

УДК 678.5

О.Ю. Полоз, О.В. Просяник, О.К. Фарат, Ю.Р. Ебіч

ОЦІНКА АКТИВНОСТІ АМІННИХ ОТВЕРДЖУВАЧІВ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

З появою на світовому ринку нових епоксидних смол і амінів, що широко застосовуються для отвердження епоксидних композицій за енергозберігаючою технологією (при «звичайній» температурі), актуальним є цілеспрямований їх вибір для забезпечення заданих технологічних і експлуатаційних властивостей. З метою прогнозованого вибору амінних отверджувачів епоксидних смол виконано їх квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним параметричним методом 3 (PM3). Застосовано величину енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) амінів та абсолютну величину енергії електронної щілини $|\Delta|$ – абсолютну різницю енергій ВЗМО амінів і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) епоксидних смол. Встановлено взаємозв'язок між абсолютною величиною енергії електронної щілини $|\Delta|$ та основними технологічними параметрами процесу отвердження епоксидної діанової смоли ЕД-20 індивідуальними амінами з коефіцієнтами парної кореляції, не меншими ніж 0,977. Запропоновано оцінку активності модифікованих поліамінів та їх сумішей при отвердженні епоксидних смол проводити за максимальною температурою екзотермічної реакції взаємодії епоксидних груп смол та амінних груп отверджувачів. Показана можливість корегування температури екзотермічної реакції отвердження епоксидних композицій і часу їх «життєздатності» шляхом введенням епоксидовмісних розбавників з різним значенням енергії НВМО.

Ключові слова: епоксидні смоли, амініні отверджувачі, епоксидовмісні розбавники, квантово-хімічні розрахунки, електронна щілина, реакція отвердження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-83-89

Вступ

Традиційними способами одержання полімерів на основі епоксидних смол є процеси поліприєднання та іонної полімеризації [1,2]. Висока хімічна активність епоксидних груп смол дозволяє використовувати в цих процесах багато органічних сполук [3], однак лише деякі із них знайшли широке застосування. В першу чергу це аліфатичні ди- та поліаміни [3], що забезпечують можливість проведення процесу за енергозберігаючою технологією – за «звичайної» температури (20 ± 1)°C.

Незважаючи на широке використання амінних отверджувачів епоксидних смол, при вивченні механізму їх дії [3] практично відсутній підхід до цілеспрямованого вибору поліамінів для забезпечення оптимального процесу отвердження смол

заданої будови. Це особливо актуально у теперішній час у зв'язку із застосуванням традиційних і появою на ринку нових поліамінних отверджувачів та епоксидних смол [4–8]. Залишається маловивченим вплив хімічної будови епоксидних смол і поліамінів на перебіг екзотермічної реакції їх взаємодії у процесі отвердження, час початку гелеутворення та, відповідно, «життєздатність» композицій і вибір основних параметрів, що визначають їх реакційну здатність в цьому процесі. Такі параметри, вочевидь, можуть бути запропоновані з урахуванням електронної будови сполук з застосуванням квантово-хімічних розрахунків і матимуть теоретичне та прикладне значення.

Метою даного дослідження було застосування квантово-хімічних розрахунків для прогнозу-

© О.Ю. Полоз, О.В. Просяник, О.К. Фарат, Ю.Р. Ебіч, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Evaluation of the activity of amine hardeners of epoxy resins

вання реакційної активності епоксидних смол і амінів в реакції отвердження та вивчення впливу таких параметрів як величина енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) амінів отверджувачів і абсолютна величина енергії електронної щілини $|\Delta|$ [9] – абсолютної різниці енергій ВЗМО амінів і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) епоксидних смол на перебіг екзотермічної реакції взаємодії епоксидних та амінів груп.

Експериментальна частина

Квантово-хімічні розрахунки епоксидних смол та амінів різної хімічної будови, що використовуються в реакціях отвердження за «звичайної» температури $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, виконано напівемпіричним параметричним методом 3 (PM3) [10] з використанням пакета програм Chem Office 9.0 Ultra, Cambridge Soft 2004. Абсолютну величину енергії електронної щілини $|\Delta|$ розраховували за формулою

$$|\Delta| = E_{\text{ВЗМО аміну}} - E_{\text{НВМО смоли}}$$

Чим менше абсолютна величина енергії електронної щілини $|\Delta|$, тобто чим ближче значення енергій ВЗМО і НВМО реагуючих компонентів, тим енергетично більш вигідна їх взаємодія.

Експериментальну перевірку виконаних квантово-хімічних розрахунків при прогнозуванні реакційної активності промислових амінів отверджувачів проводили з використанням діанової епоксидної смоли ЕД-20 ($M_n = 390$ г/моль, вміст епоксидних груп 21,8 мас. %). Індивідуальні амінів отверджувачі вводили в стехіометричній кількості, сумішеві і модифіковані поліаміни – у рекомендованій виробниками; характеристики досліджених амінів отверджувачів наведено у табл. 1, 2. Постійну кількість композиції – 50 г (епоксидна смола ЕД-20+амін) забезпечували зважуванням на аналітичних вагах. При цьому використовували циліндричні стакани із термостійкого скла ємністю 100 см³, перемішування здійснювали за температури $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом 3 хв. Виготовлені композиції використовували для дослідження екзотермічної реакції отвердження епоксидної смоли амінами з застосуванням термокомплексу з термopарою та дисплеєм, на який виводилась температура в центрі об'єму композиції. Показники температури знімали через кожні 2 хв з фіксацією максимальної температури реакції та її зниження.

При обробленні даних зміни температури екзотермічної реакції отвердження знаходили час початку гелеутворення (час «життєздатності» композицій) шляхом екстраполяції на вісь абсцис

точки кривої підйому температури композиції.

Результати та обговорення

Як свідчать дані табл. 1, значення абсолютних величин енергії електронної щілини $|\Delta|$ при можливій взаємодії епоксидних смол з промисловими амінами змінюються в досить широкому діапазоні, і це дозволяє впливати на швидкість процесу отвердження смол і технологічні характеристики композицій. Очікувалось, що найбільшу активність в реакціях з амінів отверджувачами повинна мати циклоаліфатична епоксидна смола УП-650Т, у якої реакційна здатність аліцикленових епоксидних груп в 20–30 разів вище, ніж епоксидних груп, що з'єднані з аліфатичним радикалом [11], а також аліфатичні смоли ДЕГ-1 та ХЕС-3. Однак, згідно розрахункам (табл. 1) абсолютні значення енергій електронної щілини $|\Delta|$ для цих епоксидних смол будуть найбільшими у порівнянні з іншими епоксидними смолами, що повинно відповідати меншій їх реакційній здатності при взаємодії з амінів отверджувачами. Дійсно, така закономірність меншої реакційної здатності аліфатичних епоксидних смол у порівнянні, наприклад, з діановими епоксидними смолами (ЕД-20, Епікоте 828) при їх отвердженні аліфатичними діамінами відмічена в роботі [12] при проведенні досліджень кінетичних особливостей процесу динамічними та ДСК методами.

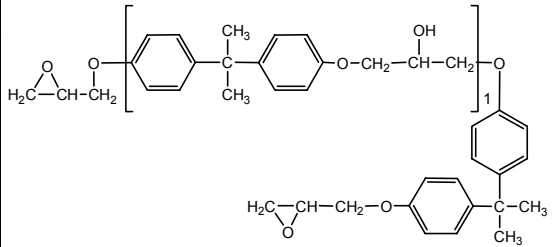
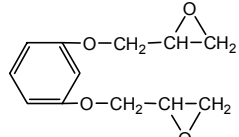
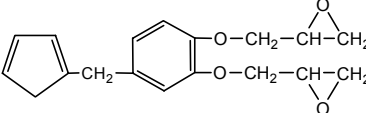
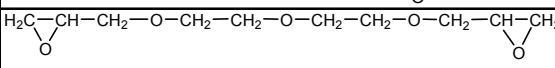
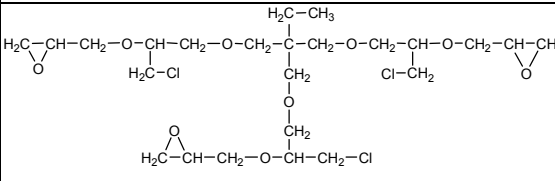
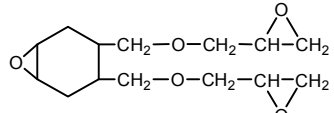
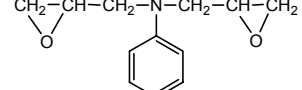
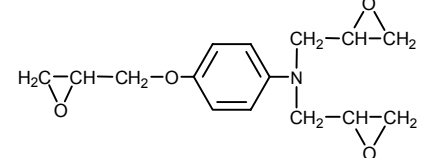
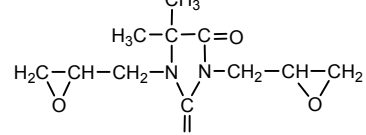
Таким чином, розрахункові квантово-хімічні характеристики епоксидних смол та амінів отверджувачів дозволяють прогнозувати їх взаємну реакційну здатність під час проведення процесу отвердження.

Відмічено взаємозв'язок з достатньо високими коефіцієнтами парної кореляції між максимальною температурою екзотермічної реакції отвердження (0,977), часом початку гелеутворення (0,989) та абсолютними величинами енергії електронної щілини $|\Delta|$ між НВМО епоксидної смоли ЕД-20 та ВЗМО амінів (рис. 1, табл. 2), а також між максимальною температурою екзотермічної реакції отвердження і часом початку гелеутворення (0,989).

Серед значної кількості амінів отверджувачів епоксидних смол використовуються і сполуки близької хімічної будови певного гомологічного ряду. Так, для з'ясування можливості прогнозування активності таких амінів отверджувачів в реакції взаємодії з епоксидною смолою ЕД-20 здійснено розрахунки абсолютної величини енергії електронної щілини $|\Delta|$ в залежності від довжини ланцюга із метиленових груп в поліметиленадіамінах лінійної структури (рис. 2). Як свідчать дані рис. 2, найменша абсолютна величина енергії електронної щілини $|\Delta|$ (і, відповідно,

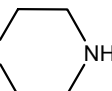
Таблиця 1

Абсолютні величини енергії електронної щільності $|\Delta|$ при взаємодії епоксидних смол з промисловими амініними отверджувачами

Марка смоли	Хімічна формула	E _{НВМО} смоли, eВ	Аміни (E _{ВЗМО} , eВ)				
			ГМДА (-9,402)	ДЕТА (-9,289)	ТЕТА (-9,305)	ТЕРА (-9,316)	АЕР (-9,083)
ЕД-20		0,164	Δ , eВ				
			9,566	9,453	9,469	9,480	9,247
УП-637		0,101	9,503	9,390	9,406	9,417	9,184
УП-63		0,153	9,555	9,442	9,458	9,469	9,236
ДЕГ-1		1,880	11,282	11,169	11,185	11,196	10,963
ХЕС-3		0,874	10,276	10,163	10,179	10,190	9,957
УП-650Т		1,957	11,359	11,246	11,262	11,273	11,040
ЕА		0,173	9,575	9,462	9,478	9,489	9,256
УП-610		0,080	9,482	9,369	9,385	9,396	9,163
УП-691		0,069	9,471	9,358	9,374	9,385	9,152

Таблиця 2

Вплив абсолютної величини енергії електронної щільності (Δ) при взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з промисловими амініними отверджувачами різної хімічної будови на процес отвердження композицій за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Амініний отверджувач	$E_{\text{ВЗМО}}$ амінів, еВ	$ \Delta $, еВ	Час гелеутворення композицій, хв	Максимальна температура екзотермічної реакції отвердження, $^\circ\text{C}$
N-аміноетилпіперазин (АЕР) (густина 985 кг/м^3 , вміст основної речовини $>98 \text{ мас.}\%$) 	-9,083	9,247	15	252
Діетилентриамін (ДЕТА) (густина 950 кг/м^3 , вміст основної речовини $99,5 \text{ мас.}\%$, аміне число 1589 мг КОН/г) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	-9,289	9,453	32	220
Триетилтетраамін (ТЕТА) (густина 980 кг/м^3 , вміст основної речовини $>95 \text{ мас.}\%$, аміне число 1440 мг КОН/г) $\text{H}_2\text{N}-\left[(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\right]_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	-9,305	9,469	34	215
Тетраетилпентаамін (ТЕРА) (густина 998 кг/м^3 , вміст основної речовини $>98 \text{ мас.}\%$) $\text{H}_2\text{N}-\left[(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\right]_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	-9,316	9,480	36	210
Гексаметилендіамін (ГМДА) (густина 840 кг/м^3 , вміст основної речовини $>98 \text{ мас.}\%$) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	-9,402	9,566	47	185

найбільша реакційна активність, яка відмічена в роботі [1]) спостерігається для метилендіаміну ($n=1$) і значно збільшується для 1,2-етилендіаміну ($n=2$). Подальше збільшення кількості метиленових груп в діамінах цього ряду майже не впливає на абсолютну величину енергії електронної щільності $|\Delta|$ і, відповідно, не буде впливати на зміну їх активності в реакції з епоксидною смолою ЕД-20. Така залежність пов'язана з тим, що в метилендіаміні відбувається часткове відштовхування між неподіленими електронними парами атомів азоту, що приводить до збільшення значення від'ємної величини енергії ВЗМО в цьому діаміні у порівнянні з іншими поліметилендіамінами.

Виконані розрахунки абсолютних величин енергії електронної щільності $|\Delta|$ при взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з поліметилендіамінами дозволяють спрогнозувати особливості зміни активності амініних отверджувачів епоксидних смол

близької хімічної будови гомологічного ряду.

Для поліамініних отверджувачів, що є сумішами поліамінів, коректно розрахувати абсолютну величину енергії електронної щільності неможливо. У той же час, такі отверджувачі, а також модифіковані поліаміни, склад яких часто не наводиться виробниками, широко використовуються для отвердження епоксидних смол при звичайній температурі (ПЕПА – Росія; Polyamin B – Швеція, Нідерланди; CeTePox 1410H – Німеччина; Ancamine 1638 – США; Epikure F-205 – Англія; УП-0633М – Україна тощо). В цьому випадку у відповідності до отриманих експериментальних даних [13] спостерігається задовільний зв'язок активності поліамініних отверджувачів з температурою екзотермічної реакції взаємодії епоксидних груп діанової смоли ЕД-20 з амініними групами поліамінів: досліджені сумішеві та модифіковані поліамініні отверджувачі за збільшенням температури екзотермічної реакції ($^\circ\text{C}$) і, відпо-

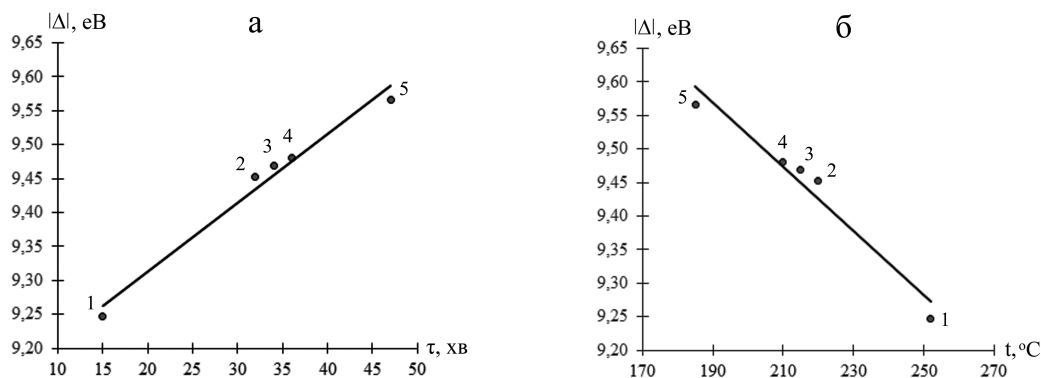


Рис. 1. Взаємозв'язок між абсолютними величинами енергії електронної щільності $|\Delta|$ при взаємодії амінів з епоксидною смолою ЕД-20 та часом гелеутворення (τ) композицій (а) і максимальною температурою (t) екзотермічної реакції отвердження (б): 1 – АЕР; 2 – ДЕТА; 3 – ТЕТА; 4 – ТЕРА; 5 – ГМДА

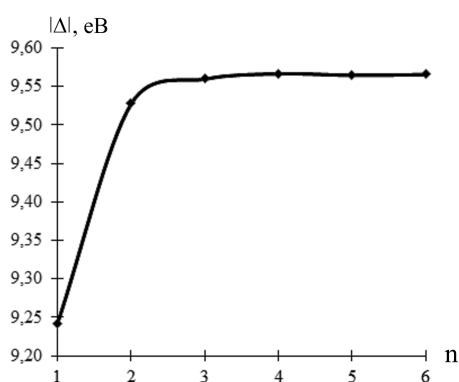


Рис. 2. Залежність абсолютної величини енергії електронної щільності $|\Delta|$ від кількості метиленових груп (n) в структурі лінійних діамінів $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ при їх взаємодії з епоксидною смолою ЕД-20

відно, їх активності розташовуються у наступний ряд: Polyamine B (98) < СеТеРох 1410Н (118), Ерісуре F205 (120), ПЕПА (124) < Ancamine 2752 (133), Ancamine 2692 (134), Ancamine 2686 (138) < Ancamine 1638 (156), УП-0633М (159).

Таким чином, в першому наближенні рекомендується активність таких поліамінних отверджувачів оцінювати за температурою екзотермічної реакції отвердження найбільш поширених при практичному застосуванні у світовій практиці діанових епоксидних смол.

Компоненти епоксидних композицій (наповнювачі, модифікатори, пластифікатори тощо) дозволяють впливати на температуру екзотермічної реакції отвердження епоксидних смол поліамінами [1]; найбільший інтерес в цьому аспекті викликають епоксидовмісні розбавники епоксидних смол, що широко застосовуються для корегування початкової в'язкості композицій та їх властивостей, епоксидні групи яких беруть

участь у взаємодії з амінними групами отверджувачів [14]. Така взаємодія епоксидовмісних розбавників на відповідній стадії отвердження буде давати свій внесок в температуру екзотермічної реакції отвердження поліамінами в залежності від їх активності: за меншої активності порівняно з активністю епоксидної матриці (наприклад, смоли ЕД-20) температура екзотермічної реакції буде зменшуватись, оскільки епоксидовмісний розбавник, що не прореагував, виконуватиме функцію тимчасового пластифікатора.

На початковій стадії отвердження у випадку застосування в композиціях однакової епоксидної матриці (смоли ЕД-20) і поліамінного отверджувача активність епоксидовмісних розбавників, характеристики яких наведено в [14], буде залежати від величини їх енергії НВМО: чим менше значення енергії НВМО епоксидовмісного розбавника (відповідно, менша абсолютна величина енергії електронної щільності $|\Delta|$), тим вища його реакційна активність. З урахуванням значень енергії НВМО найбільш поширених епоксидовмісних розбавників [14] найбільшу активність в реакції з амінними групами отверджувача матиме дигліцидиловий ефір діетиленгліколя ДЕГ-1 із значенням енергії НВМО 1,621 еВ; найменшу – тригліцидиловий ефір триметилпропану СНС-Ероху RR690 з енергією НВМО 2,021 еВ, що і спостерігається експериментально (рис. 3) при введенні в епоксидну смолу 10 мас.ч. цих епоксидовмісних розбавників з близькими значеннями епоксидного еквіваленту (130–145 г/екв) [14].

Після точки гелеутворення більш рухомі у значно в'язкій системі епоксидовмісні розбавники будуть брати більш активну участь у взаємодії з поліамінним отверджувачем при формуванні тривимірної сітки і властивостей отверджених ком-

позицій [13]. Отже, введення до складу епоксидних композицій епоксидовмісних розбавників різної активності дозволяє впливати на перебіг екзотермічної реакції отвердження і, відповідно, на важливий технологічний параметр – «життєздатність» композицій.

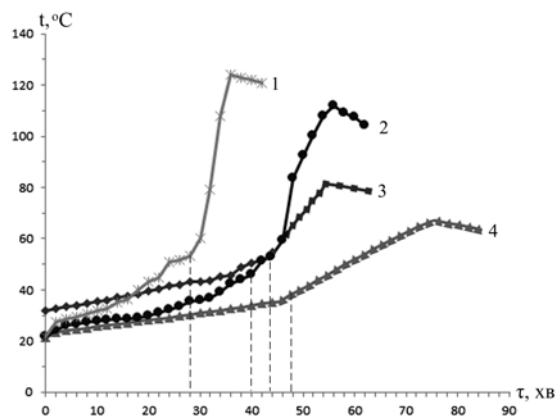


Рис. 3. Вплив епоксидовмісних розбавників на перебіг екзотермічної реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з поліетиленполіаміном ПЕПА: 1 – без розбавника; 2 – ДЕГ-1; 3 – EPODIL 750; 4 – CHS-Epoxy RR690

Висновки

Напівемпіричним параметричним методом 3 (РМЗ) виконано квантово-хімічні розрахунки епоксидних смол і амініх отверджувачів різної хімічної будови.

Для прогнозування реакційної активності амінів в реакції отвердження епоксидних смол за «звичайної» температури (20 ± 1)°C застосовано величину енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) амінів та абсолютну величину енергії електронної щільності $|\Delta|$ – абсолютну різницю енергій ВЗМО амінів і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) епоксидних смол. Встановлено взаємозв'язок між абсолютною величиною енергії електронної щільності $|\Delta|$ та основними технологічними параметрами процесу отвердження епоксидної діанової смоли ЕД-20 (коефіцієнт парної кореляції становить 0,977 для максимальної температури екзотермічної реакції отвердження та 0,989 для часу початку гелеутворення). Запропоновано оцінювання активності модифікованих поліамінів та їх сумішей при отвердженні епоксидних смол здійснювати за максимальною температурою екзотермічної реакції взаємодії епоксидних груп смол та амініх груп отверджувачів.

На прикладі епоксидної смоли ЕД-20 з'ясовано, що найбільш поширені у світовій практиці епоксидовмісні розбавники мають значно більше

значення енергії НВМО у порівнянні з діановими смолами і, відповідно, у конкуруючій реакції взаємодії з амініми отверджувачами першочерговою перевагу має епоксидна діанова смола.

Показано можливість корегування температури екзотермічної реакції отвердження епоксидних композицій і часу їх «життєздатності» введенням епоксидовмісних розбавників з різним значенням енергії НВМО.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lee H.L., Neville K. Handbook of epoxy resins. – McGraw-Hill Book Co., 1967. – 960 p.
2. Pascault J.R., Williams J.J. Epoxy polymers: new materials and innovations. – WileyYCH, 2010. – 367 p.
3. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд, 1995. – 370 с.
4. Weisbrodt M., Kowalczyk A., Kowalczyk K. Structural adhesives tapes based on a solid epoxy resin and multifunctional acrylic telomers // *Polymers*. – 2021. – Vol.13. – Art. No. 3561.
5. The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal oxides / Sackl G., Duchoslav J., Pugstaller R., Marchfelder C., Haselgrubler K., Aufray M., et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 2226.
6. Capricho J.C., Fox B., Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins // *Polym. Rev.* – 2020. – Vol.60. – No. 1. – P.1-41.
7. Adenine as epoxy resin hardener for sustainable composites production with recycled carbon fibers and cellulosic fibers / Merighi S., Mazzocchetti L., Benelli T., Giorgini L. // *Polymers*. – 2020. – Vol.12. – Art. No. 3054.
8. The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste / Sterligov G.K., Rzhavskiy S.A., Isaeva D.K., Belov N.M., Rasskazova M.A., Drokin E.A., et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 4456.
9. Study on curing kinetics and the mechanism of ultrasonic curing of an epoxy adhesive / Liu Z., Wang H., Chen Y., Kang G., Hua L., Feng J. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 512.
10. Clark T.A. Handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations. – New York: John Wiley & Sons, 1985. – 352 p.
11. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н. – Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского ун-та, 2003. – 516 с.
12. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения // *Пласт. массы*. – 2013. – № 4. – С.16-20.

13. Сравнительная оценка полиаминных отвердителей эпоксидных композиций / Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Долинская Р.М. и др. // *Полим. матер. и технол.* – 2016. – Т.2. – № 2. – С.30-35.

14. Оценка эффективности эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов для эпоксидных композиций / Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. // *Полим. матер. и технол.* – 2021. – Т.7. – № 1. – С.33-40.

Надійшла до редакції 02.01.2024

EVALUATION OF THE ACTIVITY OF AMINE HARDENERS OF EPOXY RESINS

O.Yu. Poloz *, *O.V. Prosyaniuk*, *O.K. Farat*, *Yu.R. Ebich*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: ua.apolo@gmail.com

With the appearance of new epoxy resins and amines, which are widely used for hardening epoxy compositions using energy-saving technology (at «ordinary» temperatures), on the world market, the targeted selection of these materials to provide the desired technological and operational properties becomes relevant. In order to predictively choose amine hardeners for epoxy resins, their quantum-chemical calculations were performed using the semi-empirical parameterized 3 (PM3) method. The energy value of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of amines and the absolute value of the energy gap $|\Delta|$ (the absolute difference in energies between the HOMO of amines and the lower vacant molecular orbital (LUMO) of epoxy resins) were used. The relationships between the absolute value of the energy gap $|\Delta|$ and the main technological parameters of the curing process of dian epoxy resin ED-20 with individual amines were established with pairwise correlation coefficients of not less than 0.977. The evaluation of the activity of modified polyamines and their mixtures in hardening epoxy resins is proposed to be carried out based on the maximum temperature of the exothermic reaction of interaction between the epoxy groups of resins and the amine groups of hardeners. The possibility of adjusting the temperature of the exothermic hardening reaction of epoxy compositions and their «viability» time by introducing epoxy-containing diluents with different values of the LUMO energy was shown.

Keywords: epoxy resins; amine hardeners; epoxy-containing diluents; quantum-chemical calculations; electron gap; curing reaction.

REFERENCES

1. Lee HL, Neville K. *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill Book Co.; 1967. 960 p.
2. Pascault JR, Williams JJ. *Epoxy polymers: new materials and innovations*. WileyYCH; 2010. 367 p.
3. Moshinsky LYa. *Epoksidnye smoly i otverditeli* [Epoxy resins and hardeners]. Tel Aviv: Arcadia Press Ltd.; 1995. 370 p. (in Russian).
4. Weisbrodt M, Kowalczyk A, Kowalczyk K. Structural adhesives tapes based on a solid epoxy resin and multifunctional acrylic telomers. *Polymers*. 2021; 13: 3561. doi: 10.3390/polym13203561.
5. Sackl G, Duchoslav J, Pugstaller R, Marchfelder C, Haselgrubler K, Aufray M, et al. The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal oxides. *Polymers*. 2022; 14: 2226. doi: 10.3390/polym14112226.
6. Capricho JC, Fox B, Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins. *Polym Rev*. 2020; 60(1): 1-41. doi: 10.1080/15583724.2019.1650063.
7. Merighi S, Mazzocchetti L, Benelli T, Giorgini L. Adenine as epoxy resin hardener for sustainable composites production with recycled carbon fibers and cellulosic fibers. *Polymers*. 2020; 12: 3054. doi: 10.3390/polym12123054.
8. Sterligov GK, Rzhavskiy SA, Isaeva DK, Belov NM, Rasskazova MA, Drokin EA, et al. The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste. *Polymers*. 2022; 14: 4456. doi: 10.3390/polym14204456.
9. Liu Z, Wang H, Chen Y, Kang G, Hua L, Feng J. Study on curing kinetics and the mechanism of ultrasonic curing of an epoxy adhesive. *Polymers*. 2022; 14: 512. doi: 10.3390/polym14030512.
10. Clark TA. *Handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations*. New York: John Wiley & Sons; 1985. 352 p.
11. Kasyan LI, Kasyan AO, Okovity SI, Gibberish IN. *Alitsiklicheskie epoksidnye soyedineniya. Reaktsionnaya sposobnost'* [Alicyclic epoxy compounds: reactivity]. Dnepropetrovsk: Dnepropetrovsk University Publishing House; 2003. 516 p. (in Russian).
12. Zhavoronok ES, Chalykh AE, Kolesnikova EF. Vliyaniye prirody i funktsional'nosti epoksidnykh oligomerov na reokinetiku ikh otverzheniya [Influence of the nature and functionality of epoxy oligomers on the rheokinetics of their curing]. *Plasticheskie Massy*. 2013; 4: 16-20. (in Russian).
13. Poloz AYu, Ebich YuR, Dolinskaya RM, Mozgalev VV, Prokopchuk NR. Sravnitel'naya otsenka poliaminnykh otverditelei epoksidnykh kompozitsii [Polyamine hardeners of epoxy compositions comparative evaluation]. *Polimernye Materialy i Tekhnologii*. 2016; 2(2): 30-35. (in Russian).
14. Poloz AYu, Ebich YuR, Dolinskaya RM, Prokopchuk NR. Otsenka effektivnosti epoksidsoedrzhashchikh razbavitelei-modifikatorov dlya epoksidnykh kompozitsii [Evaluation of the efficiency of epoxy-containing diluents-modifiers of epoxy compositions]. *Polimernye Materialy i Tekhnologii*. 2021; 7(1): 33-40. (in Russian).