

# ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ПЛАСТИФИКАЦИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И СЕРОЙ

А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский

*Рассмотрена пластификация и отверждение полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты. В качестве пластификатора выбран диметилформамид. Изучены условия отверждения полиэфиров и полиметиленэфиров эпоксидной смолой и серной системой.*

Полимеры на основе борной кислоты и фенолов обладают рядом ценных свойств: хорошей адгезией к стеклу, металлам, дереву и другим материалам. Они сохраняют высокие прочностные характеристики при повышенных (более 200 С) температурах и используются в качестве самостоятельных термостойких связующих, применяются как компоненты композиционных материалов, в качестве добавок, с целью придания материалам повышенных термических и физико-механических характеристик [1].

Ранее был проведен синтез полиэфиров и полиметиленэфиров фенола, резорцина, бисфенола А и борной кислоты, изучена структура этих полиэфиров, исследована характеристическая вязкость их растворов в ацетоне [2]. Структура изучаемых полимеров, их названия и характеристическая вязкость представлены в таблице 1.

Полиэфиры получали полиэтерификацией борной кислоты фенолами в *o*-ксилоле при азеотропной отгонке воды. Растворитель отгоняли и досушивали полимеры в вакууме.

Полиметиленэфиры синтезировали поликонденсацией полиэфиров с триоксаном в ксилоле (за исключением полимера №1, таблица 1) в токе сухого азота с использованием эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора.

Полиметилен-*п*-трифениловый эфир борной кислоты (полимер №1, таблица 1) синтезировали реакцией трифенилбората с триоксаном. Трифенилборат получали этерификацией борной кислоты фенолом в *o*-ксилоле при азеотропной отгонке воды с последующей удалением растворителя и непрореагировавшего фенола в вакууме.

Полученный полиметилен-*п*-трифениловый эфир борной кислоты был проанализирован методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>11</sup>В-спектроскопии и элементного анализа. Структура полимера как продукта *п*-замещения следует из спектра ЯМР <sup>1</sup>Н.

При реакции борной кислоты и резорцина в ксилоле наблюдается образование по-

лимеров. При этом образование полидиэфира (полимер №2, таблица 1) протекает намного легче, чем политриэфира. Реакцию этих полимеров с триоксаном провести не удалось.

Для получения полиэфиров, содержащих в своем составе резорцин и способных реагировать с триоксаном, была проведена совместная поликонденсация борной кислоты, резорцина и фенола (полимер №3, таблица 1). Структура полимера проанализирована методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии и элементного анализа. Введение фенола в боковую цепь полидиэфира резорцина и борной кислоты позволяет провести реакцию полимера с триоксаном в ксилоле и получить соответствующий полиметилентриэфир (полимер №4, таблица 1). При использовании фенола предполагалось, что реакция замещения будет происходить по фенольному заместителю, однако анализ спектра ЯМР <sup>1</sup>Н показал, что реакция замещения происходит не по фенольному, а по резорциновому кольцу.

Аналогично полимерам, содержащим резорцин, были синтезированы полидиэфир (полимер №5, таблица 1) и политриэфир (полимер №6, таблица 1) бисфенола А и борной кислоты. Также получен политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №7, таблица 1). Структура полимеров проанализирована методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С и <sup>11</sup>В-спектроскопии и элементного анализа.

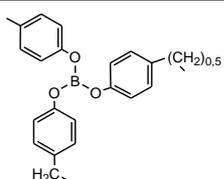
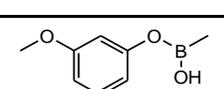
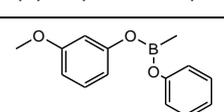
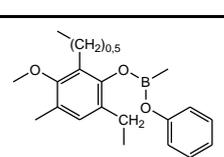
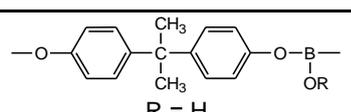
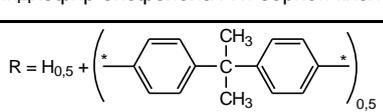
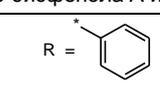
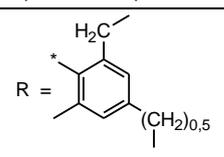
Полимеры №5 и №6 реагируют с триоксаном с образованием полиметиленэфиров, не растворяющихся как в полярных, так и в неполярных растворителях. Данное обстоятельство, вероятно, связано с образованием трехмерных сшитых структур.

Полимер №7 реагирует с триоксаном с образованием полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №8, таблица 1). Структура полимера следует из ИК-спектра и данных элементного анализа.

ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ –  
ПЛАСТИФИКАЦИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И СЕРЫ

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований

№	Химическая формула и название соединения	[η], дл/г	Максимальное содержание гель-фракции, %	
			при отверждении эпоксидной смолой	при отверждении серой
1	2	3	4	5
1	 <p>Полиметилен-<i>p</i>-трифениловый эфир борной кислоты</p>	0,06	55	98
2	 <p>Полидиэфир резорцина и борной кислоты</p>	0,06	70	71
3	 <p>Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты</p>	0,04	82	65
4	 <p>Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты</p>	0,20	61	96
5	 <p>R = H Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты</p>	0,03	67	
6	 <p>R = H<sub>0,5</sub> + ( ... )<sub>0,5</sub> Политриэфир бисфенола А и борной кислоты</p>	0,05	73	–
7	 <p>R = ... Политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты</p>	0,05	40	–
8	 <p>R = ... Полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты</p>	0,13	85	80

Примечание: \* – места присоединения к молекуле борной кислоты.

Создание материалов на основе новых полимеров, как правило, начинается с пластификации этих полимеров. Пластификатор необходим для снижения температуры стеклования, температуры размягчения и плавления полимера, а также изменения некоторых других его свойств с целью облегчения его переработки [3]. Поэтому выбор пластификатора для полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты является актуальной задачей.

Важной характеристикой пластификатора, при помощи которой может быть осуществлен его выбор, является совместимость с полимером.

Существует ряд методов для оценки совместимости пластификаторов с полимерами [3]. Довольно простым и обладающим достаточной точностью является метод изучения изменения удельной вязкости растворов в зависимости от концентрации полимера [4].

Согласно данному методу производится определение удельной вязкости ( $\eta_{уд}$ , дл/г) в подобранных растворах различной концентрации ( $C$ , г/дл). При этом молекулы пластификаторов будут взаимодействовать с полимером, и те изменения, которые появятся на кривой  $\eta_{уд}/C = f(C)$ , будут зависеть от силы взаимодействия между пластификатором и полимером, т.е. от их совместимости. Из полученных графиков определяются величины характеристической вязкости ( $[\eta]$ , дл/г) и тангенсы углов наклона прямых ( $tg\alpha$ ). Чем больше вязкость раствора и чем выше значение тангенса угла наклона, тем больше совместимость.

Определение совместимости по указанному методу осуществляли с использованием растворов полметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты различных концентраций в подобранных растворителях. Другие полимеры также растворяются в выбранных растворителях.

Для определения совместимости устанавливали удельную вязкость растворов полимера №1. Из полученных графиков зависимости  $\eta_{уд}/C = f(C)$  определяли величины характеристической вязкости и значения  $tg\alpha$ . Полученные данные приведены в таблице 2.

Установленные характеристики совместимости согласуются между собой: растворы хорошо совместимых пластификаторов обладают большей характеристической вязкостью и большим значением  $tg\alpha$ .

Таблица 2

Характеристики совместимости полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты, установленная изменением удельной вязкости растворов

Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$tg\alpha \cdot 10^3$
Диметилформамид	0,08	2,5
1,4-Диоксан	0,07	1,9
Тetraгидрофуран	0,07	1,6
Метилэтилкетон	0,07	1,5
Этилацетат	0,06	1,4
Ацетон	0,06	1,3
Этанол	0,05	0,8
Метанол	0,05	0,7

Полученные данные показывают, что лучшую совместимость с полиметилена-*л*-трифениловым эфиром борной кислоты имеет диметилформамид (ДФА). Поэтому данный растворитель в дальнейшем применяли для пластификации полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с целью последующего отверждения.

Следующим этапом исследования явилось отверждение полимеров эпоксидной смолой. Способы отверждения полиметиленаэфиров борной кислоты с использованием в качестве отвердителя эпоксидной смолы известны [5]. При этом отмечается, что введение подобных полимеров в эпоксидные композиции позволяет увеличить их прочность и повысить термостойкость [6]. Поэтому, изучение отверждения эпоксидной смолой полимеров, приведенных в таблице 1, представляет практический интерес.

С целью исследования отверждения полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты эпоксидной смолой смеси данных полимеров и смолы ЭД-20 в различных соотношениях отверждали при температуре 150 °С в течение заданных промежутков времени.

Полимерные продукты отверждения изучали золь-гель методом. В качестве растворителя использовали ацетон.

Результаты исследования отверждения смесей полидиэфира резорцина и борной кислоты (полимер №2, таблица 1) и политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер №3, таблица 1) с эпоксидной смолой представлены на рисунке 1 [7].

ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ПЛАСТИФИКАЦИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И СЕРОЙ

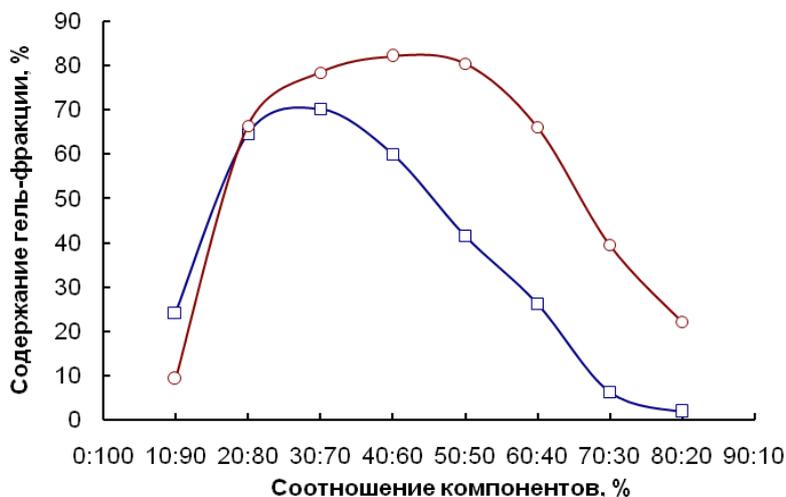


Рисунок 1. Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер:смола при температуре отверждения 150 °С в течение 1 ч:

□ – полимер №2 + ЭД-20; ○ – полимер №3 + ЭД-20

Отверждение исследованных смесей имеет ряд особенностей. При использовании как полимера №2, так и полимера №3, содержание гель-фракции в отвержденных смесях полимер:смола 20:80 (%) практически одинаково. Отвержденные смеси, содержащие от 50 до 70 % полимера №3, имеют содержание гель-фракции на 33...40 % выше, чем соответствующие смеси полимера №2.

Максимальное содержание гель-фракции достигается при времени отверждения, не превышающем одного часа.

Кривая, отображающая содержание гель-фракции в отвержденных смесях полимера №2 с ЭД-20 (рисунок 1), имеет достаточно выраженный максимум составляющий 70 % (таблица 1), который достигается при соотношении полимер:смола 30:70 (%).

Содержание гель-фракции в отвержденных смесях полимера №3 с ЭД-20 при соотношениях полимер:смола 30:70, 40:60 и 50:50 (%) отличается не более чем на 4 %. Максимальное содержание гель-фракции составляет 82 % (таблица 1) и достигается при соотношении полимер:смола 40:60 (%).

Результаты исследования отверждения полидиэфира бисфенола А и борной кислоты (полимер №5, таблица 1), политриэфира бисфенола А и борной кислоты (полимер №6, таблица 1) и политриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №7, таблица 1) эпоксидной смолой представлены на рисунке 2 [8].

Кривые, отображающие содержание гель-фракции в отвержденных смесях поли-

мера №5 с ЭД-20 и полимера №6 с ЭД-20, имеют схожий характер. Отвержденные смеси, содержащие от 50 до 80 % полимера №6, имеют содержание гель-фракции на 5...7 % выше, чем соответствующие смеси полимера №5. При содержании в смесях как полимера №5, так и полимера №6 от 60 до 80 % быстрого отверждения после 1 ч не происходит, что подтверждается совпадением кривых при времени отверждения 1 ч и 3 ч (рисунок 2). Содержание гель фракции при данных условиях не превышает 50 %.

Кривые, отображающие содержание гель-фракции в смесях имеющих в составе от 20 до 40 % полимера №5 или №6, отверждавшихся 1 ч, практически совпадают, в отличие от кривых, отображающих содержание гель-фракции в смесях с такими же содержаниями полимеров, но отверждавшихся 3 ч. Отверждение смеси полимер:смола 40:60 (%) в случае использования полимера №5, протекает несколько быстрее, чем при отверждении такой же смеси содержащей полимер №6.

Как в случае использования полимера №5, так и полимера №6, максимальное содержание гель-фракции достигается при времени отверждения 3 ч и соотношении полимер:смола 40:60 (%). Для полимера №5 это значение составляет 67 %, для полимера №6 – 73 % (таблица 1).

Взаимодействие политриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №7) с эпоксидной смолой отлично от полимеров №5 и №6 (рисунок 2).

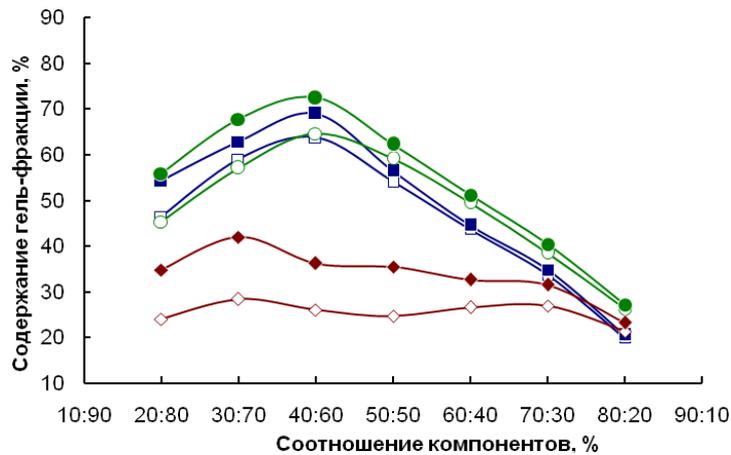


Рисунок 2. Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер:смола при температуре отверждения 150 °С:

- – полимер №5 + ЭД-20, 1 ч; ■ – полимер №5 + ЭД-20, 3 ч;  
 ○ – полимер №6 + ЭД-20, 1 ч; ● – полимер №6 + ЭД-20, 3 ч;  
 ◇ – полимер №7 + ЭД-20, 1 ч; ◆ – полимер №7 + ЭД-20, 3 ч

Процесс отверждения полимера №7 идет значительно медленнее, а максимальное содержание гель-фракции при времени отверждения 3 ч составляет 40 % для смеси полимер:смола 30:70 (%), что значительно меньше, чем у других полимеров. Повышение температуры до 180 °С приводит лишь к возрастанию скорости отверждения, а увеличение времени отверждения значительного изменения содержания гель-фракции не вызывает.

Результаты исследования отверждения полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты (полимер №1, таблица 1), полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер №4, таблица 1) и полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №8, таблица 1) эпоксидной смолой представлены на рисунке 3.

Приготовленные как с использованием полимера №1, так и полимера №4, смеси полимер:смола 60:40, 70:30, 80:20 (%) после отверждения содержат примерно одинаковые количества гель-фракции (рисунок 3). Однако, в случае отверждения смесей с содержанием полимеров менее 50 %, смесь с полимером №4 имеет большее содержание гель-фракции, чем с полимером №1.

Отвержденные смеси, содержащие полимер №8, показывают большее содержание гель-фракции, чем смеси полимеров №1 и №4 с эпоксидной смолой (рисунок 3). Кроме того, смеси полимера №8 показывает большее содержание гель-фракции, по сравнению со смесями остальных полимеров. При этом

оптимальное соотношение смеси полимер:смола ярко выражено и составляет, как и в случае использования полимеров №1 и 4, 50:50 (%). Максимальное содержание гель-фракции для смеси с полимером №1 составляет 55 %, для смеси с полимером №4 – 61 %, для смеси с полимером №8 – 85 % (таблица 1).

Интересно отметить, что, судя по содержанию гель-фракции в отвержденных образцах, полимер №7, содержащий фенильный радикал, обладает более низкой способностью отверждаться эпоксидной смолой по сравнению с подобными ему полимерами №5 и №6, в то время как, полимер №3, также содержащий фенильный радикал, показывает большую способность к отверждению ЭД-20 по сравнению с подобным ему полимером №2.

Кроме того, полимер №4, являющийся продуктом поликонденсации полимера №3 с триоксаном, обладает более низкой способностью отверждаться смолой ЭД-20 по сравнению с полимерами №2 и №3. При этом полимер №8, являющийся продуктом поликонденсации полимера №7 с триоксаном, показывает большую способность к отверждению эпоксидной смолой по сравнению с полимерами №5, №6 и №7.

Вероятно, данное обстоятельство вызвано различиями химической структуры основной цепи этих полимеров: полимеры №2 и №3 в основной цепи содержат резорцин, а полимеры №5, №6, №7 – бисфенол А (таблица 1).

## ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ПЛАСТИФИКАЦИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И СЕРОЙ

По содержанию гель-фракции в отвержденных смесях со смолой, полимеры можно

расположить в следующий ряд:  
№7 < №1 < №4 < №5 < №6 ≈ №2 < №3 ≈ №8.

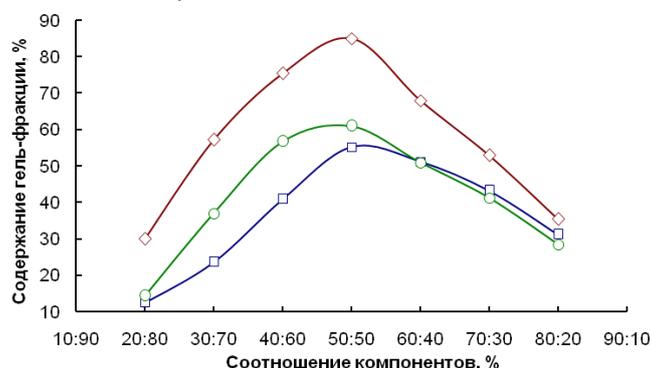


Рисунок 3. Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер:смола при температуре отверждения 150 °С в течение 1 ч:  
□ – полимер №1 + ЭД-20; ○ – полимер №4 + ЭД-20; ◇ – полимер №8 + ЭД-20

Предложенные условия времени и температуры отверждения полимеров являются наилучшими, при отверждении эпоксидной смолой исследуемых полиэфиров и полиметилэфиров содержание гель-фракции достигает достаточно высоких значений. Однако использование данных полимеров в эпоксидных композициях без введения дополнительных отвердителей, судя по содержанию гель-фракции, не целесообразно. Для повышения физико-механических характеристик на основе эпоксидных смол возможно использование исследуемых полимеров в качестве добавок. В настоящее время ведутся работы по созданию композиций на основе эпоксидных смол с использованием данных полимеров.

Кроме отверждения эпоксидной смолой, возможно взаимодействие полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты с серой. Известно что, взаимодействие фенолов и серы происходит относительно легко с образованием смол, а полученные соединения, образующиеся в результате такого взаимодействия, могут быть подвергнуты конденсации с формальдегидом. Сходные продукты образуются, если сначала фенолы конденсировать с формальдегидом, а затем провести реакцию с серой [9]. Поэтому, так как фенолы и фенолы, конденсированные формальдегидом, вступают во взаимодействие с серой, возможно, что полиэферы и полиметилэферы фенолов и борной кислоты, также могут взаимодействовать с серой, вероятно с образованием отвержденных продуктов.

Существует большое количество материалов получаемых в результате взаимодействия полимеров с серой. Например, вулка-

низацией наполненных каучуков серной системой получают фрикционные накладки и другие изделия. Для повышения эксплуатационных характеристик таких материалов (термостойкости; прочности и упругости; стойкости к износу и истираемости), используют модифицирующие добавки, в качестве которых выступают различные неорганические присадки. Однако их введение приводит к образованию отложений и формированию неомогенной массы. Решением, исключающим эти недостатки, явился синтез смол, в которых эти элементы связаны, например, с формальдегидом через фенольный радикал.

Таким образом, представляет интерес изучение отверждения полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты серой, с целью использования их как самостоятельных термостойких связующих, так и в качестве добавок.

Для отверждения полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты серой использовалась рецептура, аналогичная серной системе вулканизации, применяемой при производстве композиционных материалов на основе каучуков, на 100 % полимера:

- сера 17,8...18,6 %;
- оксид цинка (ZnO) 7,5...8,1 %;
- тиурам 2,4...2,8 %;
- каптакс 1,4...1,8 %.

Полимеры предварительно пластифицировали диметилформамидом (ДМФА) и отверждали при температуре 180...200 °С. Время отверждения варьировалось от 0,5 до 8 ч. Отверждение изучали золь-гель методом. В качестве растворителя использовали ацетон.

Результаты исследования отверждения полидиэфира резорцина и борной кислоты

(полимер №2, таблица 1) и политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер №3, таблица 1) серой представлены на рисунке 4 [7].

Содержание гель-фракции, как для полимера №2, так и для полимера №3 наибольшее при температуре отверждения 190 °С. При более высокой температуре существенного повышения содержания гель-фракции не наблюдается.

Как видно из рисунка 4, содержание гель-фракции постепенно возрастает с увеличением времени отверждения от 0,5 до 2,5 ч, при этом отвержденный полимер №2, содержит больше гель-фракции на 16...18 %, чем полимер №3.

Максимальное значение содержания гель-фракции для полимера №2 составляет

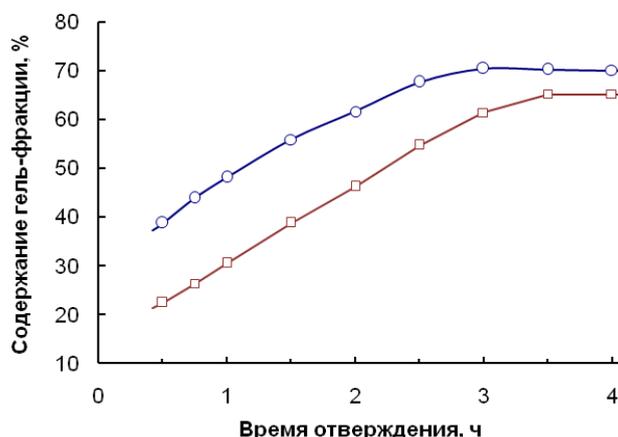


Рисунок 4. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения серной системой при температуре 190 °С:  
○ – полимер №2; □ – полимер №3

Данное обстоятельство может быть связано со стереозатруднениями, возникающими благодаря наличию бисфенола А в основной цепи данных полиэфиров.

Интересно отметить, что полимер №8, являющийся продуктом поликонденсации полимера №7 с триоксаном, достаточно хорошо отверждается серой, подобно другим полиметиленаэфиром.

Результаты исследований отверждения полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты (полимер №1, таблица 1), полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер №4, таблица 1) и полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №8, таблица 1) серой представлены на рисунке 5.

71 % при времени отверждения 3 ч, для полимера №3 – 65 % при времени отверждения 3,5 ч. При дальнейшем увеличении времени отверждения наблюдается небольшое снижение содержания гель-фракции, которое может являться следствием термической деградации.

Отверждение полидиэфира бисфенола А и борной кислоты (полимер №5, таблица 1), политриэфира бисфенола А и борной кислоты (полимер №6, таблица 1) и политриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №7, таблица 1) серой при выбранных условиях не позволило достичь сколь угодно значимого содержания гель-фракции.

Содержание гель-фракции, для полимеров №1, №4 и №8, также как и при отверждении полимеров №2 и №3, наибольшее при температуре 190 °С.

Полимер №1 отверждается наиболее быстро и глубоко, по сравнению с другими полимерами (рисунок 5). При отверждении в течение 1,5 ч содержание гель-фракции составляет 78 %. Полимеры №4 и №8 отверждаются медленнее и с меньшим содержанием гель-фракции.

Основная реакция полимеров с серой проходит за 3 часа. За это время полимер №1 отверждается на 98 %, полимер №4 – на 93 %, а полимер №8 – на 69 %.

ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ПЛАСТИФИКАЦИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И СЕРОЙ

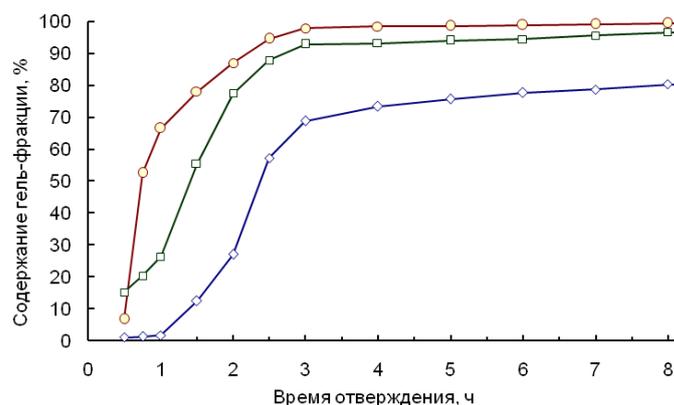


Рисунок 5. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения серной системой при температуре 190 °С:  
○ – полимер №1; □ – полимер №4; ◇ – полимер №8

С увеличением времени отверждения содержание гель-фракции полимера №1 не возрастает и не уменьшается, а полимеры №4 и №8 продолжают достаточно медленно отверждаться (рисунок 5). При отверждении 8 ч содержание гель-фракции полимера №4 составляет 96 %, полимера №8 – 80 %.

По содержанию гель-фракции в ходе отверждения серой, исследуемые полимеры можно расположить в следующий ряд:

№3 < №2 < №8 < №4 ≈ №1.

Предложенные условия времени и температуры отверждения полимеров являются наилучшими, при отверждении полиэфиров и полиметиленаэфиров содержание гель-фракции достигает достаточно высоких значений (за исключением полиэфиров, содержащих бисфенол А в основной цепи).

Благодаря этому полимеры могут применяться в композиционных материалах, отверждающихся серной системой, как в качестве полимерной матрицы, так и в качестве добавки, например, в композициях на основе каучуков, причем без существенного изменения режимов отверждения и без введения дополнительных отверждающих (вулканизирующих) агентов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Коршак В.В. Борорганические полимеры / В.В. Коршак, В.А. Замятина, Н.И. Бекасова. – М.: Наука, 1975, 255 с., ил.
2. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.

3. Барштейн Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
4. Лельчук Ш.Л. Совместимость, летучесть пластификаторов и общие выводы / Ш.Л. Лельчук, В.И. Седлис – ЖПХ, 1958. – т. 31. – С. 887–891.
5. DE-OS 2 214 821. Verfahren zum Härten von borhaltigen Phenolharzen: Dynamit Nobel AG / Jünger H., Weissenfels F. – 1973.
6. Ленский М.А. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева, А.В. Ишков // Вестник Томского Государственного университета: Бюллетень оперативной научной информации «Композиционные материалы специального назначения». – 2006. – № 65. – С. 66 – 70.
7. Андрошук А.А. Отверждение полиэфиров борной кислоты, содержащих резорцин в основной цепи, серой или эпоксидной смолой / А.А. Андрошук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2008. – С. 176 – 179.
8. Андрошук А.А. Модификация поликонденсационных эфиров бисфенола А, фенола и борной кислоты эпоксидной смолой / А.А. Андрошук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Полимерные композиционные материалы и покрытия: Материалы III Международной научно-технической конференции. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2008. – С. 16 – 19.
9. Кноп А. Фенольные смолы и материалы на их основе / Кноп А., Шейб В. – М.: Химия, 1983, 280 с., ил.