

June 2020

THE RESEARCH OF CONDITIONS FOR THE FORMATION OF PHENOL FORMALDEHYDE RESINS MODIFIED WITH HYDROXYL CONTAINING POLYETHER POLYOL

MAGRUPOV Farkhad

Tashkent Chemical-Technological Institute, fahad1944@mail.ru

UMAROV Sherali

Tashkent Chemical-Technological Institute, sheraliumarov@yahoo.com

TOHIROV Murodjon

Tashkent Chemical-Technological Institute, murodjon.toxirov93@mail.ru

RADJABOVA Zukhra

Tashkent Chemical-Technological Institute, radjabova1979@bk.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Farkhad, MAGRUPOV; Sherali, UMAROV; Murodjon, TOHIROV; and Zukhra, RADJABOVA (2020) "THE RESEARCH OF CONDITIONS FOR THE FORMATION OF PHENOL FORMALDEHYDE RESINS MODIFIED WITH HYDROXYL CONTAINING POLYETHER POLYOL," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2020 : No. 2 , Article 11.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2020/iss2/11>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

THE RESEARCH OF CONDITIONS FOR THE FORMATION OF PHENOL FORMALDEHYDE RESINS MODIFIED WITH HYDROXYL CONTAINING POLYETHER POLYOL

Farkhad MAGRUPOV (fahad1944@mail.ru), Sherali UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com),
 Murodjon TOHIROV (murodjon.toxirov93@mail.ru), Zukhra RADJABOVA (radjabova1979@bk.ru)
 Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

The aim of the study was to study the conditions of copolycondensation of phenol alcohol with hydroxyl-containing polyether polyol in the presence of maleic anhydride chain extender in order to obtain modified thermoset phenolic-formaldehyde oligomers. Investigation of the dependence of the content of free phenol, formaldehyde and methylol groups on time during the synthesis of the modified phenol-formaldehyde resin with the ratios hydroxyl-containing polyether polyol:phenol alcohol 1:60 mol/mol and 1:100 mol/mol. It was revealed that maleic anhydride, present in the reaction medium as a copolycondensation catalyst, also participates in copolycondensation reactions as a chain extender. Moreover, as the molar fraction of phenol alcohol increases in the synthesis, an increase in the amount of maleic anhydride involved as a chain extender and an increase in the molecular weight of the resulting modified phenol-formaldehyde oligomer are observed.

Keywords: phenol, formaldehyde, phenol alcohol, hydroxyl storage polyesterpolyol, modified phenol formaldehyde resin

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Фарход МАГРУПОВ (fahad1944@mail.ru), Шерали УМАРОВ (sheraliumarov@yahoo.com),
 Муроджон ТОХИРОВ (murodjon.toxirov93@mail.ru), Зухра РАДЖАБОВА (radjabova1979@bk.ru)
 Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Целью исследования являлось изучение условий сополиконденсации фенолоспирта с гидроксилсодержащим полиэфирполиолом в присутствии удлинителя цепей малеинового ангидрида для получения модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров терморективного характера. Исследованы зависимости содержания свободных фенола, формальдегида и метилольных групп от времени в процессе синтеза модифицированного феноло-формальдегидного олигомера при соотношениях гидроксилсодержащий полиэфирполиол:фенолоспирт 1:60 моль/моль и 1:100 моль/моль. Выявлено, что малеиновый ангидрид, присутствующий в реакционной среде как катализатор сополиконденсации, участвует в реакциях сополиконденсации как удлинитель цепи. Причем по мере увеличения молярной доли фенолоспирта при синтезе наблюдается увеличение участвующего как удлинитель цепи количества малеинового ангидрида и повышение молекулярной массы образующегося модифицированного феноло-формальдегидного олигомера.

Ключевые слова: фенол, формальдегид, фенолоспирт, гидроксилсодержащий полиэфирполиол, модифицированный феноло-формальдегидный олигомер

GIDROKSIL SAQLOVCHI POLIEFIRPOLIOL BILAN MODIFITSIRLANGAN FENOL FORMALDEGID OLIGOMERLARINI HOSIL BO'LISH SHAROITLARINI O'RGANISH

Farxod MAGRUPOV (fahad1944@mail.ru) Sherali UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com),
 Murodjon TOHIROV (murodjon.toxirov93@mail.ru), Zuxra RADJABOVA (radjabova1979@bk.ru)
 Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi fenolospirt bilan gidroksilsaqlovchi poliefirpolioldan zanjir uzaytirgichi malein angidridi ishtirokida termoreaktiv xarakterga ega bo'lgan modifitsirlangan fenol-formaldegid oligomerlarini olish sharoitlarini o'rganishdir. Tadqiqotda gidroksilsaqlovchi poliefirpolioli:fenolospirt nisbatlari 1:60 mol/mol va 1:100 mol/mol nisbatlarda sintez qilingan modifitsirlangan fenol-formaldegid oligomerlarini olish jarayonida erkin fenol, formaldegid va metilol guruhlarni vaqtga bog'liq ravishda o'zgarishi tadqiq qilingdi. Malein angidridning reaksiyon muhitida faqat katalizator sifatida qatnashmasdan, sopolikondensatsiya reaksiyasida zanjirni uzatishda qatnashishi aniqlandi. Sintez jarayonida fenolospirtning mol miqdorining mol miqdorining malein angidridini sarf miqdorini va hosil bo'lgan modifitsirlangan fenol-formaldegid oligomerlari molekulyar massasini ortishiga olib kelishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: fenol, formaldegid, fenolospirt, gidroksilsaqlovchi poliefirpolioli, modifitsirlangan fenol-formaldegid oligomeri

Введение

Широкое использование феноло-формальдегидных олигомеров – вот уже более 100 лет объясняется их комплексно-технически важными свойствами [1]. Однако большое содержание в составе феноло-формальдегидных олигомеров, вредного для здоровья людей свободного фенола и формальдегида последние годы привело исследователей к поиску новых менее вредных производных фенола и уменьшению содержания свободного формальдегида.

Так большинство работ посвящены замене части или полностью фенола при синтезе олигомеров на фталидсодержащие монофенолы [2-4], дифенолы [5], смеси фенола, фенолфталеина и фталимидинсодержащего бисфенола [6], на карданол, танин [7-9] и другие менее вредные производные фенола. Снижения содержания свободного формальдегида [10, 11] в олигомерах добиваются конденсацией в присутствии полиаминов, проведением конденсации в две и более

стадиях [12, 13].

Эти исследования приводят к некоторому снижению содержания свободных мономеров в составе готовых олигомеров и частичному повышению тех или иных показателей при их отверждении. Основной недостаток терморективных феноло-формальдегидных олигомеров, как и других терморективных олигомеров, большие усадки при их отверждении и резкое снижение прочностных показателей из-за этого.

Причиной этого является невозможность получения терморективных феноло-формальдегидных олигомеров с гибкими цепями различной длины, образующих сшитые полимеры с высокими прочностными характеристиками. При удлинении цепи олигомеров из-за увеличения функциональности происходит переход их в сшитое состояние.

Поэтому при попытке получения олигомеров с помощью удлинителей цепей, ученые работающие в этой области начали проводить исследования по получению модифицирован-

ных олигомеров новолачного типа. Причем эти работы в основном носят патентный характер [14-17]. Так в работе [14] получены модифицированные новолачные олигомеры по многостадийной методике.

Фенольную смолу с высоким содержанием орто новолача и удлинёнными цепями получили при мольном соотношении фенол:формальдегид = 0,798:0,706 при температурах 180-230°C под давлением [15].

Известен также способ получения новолачных смол, обогащённых орто-орто связями, где новолачную смолу получают в две стадии. В начале первый фенольный мономер, содержащий по меньшей мере один трифункциональный фенольный мономера с первым альдегидом в отсутствие катализатора, конденсируют при 100 до 200°C и давлении от 0,2 до 1,5 МПа. Соотношение первого альдегида к первому фенольному мономеру от 0,3-1,0 до 0,55-1,0. Далее синтезированный фенольный олигомер реагирует при температуре от 80 до 150°C со вторым фенольным мономером и вторым альдегидом. При этом соотношение фенол:альдегид = 1,0:0,8 моль/моль. Образовавшийся олигомер также отличается более длинной молекулярной цепью [16].

В работе [17] получены терморективные циклогексанон – формальдегидные и ацетофенонформальдегидные олигомеры, путем удлинения циклогексанонформальдегидных олигомеров с ММ=1028, ацетофенонформальдегидных олигомеров с ММ=972. Причем наибольший эффект отмечен, когда цепь циклогексанонформальдегидного олигомера удлинена диметилдихлорсиланом, а ацетофенон - формальдегидного олигомера фталевым ангидридом.

В данном исследовании поставлена цель изучить условия сополиконденсации фенолоспирта с гидроксилсодержащим полиэфирполиолом в присутствии удлинителя цепей – малеинового ангидрида для получения модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров терморективного характера.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали фенол марки ЧДА, формалин марки ХЧ, малеиновый ангидрид марки ХЧ, адипиновую кислоту марки ХЧ. Перед использованием фенол подвергали вакуум перегонке и собирали фракцию, кипящую при температуре 100-110 °С. Перегнанный продукт имел показатель преломления $n_D = 1,54027$. Перед использованием определяли концентрацию формальдегида в формалине которая равнялась 35%, Диэтиленгликоль очищали вакуум перегонкой в интервале температур 133-145 °С и остаточном давлении 0,90 - 0,97 кгс/см². Перегнанный продукт имел показатель преломления $n_D = 1,4474$.

Модифицированный фенолоформальдегид-

ный олигомер синтезировали на основе фенолоспирта и гидроксилсодержащего полиэфирполиола в присутствии малеинового ангидрида.

Синтез фенолоспирта (ФеС) осуществляли на основе фенола и формальдегида. Молярное соотношение фенола и формальдегида составлял 1:1 моль/моль. В трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром добавляли 1 моль фенола и сверху добавляли 1 моль формальдегида (35% формалин). После растворения фенола в формалине через 5 минут добавлением NaOH pH среды доводили до 8,5. Затем в течение 30 минут постепенно поднимали температуру до 58 – 60 °С. После достижения температуры 58-60 °С реакцию продолжали при постоянном перемешивании в течение 16 часов.

Синтез гидроксилсодержащего полиэфирполиола (ГСП). В четырёхгорлую колбу снабжённую мешалкой, прямым холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, добавляли 1,1 моль диэтиленгликоля. После добавлением 0,18% от общей массы реакционной среды ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ производили его растворение в диэтиленгликоле при 80 °С. После этого добавляли 1 моль адипиновой кислоты. Вся масса при 160 °С равномерно растворяется. После достижения температуры 190 °С начинается выделение воды. Реакция проводится при постоянном пропускании инертного газа (азот). Реакцию проводили в течение 6 часов при 190 °С. После завершения реакции остаток воды отгоняли вакуум перегонкой.

Синтез модифицированного фенолоформальдегидного олигомера. Исследовали олигомеры, синтезированные при соотношениях полиэфирполиола к фенолоспирту 1:60 моль/моль и 1:100 моль/моль. Оба синтеза проводили в три этапа. В трёхгорлую колбу добавляли полиэфирполиол и перемешивая добавляли фенолоспирт, а затем добавлением малеинового ангидрида (30 % водный раствор) pH реакционной массы доводили до pH=4. Поднимали температуру до 96–98 °С. При постоянном перемешивании синтез продолжали в зависимости от соотношения ГСП:ФеС в течение 100-110 мин. После завершения синтеза реакционную массу охлаждали до 65-70 °С и нейтрализовали реакционную массу с NaOH до pH=7. Отстаивали в течение 20 минут. Отделившуюся верхнюю водяную часть сливали декантацией. Остаток воды отгоняли в вакууме (2-10 мм.рт.ст.) при температуре 50–70 °С.

В процессе синтеза определяли содержание свободного фенола по методу Коппешара [18], а содержание свободного формальдегида в щелочной среде с помощью реактива Несслера [18]. Содержание метилольных групп определяли по методу Кебнера [19]. Кислотное число реакционной массы определяли по методике

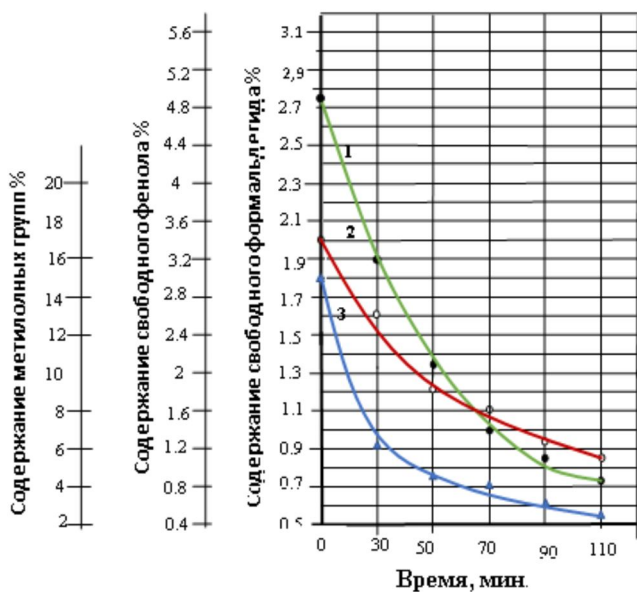


Рисунок 1. Зависимость содержания свободного фенола (кр. 1), формальдегида (кр. 2) и метилольных групп (кр. 3) в реакционной среде от продолжительности синтезе модифицированного феноло-формальдегидного олигомера (ГСП:ФеС=1:60 моль/моль). Синтез состоял из 3-х стадий: $t=30$ мин, МА-2моль; $t=40$ мин, МА-1моль; $t=40$ мин, МА-1моль.

титрования раствора навески исследуемого вещества щелочью [20].

Результаты и их обсуждение

Результаты определения зависимости содержания свободных фенола, формальдегида и метилольных групп от времени в процессе синтеза модифицированного фенолоформальдегидного олигомера приведены на рисунке 1.

Из приведенных данных (рис.1) видно, что в процессе синтеза модифицированного фенолоформальдегидного олигомера при соотношениях ГСП:ФеС=1:60 моль/моль содержание свободного фенола в течение 30 мин. снижается от 4,9% до 3,2% (кр.1), а содержание свободного формальдегида от 2% до 1,64% (кр.2). За это время содержание метилольных групп снижается от (15% до 6,1% (кр.3)). Полученные данные показывают, что в начале сополиконденсации происходит одновременно несколько реакций. Это взаимодействие свободных фенола и формальдегида с образованием метилол производных фенола, взаимодействие метилольных производных фенола с ОН- группами ГСП через малеиновый ангидрид, взаимодействие остатка метилольной производной фенола с другими молекулами фенолоспирта или со свободным фенолом. Наблюдаемое свидетельствует о том, что на первой стадии сополиконденсации сначала происходит взаимодействие карбоксильных групп малеиновой кислоты (в водном растворе малеиновый ангидрид превращается в малеиновую кислоту) с гидроксильными группами ГСП. Оставшиеся свободными карбоксильные группы по обе стороны продукта присоединения ГСП с малеиновой кислотой взаимодействуют с метилольными группами метилольных производных

фенола. В дальнейшем за 50 мин. сополиконденсации происходит снижение содержания свободного фенола до 2,1%, свободного формальдегида до 1,26% и метилольных групп до 4,4%. Через 70 и 90 минут сополиконденсации эти показатели снижаются соответственно, до 1,4%, 1,1%, 4,06% и 1,15%, 0,94%, 3,03%. Как показывают данные по исследованию условий синтеза модифицированных олигомеров, через определенное время, для сохранения заданной скорости сополиконденсации в реакционную среду вводится малеиновый ангидрид. Результаты. Приведенные на рисунке 1 получены добавлением в начале сополиконденсации 2 молей малеинового ангидрида, через 30 мин. после начала сополиконденсации в реакционную среду вводили еще 1 моль малеинового ангидрида, а через 70 мин. сополиконденсации еще 1 моль малеинового ангидрида. В целом сополиконденсация продолжалась 110 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вводимый в реакционную среду в качестве катализатора малеиновый ангидрид участвует как удлинитель цепи в химических реакциях. Впрочем если в начале реакции сополиконденсации это взаимодействие гидроксильных групп ГСП с одной карбоксильной группой малеинового ангидрида и взаимодействие другой карбоксильной группы с метилольной группой фенолоспирта, то в дальнейшем в процессе сополиконденсации остаток фенолоспирта сначала взаимодействует с другими молекулами фенолоспирта, которые до определенного времени (или определенного числа взаимодействия) взаимодействуют между собой, удлиняя цепь олигомера по обе стороны остатка ГСП. После взаимодействия метилольных и (или) СН- групп нескольких молекул фенолоспиртов, из-за перераспределения электронных плотностей, по всей вероятности взаимодействие метилольных групп между собой или СН- группой фенольного остатка становится менее выгодной, чем с карбоксильной группой малеинового ангидрида. В этот момент малеиновый ангидрид взаимодействуя с концевым остатком растущего фенолоспирта и новой молекулой фенолоспирта играет роль удлинителя цепи и продолжает рост растущей цепи.

Аналогичный рост цепи происходит по обе стороны остатка ГСП, что и приводит к образованию высокомолекулярных фенолоформальдегидных олигомеров.

Вышеприведенное предположение подтверждается данными, приведенными на рисунке 2. Как показывают данные рисунка 2 синтез модифицированного олигомера при соотношениях ГСП:ФеС = 1:100 моль/моль сопровождается за 20 мин. снижением содержания свободного фенола от 5,16% до 4,5% (кр.1) свободного формальдегида от 2,1% до 1,9% (кр.2) и метилольных групп (кр.3) соответственно до 3,8%, 3,38% (кр. 1); 1,6%, 1,4%, 1,3% (кр. 2); 7,4%, 5,8% и 5,3% (кр.3). В данном

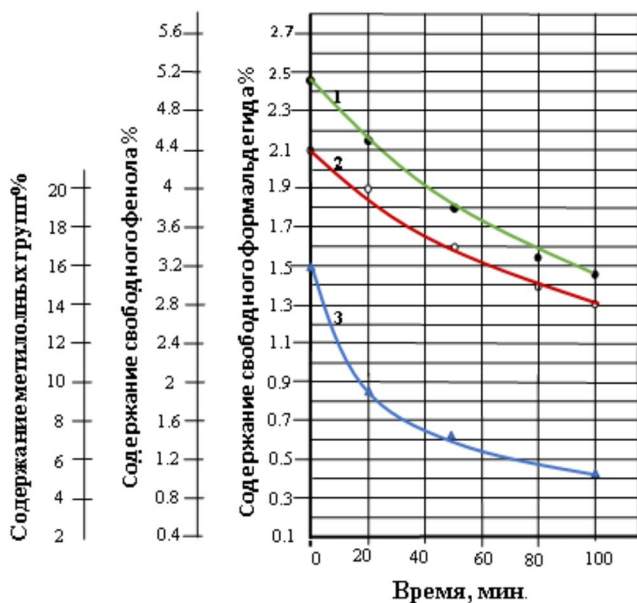


Рисунок 2. Зависимость содержания свободного фенола (кр. 1), формальдегида (кр. 2) и метилольных групп (кр. 3) в реакционной среде от продолжительности синтезе модифицированного феноло-формальдегидного олигомера (ГСП:ФеС=1:100 моль/моль). Синтез состоял из 3-х стадий: $\tau=40$ мин, МА-3 моль; $\tau=30$ мин, МА-2 моль; $\tau=30$ мин, МА-1 моль.

случае из-за большего количества фенолоспирта в реакционной среде все начальные и конечные содержания исследуемых параметров немного выше, чем в системе ГСП:ФеС = 1:60 моль/моль. Отличие условий синтеза в обоих синтезах заключается только количестве участвующего в реакциях сополиконденсации малеинового ангидрида. Если в случае синтеза олигомера при молярных количествах ГСП:ФеС = 1:60 моль/моль общее количество вводимого в реакционную среду малеинового ангидрида составляет 4 моля (рис. 1), то в случае синтеза олигомера при молярных соотношениях ГСП:ФеС = 1:100 моль/моль общее количество вводимого в реакционную среду малеинового ангидрида составляет 6 молей (рис. 2).

Приведенные сравнительные данные по данным двух рисунков наглядно показывают участие малеинового ангидрида в реакциях сополиконденсации как удлинителя цепи. Из сказанного вытекает, чем больше расходуется малеиновый ангидрид в реакциях сополиконденсации как удлинитель цепи, тем больше молекулярная масса образующегося при этом модифицированного олигомера. Данное предположение хорошо согласуется с данными приведенными в таблице.

Как и предполагалось на основании анализа данных рисунков 1 и 2 при повышении молярной доли фенолоспирта для синтеза

закономерно повышается и молекулярная масса синтезированного модифицированного олигомера. Так криоскопическим способом определённая молекулярная масса модифицированного феноло-формальдегидного олигомера, синтезированного при молярных соотношениях ГСП:ФеС=1:60 моль/моль равняется 6188, а молекулярная масса олигомера синтезированного при молярных соотношениях ГСП:ФеС=1:100 моль/моль равняется 7960 (табл.). Обращает на себя внимание разница в молекулярных массах обеих олигомеров, определенных различными методами.

Так молекулярные массы модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров определенных вискозиметрическим методом выше, чем молекулярные массы олигомеров определенных криоскопическим методом.

Так если молекулярная масса модифицированного феноло-формальдегидного олигомера синтезированного при молярных соотношениях ГСП:ФеС = 1:60 моль/моль определенная криоскопическим методом равняется 6188, то молекулярная масса этого же олигомера определенная вискозиметрическим методом равняется 6740 (табл.). Аналогичное наблюдается и для олигомера, синтезированного при соотношении ГСП:ФеС = 1:100 моль/моль.

Так если молекулярная масса этого олигомера определенная криоскопическим методом равно 7960, то молекулярная масса этого же олигомера определенная вискозиметрическим методом равняется 8706.

Такая разница в молекулярных массах одних и тех же олигомеров определенных различными методами вполне объяснима. Как известно криоскопическим методом определяем среднечисловую, а вискозиметрическим методом средневесовую молекулярную массу. Так как незначительные количества низкомолекулярных мономеров резко снижают среднечисловую молекулярную массу, а масса низкомолекулярных мономеров существенно не влияют на общую среднюю молекулярную массу, то всегда средняя весовая молекулярная масса выше среднечисловой молекулярной массы. А их отношение определяет полидисперсность исследуемого олигомера или полимера.

Заключение

Изучено влияние условий синтеза модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров, при различных соотношениях гидроксилсодержащего полиэфирполиола и фенолоспирта (фенолоспирт синтезирован при молярных соот-

Изменение молекулярной массы модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров в зависимости от молярных соотношений ГСП:ФеС взятых для синтеза

Соотношение ГСП:ФеС, моль/моль	Выход олигомера, %	Молекулярная масса, определенная	
		криоскопическим методом	вискозиметрическим методом
1:60	96	6188	6740
1:100	95	7960	8706

ношениях фенол:формальдегид = 1:1 моль/моль), в присутствии различных количеств малеинового ангидрида.

При этом синтезированы модифицированные феноло-формальдегидные олигомеры при соотношениях гидроксилсодержащий полиэфир-полиол:фенолоспирт=1:60 моль/моль и 1:100 моль/моль. Установлено, что малеиновый ангидрид, присутствующий в реакционной среде как

катализатор сополиконденсации, участвует в реакциях сополиконденсации также как удлинитель цепи.

Причем по мере увеличения молярной доли фенолоспирта при синтезе наблюдается увеличение участвующего как удлинитель цепи количества малеинового ангидрида и повышение молекулярной массы образующегося модифицированно-го феноло-формальдегидного олигомера.

REFERENCES

1. Kazuhisa Hirano., Masakatsu Asami. Phenolic resins – 100 years of progress and their future. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, vol. 73, no. 4, pp. 256-269. doi: 10.1016/j.reactfuncpolym.2012.07.003.
2. Machulenko L.N., Nechaev A.I., Salazkin L.I. Sintez i svoystva fenolformal'degidnykh sopolimerov rezol'nogo tipa, soderzhashchikh ftalidnyye i ftalimidinovyye grupy [Synthesis and properties of phenol-formaldehyde resole copolymers containing phthalide and phthalimidine groups]. *Plasticheskiye massy*, 2007, no. 12, pp. 16-19.
3. Machulenko L.N., Nechaev A.I., Salazkin L.I., Sintez fenolformal'degidnykh sopolimerov na osnove ftalidsoderzhashchego monofenola [Synthesis of phenol-formaldehyde copolymers based on phthalide-containing monophenol]. *Plasticheskiye massy*, 2009, no.9, pp. 20-24.
4. Machulenko L.N., Nechaev A.I., Salazkin L.I., Sintez fenolformal'degidnykh sopolimerov na osnove ftalidsoderzhashchego monofenola [Synthesis of phenol-formaldehyde copolymers based on phthalide-containing monophenol]. *Plasticheskiye massy*, 2011, no. 4, pp. 16-20.
5. Machulenko L.N., Nechaev A.I., Salazkin L.I., Sintez fenolformal'degidnykh sopolimerov na osnove ftalidsoderzhashchego difenola [Synthesis of phenol-formaldehyde copolymers based on phthalide-containing diphenol]. *Plasticheskiye massy*, 2009, no. 12, pp. 37-41.
6. Machulenko L.N., Nechaev A.I., Salazkin L.I., Sintez i svoystva fenolformal'degidnykh sopolimerov na osnove troynnykh smesey fenola, fenolftaleina i ftalimidinsoderzhashchego bisfenola [Synthesis and properties of phenol-formaldehyde copolymers based on ternary mixtures of phenol, phenolphthalein and phthalidimidine-containing bisphenol]. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 6, pp. 31-34.
7. Shravan Kumar Shuula., Arun Maithani., Deepav Srivastava., Studies on the effect of concentration of formaldehyde on the synthesis of resole – type epoxidized phenolic resin from renewable resource material, *Designed Monomers and Polymers*, 2014, vol. 17, no. 1, pp. 69-77. doi: 10.1080/15685551.2013.840469.
8. Zhao Yi, Cheng Li, Jinxue Jiang, Jizhi Zhang, Wei Zhang, Jianzhang Li, Pyrolysis kinetics of tannin – phenol – formaldehyde resin by non – isothermal thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 121, no. 3, pp. 867-876. doi: 10.1007/s10973-015-4625-x.
9. Lee K., Kim H. J., Rafailovich. M., Sokolov J. Curing monitoring of phenolic resole resins via atomic microscope and contact angle. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2002, vol. 22, no. 8, pp. 375-384. doi: 10.1016/S0143-7496(02)00017-9.
10. Sagan M., Szemien M., Krompies S., Statistical screening analysis of the chemical composition and kinetic study of phenol – formaldehyde resins synthesized in the presence of polyamins as cocatalysts. *PLOS ONE journal*, 2018, vol. 48, no. 6, pp. 328-343.
11. Gabilindo N., Larrange M., Pena C., Corcuera M.A., Echeverria J.M., Mondragon I. Polymerization of resole resins with several formaldehyde / phenol molar ratios: amine catalysts. *Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no. 8, pp. 2623-2631
12. Astarloa Aierbe G., Echeverria J. M., Martin M. D., Etxeberria A. M., Mondragon I. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resin catalyzed with amine, *Polymer*, 2000, vol. 41, no. 6 pp. 6797-6802.
13. Monni J., Alvilva L., Rainio J., Pakkanen T.T. Novel Two – Stage Phenol Formaldehyde Resol Resin Synthesis, *Applied Polymer Science*, 2007, vol. 103, no. 2, pp. 371-379.
14. M. Dalil Rahman, Daniel P. Aubin, Dana L.Durham, Ralph R. Dammel. Using a lewis base to control molecular weight of molar resins, Patent USA, no. 5.614.349, 1992.
15. Masayuki Inagaki., Shoji Tomita. «High molecular weight high ortho – novolak type phenolic resin», Patent USA, no. 986.035, 1998.
16. Sizencky Josef J., Sarubbi Tomas R, Toukhy Medhat A. High ortho – ortho bonded novolak binder resins and their use in radiation – sensitive composition, EP, no. EP 0623633A3, 1994.
17. Nilgun Kizilcan., Ahmed Akar., Chain Extended Cyclohexanon – Formaldehyde and Acetophenone – Formaldehyde Resins, *Applied Polymer Science*, vol. 70, no. 5, pp. 655-663.
18. Kasterina T.N., Kalinina L.S. *Ximicheskie metodi issledovaniya sinteticheskix smol i plasticheskix mass* [Chemical methods for the study of synthetic resins and plastics]. Moscow, 1963. 359 p.
19. Kalinina L.S, Motorina M.A, Xachapuradze N.A. *Analiz kondensationix polimerov* [Condensation Polymer Analysis]. Moscow, Chemiya Publ., 1984. 418 p.
20. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soyedineniy* [Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds]. Moscow, Chemiya Publ., 1972. 648 p.