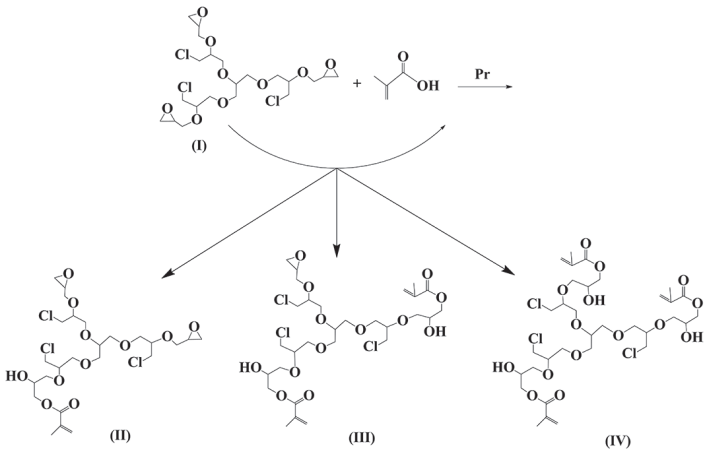

Рис. 1. Схема реакций получения соединений-модификаторов.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- (рис. 2) и ПМР-спектров (рис. 3). В ИК-спектрах соединений (II–IV) присутствуют полосы поглощения при 1635 см$^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями двойной связи. Полосы поглощения при 1246 и 688–761 см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии C–O–C и C–Cl связей, а полоса при 1715–1720 см$^{-1}$ характерна для валентных колебаний карбоксильной группы сложноэфирных фрагментов:

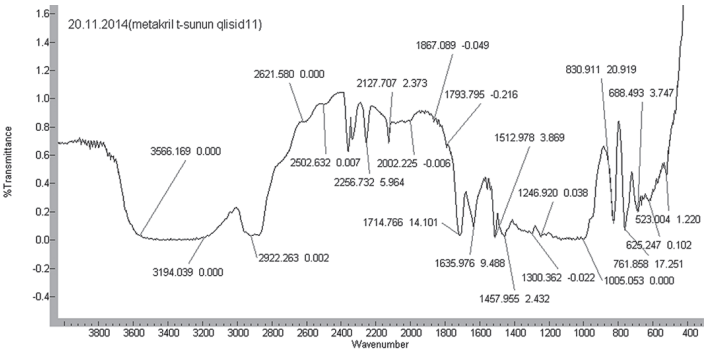

Рис. 2. ИК-спектр моноэпоксидного (мет)акрилатного олигоэфира.

Слабые полосы при 956 см$^{-1}$ в ИК-спектрах соединений (II, III) соответствуют колебаниям эпоксидного кольца. Наличие широкой полосы поглощения около 3460 см$^{-1}$ подтверждает возникновение в соединениях (II-IV) вторичных гидроксильных групп [22]:

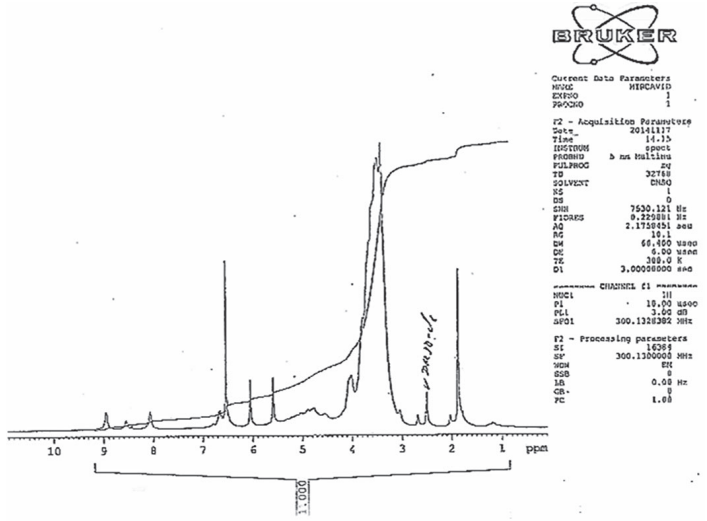

Рис. 3. ПМР-спектр моноэпоксидного (мет)акрилатного олигоэфира.

В ПМР-спектрах синтезированных соединений, наряду с сигналами протонов исходного соединения (I), присутствуют сигналы метильной группы (1,75 м.д.), мультиплет протонов у двойной

Таблица 1. Физико-механические показатели композиций ЭД-20/модификатор (II-IV) различного состава, отвержденных ПЭПА.

Соотношение ЭД-20 / модификатор (II-IV) / отвердитель	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Адгезия к стали, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м^2	Теплостойкость по Вика, °С	Время горения образца после удаления огня, сек
Модификатор (II)								
90 / 10 / 18	76 ± 4	130±3	137±3	19±2	4,4±0,1	8,5±1,0	158±4	23,7±2,0
80 / 20 / 18	85 ±3	147±5	153±5	25±5	7,0±0,2	9,7±2,0	139±5	18,9±1,0
70 / 30 / 18	71 ±3	127±3	141±3	17±2	14,5±0,1	8,1±2,0	112±2	7,5±1,0
Модификатор (III)								
90 / 10 / 18	83±4	135±3	147±3	20,8±2	5,7±0,2	9,4±2,0	161±3	22±2,0
80 / 20 / 18	95±3	147±5	158±5	20,5±3	8,5±0,2	11,5±1	143±5	16±2,0
70 / 30 / 18	79±4	132±4	142±4	19,5±2	15,1±0,1	7,6±1,0	128±3	11±1,0
Модификатор (IV)								
90 / 10 / 18	80±3	133±3	146±3	19±2	4,0±0,1	8,5±0,5	160±4	23±3,0
80 / 20 / 18	86±3	145±5	156±5	24,5±3	7,5±0,2	9,4±1,5	143±4	15±2,0
70 / 30 / 18	75±4	130±4	137±4	19±2	14,7±0,1	7,8±2,0	156±2	11,7±1,0
ЭД-20/ПЭПА 100 / 14	43±4	101±5	111±5	13	18± 0,2	10,8±2,0	92	горит

Таблица 2. Физико-механические показатели композиций ЭД-20/модификатор (II-IV) различного состава, отвержденных ангидридом 1,4,5,6,7,7-гексабромбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ускоритель УП-606/2 (БЭД)).

Соотношение ЭД-20 / модификатор (II-IV) / отвердитель	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Адгезия к стали, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Теплостойкость по Вика, °С	Время горения образца после удаления огня, сек
Модификатор (II)							
90 / 10 / 70	82 ±2	148±4	157±5	20,7±1	3,4±1	172±3	19±3
80 / 20 / 70	88 ±4	157±5	166±5	24±3	5,7±2	147±6	затухает
70 / 30 / 70	76 ±4	129±3	143±4	17±2	13±3	114±4	затухает
Модификатор (III)							
90 / 10 / 70	83±2	152±4	169±4	20,5±1	3,6±1	176±4	21±2
80 / 20 / 70	95±3	164±5	177±5	25±2	7,1±1	142±4	затухает
70 / 30 / 70	79±4	135±4	152±4	17,5±1	13,3±1,5	116±3	затухает
Модификатор (IV)							
90 / 10 / 70	87±3	156±5	169±5	21,7±1	3,4±1,6	173±5	22±3
80 / 20 / 70	97±4	168±4	178±5	26±2	6,7±2	157±3	затухает
70 / 30 / 70	78±4	137±5	151±4	18,7±2	14,2±1,8	123±4	затухает
ЭД-20 /БЭД 100 / 70	54±4	135±5	180±5	15	2,3	123	горит

связи (5,2 м.д.), сигналы протонов метиленовой группы при сложноэфирном фрагменте (4,16 м.д.). Группа сигналов небольшой интенсивности в области 2,64–2,73 м.д. относится к сигналам протонов остаточных эпоксидных групп в соединениях (II, III) [23].

Синтезированные эпоксиметакрилаты (II–IV) были испытаны в качестве модификаторов в эпоксидных композициях на основе смолы ЭД-20. Состав композиций и физико-механические показатели отвержденных образцов приведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены данные для композиций, в качестве отвердителя которых был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) в количестве 18 масс.ч., а в табл. 2 – бромэндиковый ангидрид (БЭД) в количестве 70 масс.ч.

Композиции получали, смешивая до однородной массы определенное количество модификатора с нагретой до 80°С смолой ЭД-20. Далее, после охлаждения до комнатной температуры, в смесь вводили ПЭПА, тщательно перемешивали и разливали в формы для формования необходимых образцов. Режим отверждения: при комнатной температуре – 24 ч., при 80°С – 2 ч., при 110°С – 3 ч. и при 120°С – 4 ч. В случае БЭД-ангидридного отвердителя ангидрид добавляли в теплую композицию (110°С) и тщательно перемешивали до полной однородности. Режим отверждения: 120°С – 3 ч., 150°С – 3 ч., 170°С – 5 ч. Степень отверждения композиций оценивали экстракцией измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч.

В испытанных образцах степень отверждения составляла не менее 96–98%. Для сравнения в идентичных условиях были получены образцы композиции ЭД-20 / ПЭПА.

Как видно из приведенных данных (табл. 1 и 2), физико-механические свойства эпоксидных композиций с участием модификаторов (II–IV) практически по всем показателям существенно выше, чем таковые для композиций ЭД-20/отвердитель, как в случае применения полиаминного, так и в случае БЭД-ангидридного отвердителя. Увеличение доли модификатора во всех образцах композиций до 30 масс.ч., хотя и приводит к существенному повышению деформационных характеристик отвержденных композиций, однако прочностные свойства композиций достигают максимума при 20 масс.ч. содержании модификаторов. Теплостойкость модифицированных композиций значительно выше, а наличие хлорметильных групп придает композициям способность к самозатуханию. Как и следовало ожидать, самозатухание особенно ярко проявляет себя в композициях, отвержденных бромсодержащим ангидридом (табл. 2) при содержании модификаторов в композициях 20 и 30 масс.ч. Это объясняется тем, что при содержании модификатора 10 масс.ч., процесс отверждения происходит мгновенно и бурно, но не полностью, поэтому не наблюдается влияния модификатора на огнестойкость. При содержании модификаторов в композициях 20 и 30 масс.ч. процесс отверждения протекает более полно, и огнестойкость образцов повышается.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что модификатор, содержащий в своем составе как гидроксильные, так и метакрилатные группы, непосредственно влияет на процесс формирования сетчатой структуры полимера.

Как было показано рядом авторов [17–21], в поликонденсационных процессах образования трехмерной сетки наличие гидро-

ксильных групп не только увеличивает реакционную способность олигомеров вследствие каталитического действия, но и активно влияет на направление процесса.

Среди модификаторов (II–IV) самые хорошие и стабильные результаты композициям с аминным отвердителем придает соединение (III) с наиболее удачным сочетанием эпоксидной, гидроксильных и метакрилатных групп. В композициях с ангидридным отвердителем наилучшие показатели достигаются с модификатором (IV), содержащем в своем составе гидроксильные и метакрилатные группы.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что соединения (II–IV), активно участвуя в процессе формирования сетчатой структуры в эпоксидных композициях в качестве модификаторов-антипиренов, обеспечивают последним высокие физико-механические, теплофизические и адгезионные показатели, придавая композициям способность к самозатуханию.

Выводы

Исследованы продукты реакции этерификации галогенсодержащих триэпоксидных соединений метакриловой кислотой. Показано, что путем варьирования соотношения эпоксидного соединения и метакриловой кислоты можно получать моно-, ди- и триглицидные метакрилаты и их олигоэфиры. Выявлены оптимальные условия получения этих олигоэфиров.

На основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и синтезированных олигоэфиров метакриловой кислоты получены новые композиционные материалы, которые после отверждения ПЭПА или БЭД ангидридом характеризуются высокими физико-механическими свойствами, а материалы, полученные после отверждения бромэндиковым ангидридом, по сравнению с ПЭПА показывают высокую огнестойкость.

Выявлены оптимальные составы и условия отверждения разработанных композиций на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и синтезированных эпоксиметакрилатных олигоэфиров.

Литература

1. Гатиятуллина Г.В. Синтез и свойства эпоксиакрилатных полимеров: диссертация ... кандидата химических наук. 02.00.06. ИОХ Уфимского научного центра РАН. Уфа. 2005. 105 с.
2. Гресь И.М., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Макаров С.М. Фотоотверждаемые композиции для 3D печати на основе эпоксиакриловых олигомеров // Сб. Трудов XVIII Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Москва-Нижний Новгород-Черноголовка: 2019. Т. 2. С. 91.
3. Cho J.-D., Hong J.-W. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone // Eur. Polym. J. 2005. 41(2). P.P. 367–374. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.006.
4. Liu H., Chen M., Huang Z., Xu K., Zhang X. The influence of silicon-containing acrylate as active diluent on the properties of UV-cured epoxydiacrylate films // Eur. Polym. J. 2004. V 40. P. 609–613. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.018
5. Петров Н.С., Сивцов Е.В. Синтез и модификация эпоксиакриловых олигомеров для получения УФ-отверждаемых композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №7/8. С. 45–50.
6. Cho J. D., Hong J. W. UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate /epoxide and acrylate / vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer // J. Appl. Polym. Sci. 2004. 93(3). PP. 1473–1483. https://doi.org/10.1002/app.20597.
7. Peinadoa Carmen, Alonsoa Asuncio´n et al. Following in situ photoinitiated polymerization of multifunctional acrylic monomers by fluorescence and photocalorimetry simultaneously // Polymer 43. 2002. P.P. 5355–5361. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00338-5.
8. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. и др. Принципы составления рецептур определяющих свойства фотополимерных покрытий и изделий // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. №4. 48 (74). С. 63–67.
9. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. Роль активных разбавителей жидких фотополимеризующихся композиций в регулировании свойств получаемых покрытий // Химическая технология. 2016. N11. С. 498–502.
10. Ismailova R.I., Mustafayev A.M., Ishenko N.Ya., Guseinov I.A., Mamedov B.A. Synthesis and Use of polyoxychloro-propylen-epoxymethacrylate oligoesters as active modifier of epoxy diane resin ED-20 // International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). 2018. V. 4, Issue–2. February. P. 1–6.
11. Chattopadhyay D.K., Panda S.S., Raju K.V. S. N. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings // Progr. Org. Coating. India: 2005. V. 54. P. 10–19. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.007.
12. Chu F., Kenna T. Mc., Lu S. Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry // European Polymer Journal. 1997. V. 33, N6. P. 837–840. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00243-1.
13. Isaure F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C. Synthesis of Branched Poly(methyl methacrylate)s: Effect of the Branching Comonomer Structure // Macromolecules. 2004. V. 37, N6. P. 2096–2105. https://doi.org/10.1021/ma030445i.
14. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // II European Polymer Journal. 2004. V. 40, N7. P. 1257–1281. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.007.
15. Костромина Н.В., Чан Нам Зан, Злобина А.В. Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров // Сб. Трудов XVIII Межд.конф. по химии и физикохимии олигомеров. Москва – Нижний Новгород – Черноголовка. 2019. Т 2. С. 111.
16. Karrer P., Corbel S., Andre I.C., Lougnot D.I. Shrinkage effects in photopolymerizable resins containing filling agents: Application to stereophotolithography // J. Polym. Sci. Chem. 1992. V. 30. P. 2715–2723. https://doi.org/10.1002/pola.1992.080301307.
17. Мустафаев А.М., Исмаилова Р.И, Рамазанов Э.А., Муталлимова Н.Б. Синтез и модифицирующие свойства эпоксиакрилата на основе триглицидилового эфира пропантриола // Третья Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. 2014. С. 183.
18. Королькова М.Д., Маслий Л.С., Петров Н.А. и др. Способ получения хлорсодержащих алифатических эпоксидов. А.С. СССР N 416368. // Б.И. 1974. №7.
19. Mustafayev A.M., Mürşüdova S.J. Flame-Retardant chlorine-containing aliphatic epoxide resins // XVIII Ulusal Kimya Konqresi. Kars. Türkiye. 2004. P. 1005.
20. Мустафаев А.М., Муршудова С.Д., Алекперов Н.А., Ищенко Н.Я. Самозатухающие ненасыщенные эпокси(мет)акрилаты на основе полиоксихлорпропилентриэпоксида // Тез. докл. VI Бакинской междунар. Мамедалиевской нефтехим. конф. Баку. 2005. С. 162.
21. Мустафаев А.М., Алекперов Н.А. и. др. Некоторые особенности синтеза и свойства хлорсодержащих олигоэфиров на основе пропантриола и 3-хлор-1,2-эпоксипропана // Азерб. хим. журн. Баку. 2006. №2. С. 127–131.
22. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. 318 с.
23. Эмели Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир. 1969. Т 2. 452 с.