

Кинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминными отвердителями и ее оценка различными методами

Kinetics of curing of epoxy oligomers with amine hardeners and its evaluation by various methods

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Г.И. ЕЗДАКОВ

I.D. SIMONOV-YEMELYANOV, G. I. EZDAKOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

igor.simonov1412@gmail.com

В статье представлены результаты исследования кинетики отверждения эпоксидного олигомера аминным отвердителем различными методами. Приведенные в работе методы предоставляют информацию о кинетике процесса полимеризации системы ЭД-20 + ТЭТА – полную информацию или для определенной стадии (реокинетика, остаточные напряжения).

Данные о кинетике процесса отверждения ЭД-20 + ТЭТА, полученные разными методами, фиксируют изменения характеристик, однако следует правильно трактовать и использовать их при разработке различных технологических процессов создания материалов и изделий.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, аминные отвердители, кинетика отверждения, методы исследования

This article presents the results of a study of the kinetics of curing an epoxy oligomer with an amine hardener by various methods. The methods presented in the work provide complete, or for a certain stage (rheokinetics, residual stresses) information about the kinetics of the polymerization process

Data on the kinetics of the ED-20 + triethylenetetramine curing process obtained by different methods record changes in characteristics, however, they should be correctly interpreted and used in the development of various technological processes for creating materials and products.

Keywords: epoxy polymers, amine hardeners, viscosity, kinetics of curing, research methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-3-7

Основным процессом получения изделий на эпоксидных матрицах является полимеризация эпоксидного олигомера (ЭО) различными отвердителями с образованием неплавкого продукта пространственной структуры [1–8]. Среди отвердителей наибольшее значение приобрели аминные отвердители (АОТ).

О формировании трехмерной структуры эпоксидного полимера в технологическом процессе отверждения и ее влиянии на свойства можно судить по данным, полученным различными методами, которые оценивают результаты прохождения химической реакции по разным характеристикам.

Процесс формирования структуры эпоксидного полимера во времени и при разных температурах приводит к изменению ряда исходных характеристик: физико-химических, реологических, электрофизических, физико-механических и др.

К основным методам изучения процесса отверждения эпоксидных олигомеров аминами и формирования трехмерной структуры относятся:

- конверсия функциональных групп в процессе химической реакции (ИК-спектроскопия);
- гель-золь анализ (метод Сокслета, ГОСТ Р 56782-2015);
- реокинетика (вискозиметрия);
- диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость и тангенс потерь);
- теплофизические характеристики (ДСК, ГОСТ Р 55134-2012);
- физико-механические характеристики (ДМА, ГОСТ Р 57739-2017; ТМА, ГОСТ 32618.1-2014, ISO 11359-1:1999);
- усадочные процессы при отверждении (ГОСТ Р 57593-2017);
- кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении (ГОСТ 13036—67).

Все представленные методы характеризуют реакцию системы ЭО + АОТ на внешние воздействия во времени при заданной

температуре и формировании трехмерной структуры, которые фиксируются по разным физико-химическим процессам (изменение объема, взаимодействие с растворителем, выделение тепла и т.д.).

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Некоторые можно использовать только до определенной глубины протекания реакции или только в жидком или твердом состоянии, другие – только до заданной определенной степени отверждения, и т.д. Это позволяет получать данные для системы ЭО + АОТ во времени на разных стадиях процесса отверждения и формирования трехмерной структуры, что необходимо для определения комплекса технологических свойств и полного завершения реакции.

В научно-технической литературе по эпоксидным полимерам приводится огромный пласт различных данных по их отверждению, однако приводимые данные трудно сравнивать между собой, так как результаты получены в различных условиях и на разных системах [4–5].

Представляет несомненный интерес провести сравнение результатов по изучению кинетики процесса отверждения и его влияния на различные характеристики системы ЭО + АОТ во времени, полученные в одинаковых условиях на одной системе разными методами.

Особое внимание в работе было уделено методам, позволяющим проводить исследования от жидких исходных компонентов системы до полного отверждения системы ЭО + АОТ (кинетика реакции полимеризации).

В работе были выбраны только те методы исследования, которые позволяют изучать кинетику отверждения ЭО + АОТ от смеси жидких исходных компонентов до твердых продуктов полного отверждения. В связи с этим не были использованы хорошо известные методы ДМА (ГОСТ Р 57739-2017), ТМА

(ГОСТ 32618.1-2014, ISO 11359-1:1999) и ДСК (ГОСТ Р 55134-2012).

В качестве объекта исследования была выбрана хорошо изученная и самая распространенная эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) с эпоксидным числом 20–22,5 масс.%, молекулярной массой 350–430, плотностью при 20°C 1,12–1,14 г/см³ и вязкостью при 25°C 12–25 Па·с, а также отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, (Dow Chemicals, Россия) с вязкостью 30 мПа·с, плотностью 0,995 г/см³ и эквивалентной массой аминогруппы 24 г/экв.

Содержание отвердителя (~12%) рассчитывали, исходя из расхода функциональных групп.

Реакцию отверждения системы ЭД-20 + 12% ТЭТА осуществляли при разных температурах (от 20 до 80°C), однако в статье в целях сокращения объема приводятся данные только для 20°C

Изучение системы проводили различными методами, начиная от жидкого состояния при смешении исходных компонентов ЭД-20 и ТЭТА и заканчивая отвержденной системой.

О кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА судили по расходу функциональных эпоксидных групп (ИК-спектроскопия), содержанию золь-, гель-фракции (метод Сокслета), изменению вязкости (вискозиметр Брукфильда), диэлектрической проницаемости (лабораторная установка), усадки (дилатометр) и остаточных напряжений (метод Санжаровского) во времени.

Выбор этих методов был обусловлен возможностью изучения системы ЭД-20 + ТЭТА на различных стадиях процесса отверждения и в различных состояниях: от жидкого до твердого отвержденного.

Ранее [4] такой комплекс методов исследований нами был предложен для оптимизации составов связующих на основе эпоксидных олигомеров и отвердителей при создании армированных пластиков и дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ).

Кинетика процесса отверждения, оцененная по функциональным группам

Основным методом, позволяющим судить о ходе химической реакции во времени, является ИК-спектроскопия, которая фиксирует количество функциональных групп, вступивших в реакцию в данный момент времени. Содержание эпоксидных групп во времени рассчитывали, как:

$$C_{\text{ЭГ}} = \frac{I - I_0}{I_0} * 100, \quad (1)$$

где I , I_0 – интенсивность полосы 916 см⁻¹ в момент времени t_i и в начальный момент времени t_0 .

На рис. 1 представлена зависимость конверсии эпоксидных групп (полоса 916 см⁻¹) во времени для системы ЭД-20 + 12% ТЭТА при 20°C.

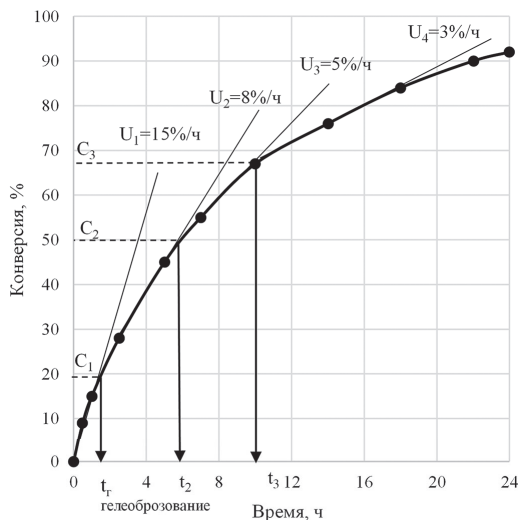


Рис. 1. Зависимость расхода эпоксидных групп (конверсия) при реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с аминным отвердителем (ЭД-20 + ТЭТА) во времени при 20°C.

Реакция полимеризации ЭД-20 + ТЭТА проходит с разной скоростью, как в кинетической, так и в диффузионной области. Точку гелеобразования (t_g) определяли по изменению вязкости во времени. В точке гелеобразования ($t_g = 90$ мин.) конверсия эпоксидных групп C_1 составляет ~20%. Анализ скорости реакции позволил установить, что до ~50%-ной конверсии эпоксидных групп C_2 реакция протекает в основном в кинетической области (время $t_2 - 6$ часов), затем в переходной (конверсия от 50 до 70%), и при конверсии эпоксидных групп C_3 более $\geq \sim 70\%$ – в диффузионной области (время $t_3 \sim 10$ часов). Скорость реакции в диффузионной области снижается примерно в 5 раз по сравнению с начальной скоростью отверждения в кинетической области [3]. Реакция отверждения по расходу функциональных групп при 20°C практически завершается примерно за 22 часа (конверсия – 92%), что позволяет судить о завершении процесса на конечных стадиях.

Исследование реакции отверждения методом Сокслета

Определение нерастворимой (гель-фракция) и растворимой (золь-фракция) фракций в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА осуществляется методом экстракции с помощью аппарата Сокслета (ГОСТ Р 56782–2015). Важным условием при проведении данного метода является определение оптимального режима экстракции и выбор экстрагирующей жидкости. Например, если проводить экстракцию эпоксидных смол при температуре выше 50°C, то возможно доотверждение системы, что может привести к искажению экспериментальных результатов.

На рис. 2 показана зависимость потери массы (золь-фракция) и гель-фракции для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения при 20°C.

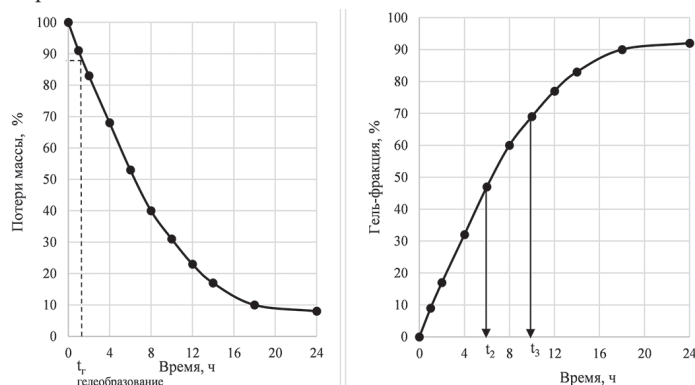


Рис. 2. Зависимость потери массы (золь-фракция) и гель-фракции для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения при 20°C после экстракции в аппарате Сокслета.

Временные параметры реакции ЭД-20+ТЭТА по гель-золь анализу хорошо совпадают с данными, полученными по конверсии функциональных групп.

До содержания гель-фракции 50–70% реакция отверждения проходит в кинетической области и переходной области, а затем плавно переходит в диффузионную область. При 20°C максимальное содержание гель-фракции достигает ~90–92% (конверсия – 92%). По достижении максимального содержания гель-фракции реакция завершается, время составляет ~20–22 часа, что практически совпадает с данными ИК-спектроскопии по конверсии функциональных групп (рис. 1).

Таким образом, метод Сокслета позволяет получать надежные данные по химической кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА и хорошо коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

Исследование реакции отверждения на начальных стадиях по изменению вязкости (реокинетика)

Реокинетику процесса отверждения изучают для определения поведения системы ЭД-20 + ТЭТА на начальных стадиях по изменению вязкости при разных температурах. Вязкость измеряли на вискозиметре «Брукфильд» (Brookfield R/S RHEOMETER версия 1.10 фирмы Brookfield Engineering Laboratories Inc., США) по известной методике [3, 4]. В отличие от кинетического анализа, основанного на степени превращения функциональных групп, реокинетический подход может предоставить качественно новую информацию о поведении жидких систем на начальных стадиях процесса отверждения.

В общем случае процесс отверждения любой системы можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит линейный рост молекулярной цепи, увеличивается их разветвленность, однако единая пространственная сетка не образуется. Второй этап связан с формированием трехмерной структуры. При этом переходу от первого этапа ко второму соответствует некоторая критическая степень конверсии, характеризующая момент потери текучести системой – точка гелеобразования (желирования, или структурирования, или время жизни).

На рис. 3 показана зависимость относительной вязкости системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C от времени отверждения. Время гелеобразования, равное 90 мин, определяли методом экстраполяции зависимости обратной относительной вязкости системы от времени.

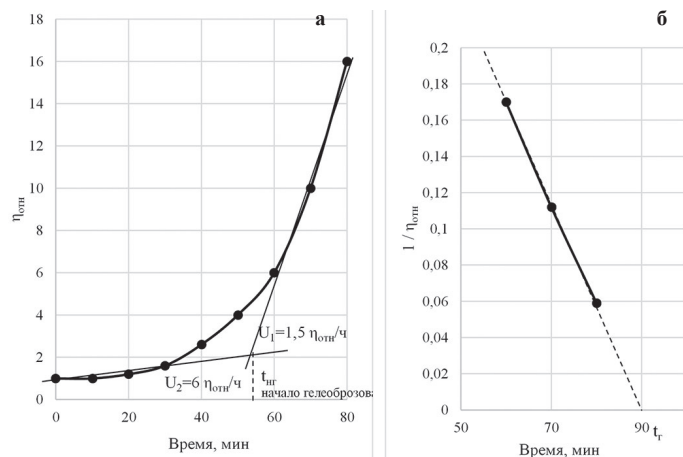


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости (а) и $1/\eta_{отн}$ (б) системы ЭО+ТЭТА от времени отверждения при 20°C.

На первом этапе в течение 40 мин. вязкость системы ЭД-20 + ТЭТА возрастает примерно в два раза, однако формирования трехмерной структуры не происходит. В переходной области от 40 до 90 мин. образуется микрогелевая структура, а начиная с точки гелеобразования ($t_g = 90$ мин.) формируется трехмерная структура. О завершении процесса структурообразования по реологическим данным в системе ЭД-20 + ТЭТА судить не представляется возможным. Реологические данные имеют несомненный интерес с технологической точки зрения для определения изменения вязкости во времени, ее стабильности и «времени жизни» системы ЭД-20 + ТЭТА.

Вискозиметрия является одним из наиболее информативных методов изучения отверждения системы ЭО + ТЭТА на первом этапе процесса, когда система находится практически в вязко-текучем состоянии.

Исследование реакции отверждения по изменению диэлектрических характеристик

Диэлектрическая спектроскопия – метод, основанный на взаимодействии внешнего поля с электрическим дипольным моментом системы, которое можно фиксировать по диэлектрической проницаемости [5]. Достаточно данных по диэлектрической проницаемости получено на полностью отвержденных полимерах трехмерной структуры [6]. К сожалению, практически отсутствуют данные по изменению диэлектрической проницаемости в процессе отверждения и переходе системы от жидкого к твердому состоянию.

Нами была разработана специальная измерительная ячейка, которая позволяет определять диэлектрическую проницаемость, как исходных жидких компонентов (ЭД-20 и ТЭТА), так и в процессе прохождения химической реакции полимеризации (отверждения) в системе ЭД-20 + ТЭТА при различных температурах. Данные зависимости были получены на приборе TESLA BM 507 (Фирма Tesla, Чешская Республика) с новой измерительной ячейкой.

На рис. 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости и степени превращения для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени.

Результаты по диэлектрической проницаемости ϵ пересчитывали в относительные единицы степени превращения (B) по формуле:

$$B = \frac{\epsilon_n - \epsilon_i}{\epsilon_n - \epsilon_k}, \quad (2)$$

где ϵ_n , ϵ_i и ϵ_k – диэлектрическая проницаемость начальная, в i -момент времени и после отверждения, соответственно

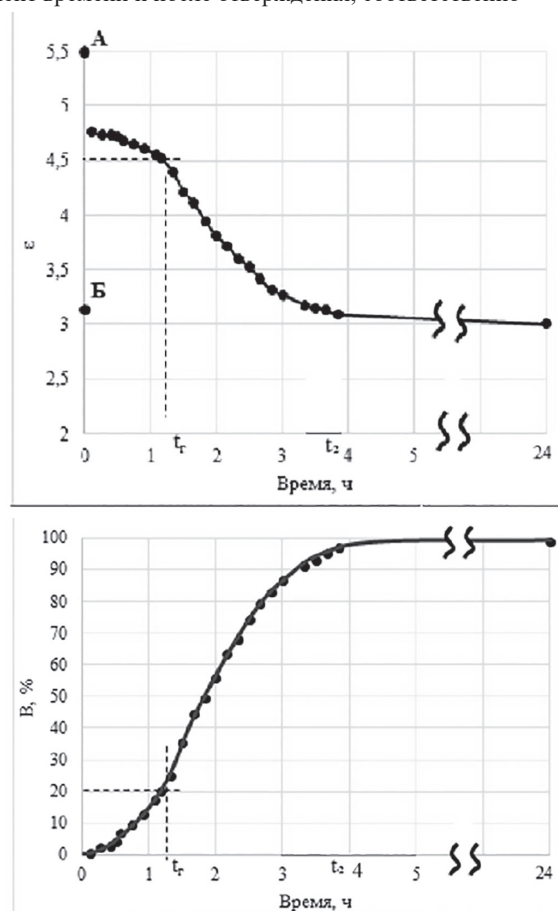


Рис. 4. Зависимость ϵ и степени превращения B от времени реакции полимеризации системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

На рис. 4 показаны значения диэлектрической проницаемости исходных жидких компонентов системы: точка А соответствует ЭД-20 ($\epsilon = 3,20$) и Б – ТЭТА ($\epsilon = 4,75$).

По кривой $\epsilon = f(t)$ на начальных участках можно определить время гелеобразования (t_g) и кинетическую область реакции ($t_2 = 4$ часа).

По данным диэлектрической проницаемости процесс отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C практически завершается в течение 4–5 часов ($B \approx 100\%$), что соответствует всего порядка 50%-ной конверсии эпоксидных групп (рис. 1 и 2). Это связано с уменьшением содержания химически активных групп отвердителя при увеличении молекулярной массы и, следовательно, снижением подвижности диполей в системе ЭД-20 + ТЭТА при протекании химической реакции.

Экспериментально установлено, что в диффузионной области отверждения подвижность функциональных эпоксидных групп резко снижается, и диэлектрический метод не позволяет регистрировать изменение дипольного момента и диэлектрической проницаемости.

Таким образом, по диэлектрической проницаемости можно судить с достаточной надежностью о прохождении химической реакции только в кинетической области (примерно до 50%-ной конверсии функциональных групп), включая гелеобразование. В диффузионной области реакции при формировании трехмерного структурного каркаса по данным диэлектрической проницаемости (подвижности диполей) судить о процессе отверждения не представляется возможным, так же, как и о полном завершении реакции. Следует отметить, что для проведения исследований непосредственно в диффузионной области, возможно, необходимо повысить чувствительность измерительной аппаратуры.

Этот метод позволяет достаточно четко и надежно определить время реакции системы ЭД-20 + ТЭТА в кинетической области, и, следовательно, фиксировать время перехода системы в диффу-

зионную область, что, несомненно, важно с технологической точки зрения и оптимизации параметров процесса отверждения.

Особый интерес представляют данные о полном завершении процесса отверждения в системе ЭД-20 + ТЭТА при разных температурных режимах.

Изучали зависимость диэлектрической проницаемости для образцов ЭД-20 + ТЭТА, отвержденных при 20°C в течение 16 часов, а затем прогретых при 50°C – 6 часов, при 80°C – 4 часа, при 100°C – 2 часа, при 120°C и 130°C – 1 час.

На рис. 5 представлена зависимость диэлектрической проницаемости системы ЭД-20 + ТЭТА от температуры прогрева при разных временах.

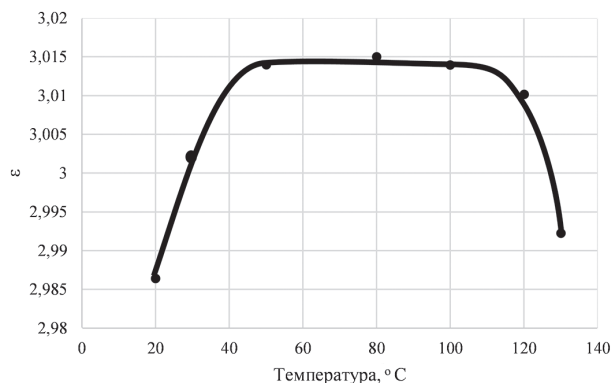


Рис. 5. Зависимость ϵ от температурного режима прогрева системы ЭД-20 + ТЭТА.

Как следует из приведенных данных, дополнительный прогрев системы ЭД-20 + ТЭТА приводит к достижению максимального постоянного значения диэлектрической проницаемости – $\epsilon = 3,015$ и практически полному завершению химической реакции при 50°C за 6 часов или при 80°C за 4 часа, а при 100°C – за 2 часа. При повышении температуры до 120 и 130°C (время 1 час) наблюдается тенденция к снижению значения ϵ , что, по-видимому, связано с началом термоокислительной деструкции отвержденного эпоксидного полимера.

Преимуществом диэлектрического неразрушающего метода изучения системы ЭД-20 + ТЭТА можно считать возможность исследования исходных компонентов и кинетики реакции отверждения только в кинетической области, до конверсии функциональных эпоксидных групп порядка 50%.

Таким образом, метод диэлектрической спектроскопии позволяет определить с достаточной точностью временную границу перехода химической реакции полимеризации ЭД-20 + ТЭТА из кинетической в диффузионную область, что является несомненным достижением и способствует оптимизации параметров процесса отверждения системы.

Исследование реакции отверждения по изменению объемной усадки

При отверждении ЭО аминами в результате химического взаимодействия между эпоксидными группами и активными атомами водорода в аминных группах отвердителя формируется трехмерная структура полимера, уменьшается Ван-дер-Ваальсовский объем системы и возрастает плотность, что сопровождается объемной усадкой системы ЭО + ТЭТА [5–6].

Для измерения усадки в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА была сконструирована специальная ячейка для жидкостного dilatометра. Измерение объема в процессе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА проводили с помощью инертной жидкости по отношению к исходным компонентам (силиконовая жидкость).

На рис. 6 приведены зависимости усадки (U) и относительной усадки ($U/U_{\text{отн}}$) во времени для системы ЭД-20+ТЭТА при 20°C.

Процесс усадки при 20°C в основном завершается за 6–7 часов, однако максимальная объемная усадка системы ЭД-20 + ТЭТА достигается за 16 часов и составляет около 4,1%. Такая усадка наблюдается для системы ЭД-20 + ТЭТА при достижении ~80% конверсии функциональных эпоксидных групп при практически полном завершении реакции полимеризации (рис. 1 и 2), что, несомненно, важно с технологической точки зрения.

О переходе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА из кинетической в диффузионную область можно судить по изменению скорости усадки. Это происходит при времени реакции порядка трех часов, что не совпадает с данными по диэлектрической проницаемости (~4–5 часов) и совпадает с данными по конверсии функциональных групп (~30% за 3 часа).

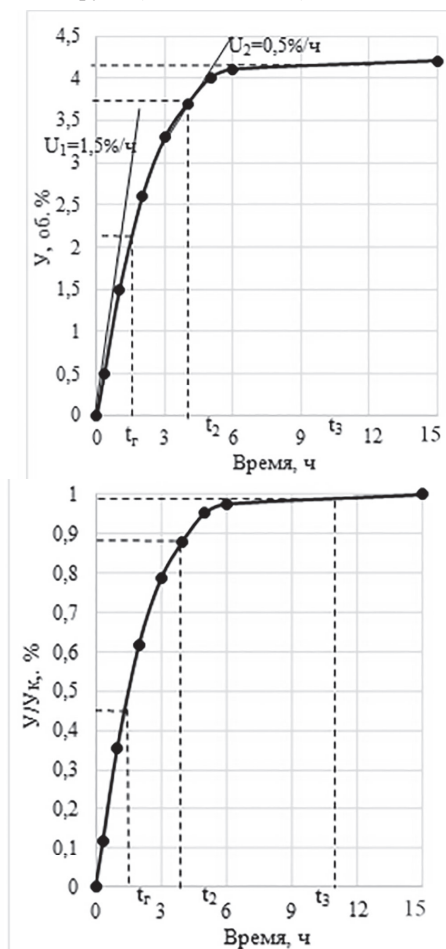


Рис. 6. Зависимость усадки (а) и относительной усадки (б) при 20°C для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения.

Изучение усадочных процессов при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА достаточно полно во времени характеризует кинетику химической реакции полимеризации. Данные по объемной усадке в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА позволяют получать изделия с высокой размерной точностью и заданной кривизной поверхности.

Исследование реакции отверждения по изменению остаточных напряжений

В процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА формируется трехмерная каркасная структура и наблюдается объемная усадка, которая сопровождается нарастанием остаточных напряжений, вследствие их неполной релаксации во времени. Высокий уровень остаточных напряжений в системе ЭД-20 + ТЭТА после отверждения приводит к растрескиванию и снижению прочностных характеристик изделий.

Для определения кинетики нарастания и уровня остаточных напряжений в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА использовали консольный метод Санжаровского (ГОСТ 13036-67). Для определения остаточных напряжений в качестве подложки выбрали стеклянную пластину размерами 100×15×0,3 мм, на которую наносили слой отверждаемой системы ЭД-20 + ТЭТА и проводили отверждение при разных температурах.

На рис. 7 показана кривая нарастания остаточных напряжений в процессе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

Зависимость остаточных напряжений от времени реакции носит сложный характер. До ~30%-ной конверсии функциональных групп (время ~3 часа) система ЭД-20 + ТЭТА переходит в гелеобразное состояние, однако трехмерный каркас структуры не образуется, и возникающие остаточные напряжения практически полностью релаксируют ($\sigma_{\text{ост}} \rightarrow 0$).

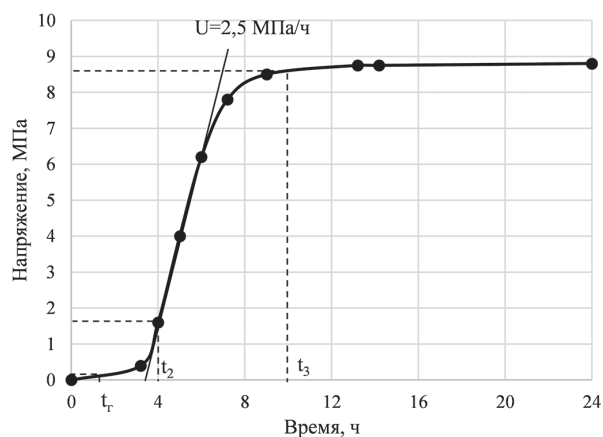


Рис. 7. Зависимость нарастания остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) во времени для системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

В области конверсии от 30 до 60% наблюдается резкий рост остаточных напряжений (в ~ 8 раз), скорость которых возрастает с повышением температуры реакции. Это самая опасная кинетическая область реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

Остаточные напряжения достигают своего максимума в течение 15–16 часов, при этом достигается 80%-ная конверсия функциональных групп (рис. 1). В основном рост остаточных напряжений (до $\sim 90\%$) происходит в кинетической и переходной областях реакции, а в диффузионной они возрастают всего на $\sim 10\%$, что связано с замедлением скорости реакции примерно в 5 раз и увеличением времени релаксации.

Таким образом, следует отметить, что кинетика роста остаточных напряжений, начиная примерно с 30% конверсии функциональных групп, практически совпадает с изменением объемной усадки и по времени. Следовательно, основной механизм нарастания остаточных напряжений связан с усадкой и прохождением релаксационных процессов.

Заключение

Представлены системные данные по исследованию кинетики реакции полимеризации (отверждения) системы ЭД-20 + ТЭТА различными методами. Показано, что основным методом исследования кинетики реакции является конверсия функциональных групп во времени, с которым хорошо коррелирует гель-золь анализ (метод Сокслета).

Изучение реокинетики системы ЭД-20 + ТЭТА позволяет судить о начальных стадиях процесса отверждения, времени гелеобразования, стабильности вязкости во времени и комплексе технологических свойств, определяющих силоскоростные и температурные параметры процессов пропитки и переработки.

Метод диэлектрической проницаемости, несомненно, уникален по своим возможностям и позволяет измерять характеристики исходных жидких компонентов, достаточно точно определять время перехода реакции из кинетической в диффузионную область, а также оптимизировать температурно-временные параметры для полного отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА неразрушающим способом (рис. 5).

Метод определения усадки необходим для получения изделий на основе системы ЭД-20 + ТЭТА с высокой размерной точностью, он позволяет судить о кинетике усадочных процессов, уровне усадки, и неплохо коррелирует с данными по гель-золь анализу и конверсией функциональных групп.

Регулирование и снижение усадочных остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА приводит к созданию стабильных и прочных изделий. Кинетические кривые хорошо описывают процесс отверждения после точки гелеобразования и на завершающих стадиях процесса отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

Практически все приведенные в работе методы предоставляют информацию о кинетике процесса полимеризации или полную, или для определенной стадии (реокинетика, остаточные напряжения).

В связи с этим данные о кинетике процесса отверждения ЭД-20 + ТЭТА, полученные разными методами, дают более полное представление о поведении системы в процессе химической реакции, и это всегда полезно, однако следует правильно трактовать и использовать их при разработке различных технологических процессов создания материалов и изделий.

Литература

1. Старокадомский Д.Л. Длинный век эпоксидки // Наука и жизнь. 2018. №1. С. 66–71.
2. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и наноккомпозиты – Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия. 1973. С. 36–52.
4. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, №3. С. 102–107.
5. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. Т. 6, №4. С. 89–92.
6. Загордонский В.П., Аксментьева Е.И., Загорский П.М. Кинетические закономерности тепловыделения и расходования эпоксидных групп при отверждении эпоксидных композиций. // ВМС. Серия Б. 1990. N 2. С. 200–205.
7. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. // Пластические массы, 2022. №1–2. С. 16–19
8. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 34–37
9. Senturia, S.D. In-situ measurement of the properties of curing systems with microdielectrometry. / S.D. Senturia, N.F. Sheppard, H.L. Lee, D.R. Day. // The Journal of Adhesion. 1982. T. 15, N 1. P. 69–90.