

Polifosfonati kot surovina za sintezo epoksidnih smol

Polyphosphonates as Raw Materials for the Synthesis of Epoxy Resins

M. Žigon¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Iz bisfenola A in p,p-diklorofeniloksida smo sintetizirali polifosfonate z nizko molsko maso in vsebnostjo 5-7% fosforja (P) ter jih uporabili kot surovino za sintezo nebromiranih in bromiranih epoksidnih smol z 1,5-1,8% P. Epoksidne smole s polifosfonati zamrežejejo pri višjih temperaturah kot navadne epoksidne smole, kinetični parametri zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih produktov pa se bistveno ne razlikujejo. Termična stabilnost nebromiranih smol je nekoliko slabša, bromiranih pa nekoliko boljša. Po razpadu na zraku pri 600°C imata obe vrsti smol okrog 10% preostanka mase. Gorljivost epoksidnih smol s polifosfonati je nižja od tistih brez fosforja, vendar je višja od gorljivosti komercialne bromirane smole z 18,5% Br.

Ključne besede: polifosfonati, epoksidne smole, sinteza, karakterizacija, zamreževanje, termična stabilnost, gorljivost

Polyphosphonates with low molar masses and 5-7% of phosphorus (P) were synthesized from bisphenol A (BA) and phenylphosphonic dichloride (DCPPO) and used as raw materials for the synthesis of non-brominated and brominated epoxy resins with 1,5-1,8% P. The synthesized epoxy resins crosslink at higher temperatures than common epoxy resins do while the kinetic parameters of crosslinking and the glass transition temperature of crosslinked products do not differ significantly. Thermal stability of non-brominated resins deteriorates and of brominated resins improves to a certain degree. Both types of resins have a 10% mass residue after the degradation in air at 600°C. Epoxy resins with polyphosphonates exhibit lower flammability than analogues without P, but, their flammability is still higher than that of the commercial brominated resin with 18,5% Br.

Key words: polyphosphonates, epoxy resins, synthesis, characterization, crosslinking, thermal stability, flammability

1 Uvod

Znižanje gorljivosti polimerov je pomembno tako pri uporabi že znanih polimerov kot tudi pri razvoju novih polimernih materialov. Raziskave so usmerjene v razvoj zaviralcev gorenja in takih polimerov, ki pri razpadu pri visokih temperaturah ne dajejo toksičnih produktov; zaviralci gorenja pa poleg tega ne smejo bistveno spremeniti lastnosti polimerov¹. Pri epoksidnih smolah se za znižanje gorljivosti največkrat uporabljajo halogenirane smole ali pa dodatki halogeniranih spojin, ki praktično ne poslabšajo lastnosti epoksidnih smol², vendar pa pri razpadu dajejo toksične spojine. Čeprav potekajo intenzivne raziskave možnosti zamenjave halogeniranih spojin, zaenkrat še ni ustreznega nadomestila.

V okviru raziskav sinteze in lastnosti epoksidnih smol smo študirali tudi vpliv fosforjevih spojin na termične lastnosti epoksidnih smol³. Fosforjeve spojine, za katere je znano, da zavirajo gorenje^{1,4-7}, smo uporabili ali kot reaktante pri sintezi ali kot dodatke. Ugotovili smo, da je bila termična stabilnost komercialne bromirane epoksidne smole z 18,5% broma slabša od stabilnosti epoksidnih smol z vgrajenim polifosfonatom, entalpija zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih smol (T_g) pa sta bili nižji. Dodatki organskih fosforjevih spojin nad 4% so delovali kot mehčalo in znižali T_g ³.

S stališča uporabe epoksidnih smol z znižano gorljivostjo so prav gotovo zanimive epoksidne smole z vgrajenimi polifosfonati, ki se uporabljajo predvsem kot

dodatki polimerom^{1,5,6}. Zato je bil namen dela sintetizirati več nebromiranih in bromiranih epoksidnih smol s polifosfonati z različno molsko maso in različno vsebnostjo fosforja ter opredeliti njihove lastnosti. Strukturo polifosfonatov in epoksidnih smol smo opredelili s FTIR in NMR spektroskopijo, porazdelitev molskih mas z izključitveno kromatografijo (SEC), termično stabilnost pa s termogravimetrično analizo (TGA). Potek zamreževanja epoksidnih smol in temperaturo steklastega prehoda zamreženih produktov smo izmerili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), gorljivost sintetiziranih smol pa smo ocenili z določitvijo kisikovega indeksa zamreženih produktov.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Bisfenol A oz. 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (BA), Dow Chemical Co., p,p-diklorofenilfosfinoksid (DCPPO), Fluka, trietilamin (TEA), Fluka, diglicidileter bisfenola A (DGEBA) - Epikote 828, Shell Chemicals, tetrabromobisfenol A (TBBA), Dead Sea Bromine Company, etiltrifenilfosfonijev acetat (ETPPA), Alfa Products, dicianodiamid (DICY), SKW in 2-metilimidazol (2MI), Aldrich. Pri delu smo uporabljali topila: diklorometan, metilglikol, in tetrahidrofuran, kvalitete p.a. Lastnosti epoksidnih smol s polifosfonatom smo primerjali z laboratorijsko sintetiziranimi nebromirano in bromirano epoksidno smolo z nizko stopnjo polimerizacije ($n < 1$) in v nekaterih primerih s komercialno epoksidno smolo z 18,5% broma.

¹ Dr. Majda ŽIGON
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

2.2 Sinteza

Polifosfonat (PP) smo sintetizirali iz BA in DCPPO z molskimi razmerji 1,8:1, 1,6:1 in 1,4:1. Reakcija je potekala v raztopini diklorometana v prisotnosti trietilamina pri temperaturi 25-36°C in normalnem tlaku^{3,8}. Med sintezo so nastali kristali hidroklorida trietilamina (TEAHC), ki smo jih odfiltrirali, preostali raztopljeni TEAHC pa sprali z 0,5% vodno raztopino KOH.

Epoksidne smole: epoksidne smole smo sintetizirali v talini v prisotnosti katalizatorja ETPPA⁹ z ustreznim ekvivalentnim razmerjem med DGEBA, BA ali TBBA, epoksidne smole s polifosfonati pa smo sintetizirali iz DGEBA in PP ali iz DGEBA, PP in TBBA. Oznake in sestava smol so podane v **tabeli 2**.

2.3 Priprava vzorcev

Za spremljanje poteka zamreževanja in za določanje T_g epoksidnih smol z DSC smo pripravili mešanice epoksidne smole, zamreževalca DICY in pospeševalca 2MI z ekvivalentnim razmerjem 1,0:0,57:0,004, ki se uporablja za pripravo impregnacijskih mešanic komercialnih bromiranih epoksidnih smol¹⁰. Sestavine smo mešali 30 min pri 60°C in posušili v vakuumskem sušilniku pri 40°C.

Za oceno gorljivosti smol s kisikovim indeksom smo stekleno tkanino impregnirali z impregnacijsko mešanico enake sestave kot za DSC meritve in preprege zamrežili v sušilniku pri 160°C v dveh urah. Vzorce za meritve smo pripravili po standardu ASTM D 2863-77 v obliki palčk (tip B). Podajamo povprečne vrednosti 10 meritev.

2.4 Metode

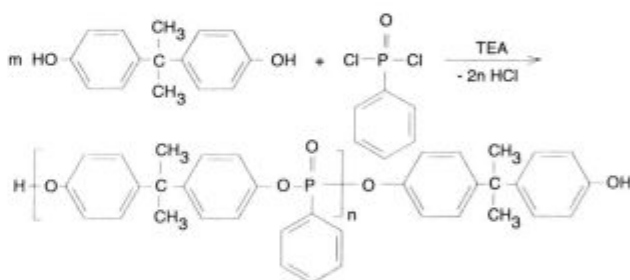
IR-spektre smo posneli z infrardečim spektrometrom Perkin Elmer 1725X, ¹H, ¹³C in ³¹P NMR-spektre pa z Varianovim spektrometrom VXR 300. Povprečja molskih mas smo določili s SEC s tekočinskim kromatografom Perkin Elmer z diferenčnim refraktometrom LC-30 ali "diode array" UV-detektorjem LC-235. Uporabili smo predkolono in kolone PLgel z nominalno velikostjo por 50 in 10 nm in umeritev s polistirenskimi standardi. Eluent je bil tetrahidrofuran s pretokom 1 ml/min. Potek zamreževanja smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od 30°C do 300°C s hitrostjo segrevanja 10°C/min. Temperaturo steklastega prehoda (T_g) zamreženih produktov smo izmerili v območju od 35°C do 150°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Termično stabilnost smo merili v atmosferi zraka z aparatom Mettler TA-4000, modul TG-50, v območju 25-600°C s hitrostjo segrevanja 10°/min, nato pa še 40 min izotermno pri 600°C. Kisikov indeks smo določili z instrumentom Stanton Redcroft po postopku ASTM D 2863-77.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Polifosfonati

Bisfenol A reagira s p,p-diklorofenilfosfinoksidom v alkalnem mediju v prisotnosti trietilamina, ki veže pri reakciji sproščeno klorovodikovo kislino in nastane sol TEAHC. Dolžina verige molekul polifosfonata je odvisna od molskega razmerja obeh reaktantov: najdaljša je pri molskem razmerju 1:1, s prebitkom BA pa postajajo molekule krajše in s tem številčno povprečje molske mase \bar{M}_n nižje (**shema 1**).

Ker je sinteza polifosfonata stopenjska reakcija, je produkt sestavljen iz oligomerov (BA-PPO)_n-BA in nezreagirane BA, kar kažejo tudi krivulje SEC (**slika 1**). Povprečja molskih mas (**tabela 1**) naraščajo z zniževanjem deleža BA. Ker so vrednosti, izračunane z umeritvijo s polistirenskimi standardi, višje od dejanskih, smo pri načrtovanju sestave epoksidnih smol upoštevali \bar{M}_n , ki smo jih izračunali iz ¹H- NMR spektrov (**slika 2**) iz razmerja končnih in notranjih -CH₃ skupin BA oligomerov in -CH₃ skupin nezreagirane BA. V ³¹P NMR-spektrih je signal fosforja za oligomer z n=1 pri 12,6 ppm, za oligomere z n≥2 pa pri 12,7 ppm, kar se ujema s podatki v literaturi za polifosfonate⁸.



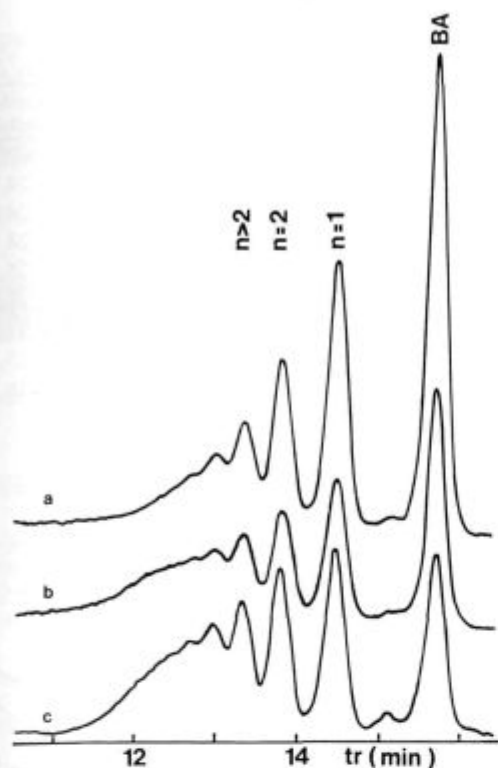
Shema 1: Reakcija med bisfenolom A (BA) in p,p-diklorofenilfosfinoksidom s prebitkom BA, $n < m < 2n$

Na FTIR-spektrih polifosfonatov z zniževanjem deleža BA narašča intenziteta značilnih trakov P=O in P-O-C vibracij⁷ pri 1202, 1171, 1132 in 951 cm⁻¹. Krivulje TGA kažejo, da poteka razpad v dveh stopnjah: v območju do 400°C je razpad BA pri $T = 313^\circ\text{C}$ in končnih skupin BA pri $T = 380^\circ\text{C}$, nad 400° pa razpad polifosfonatne verige pri $T = 482^\circ\text{C}$ (**slika 3**). Z zniževanjem deleža BA pada izguba mase v prvi stopnji in narašča v drugi stopnji, enako pa narašča tudi ostanek po razpadu (**tabela 2**). Tako vedenje je značilno za polifosfonate, pri katerih pri visokih temperaturah nastajajo netopne kisline in oksidi^{1,3,5,6}.

Tabela 1: Povprečja molskih mas in tališča polifosfonatov

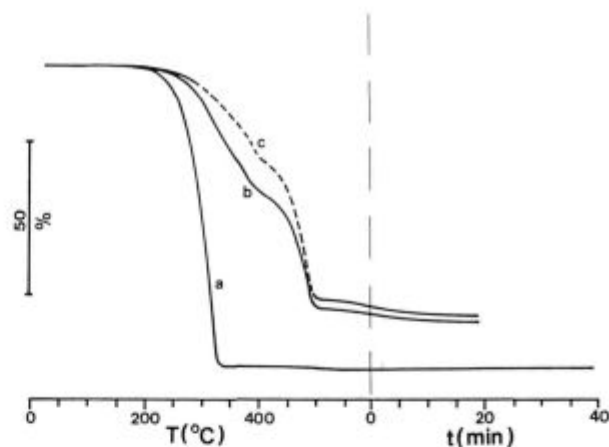
Table 1: Molar mass averages and melting points of polyphosphonates

Vzorec	P %	NMR	SEC		Tališče °C
		$\bar{M}_n(\text{g/mol})$	$\bar{M}_n(\text{g/mol})$	$\bar{M}_w(\text{g/mol})$	
PP 1,8:1	5,5	493	600	950	60,8
PP 1,6:1	6,3	636	700	1420	68,5
PP 1,4:1	6,7	800	860	1560	66,0



Slika 1: Krivulje SEC polifosfonatov z različnimi molskimi razmerji med BA in DCPPO: (a) 1,8:1, (b) 1,6:1 in (c) 1,4:1

Figure 1: SEC curves of the polyphosphonates with various molar ratios between BA and DCPPO: (a) 1,8:1, (b) 1,6:1 in (c) 1,4:1



Slika 3: Krivulje TGA (a) bisfenola A in polifosfonatov z molskim razmerjem med BA in DCPPO (b) 1,8:1 in (c) 1,6:1

Figure 3: TGA curves of (a) bisphenol A and of polyphosphonates with the molar ratios between BA and DCPPO of (b) 1,8:1 and (c) 1,6:1

Tabela 2: Rezultati termogravimetričnih meritev polifosfonatov in bisfenola A

Table 2: Results of thermogravimetric analysis of polyphosphonates and bisphenol A

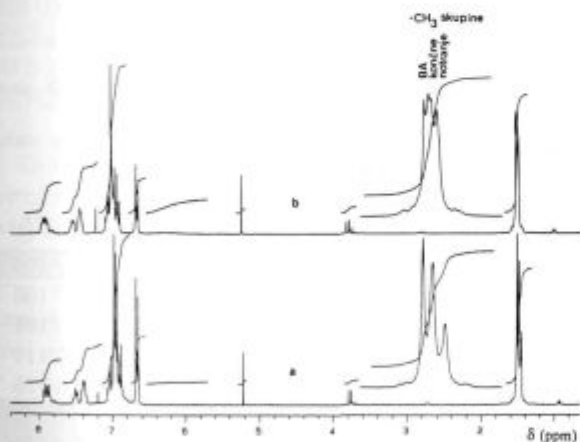
Vzorec	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	Δm %	$T_{\text{razpada}}^{\circ\text{C}}$	Δm %	Δm pri 600°C, %	Ostanek m, %
BA	313	98,2	485	1,2	-	0,1
PP 1,8:1	318	41,9	482	37,5	4,5	15,0
PP 1,6:1	388	31,9	482	44,6	5,7	17,1
PP 1,4:1	375	27,4	482	45,2	5,1	19,3

3.2 Epoksidne smole s polifosfonati

S polifosfonati z nizko molsko maso (M_n do 1000 g/mol) smo pripravili nebromirane in bromirane epoksidne smole z znižano vsebnostjo broma. Oznake, sestava in nekatere lastnosti sintetiziranih smol so podane v tabeli 3.

Primerjava izračunanih in eksperimentalnih vrednosti epoksidnih ekvivalentov kaže dobro ujemanje. Do odstopanja pride v nekaterih primerih zaradi tega, ker ostanejo v polifosfonatu po čiščenju še sledovi trietilamina, ki je tudi katalizator pri sintezi epoksidnih smol. Vrednosti epoksidnih ekvivalentov so v korelaciji s porazdelitvijo molskih mas. Razmerje med posameznimi polifosfonatnimi oligomeri v epoksidnih smolah je približno enako kot pri polifosfonatih, kar je razvidno iz razmerja signalov $-\text{CH}_3$ in $>\text{C}<$ skupin BA enot posameznih oligomerov v ^{13}C NMR-spektrih (slika 4). Na osnovi tega lahko sklepamo, da polifosfonati med sintezo epoksidnih smol pri temperaturi nad 100°C ne hidrolizirajo.

Potek zamreževanja epoksidnih smol s polifosfonati se nekoliko razlikuje od poteka zamreževanja navadnih epoksidnih smol (slika 5, tabela 4). Maksimumi DSC krivulj (največja hitrost reakcije, T_r) so pri $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ višji temperaturi, kar kaže, da polifosfonati zavirajo zamreževanje; nekateri avtorji pripisujejo ta vpliv $\text{P}=\text{O}$ skupi-



Slika 2: ^1H -NMR spektri polifosfonatov z različnimi molskimi razmerji med BA in DCPPO: (a) 1,8:1 in (b) 1,6:1

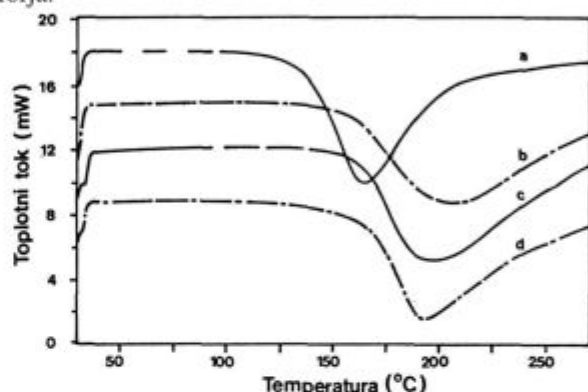
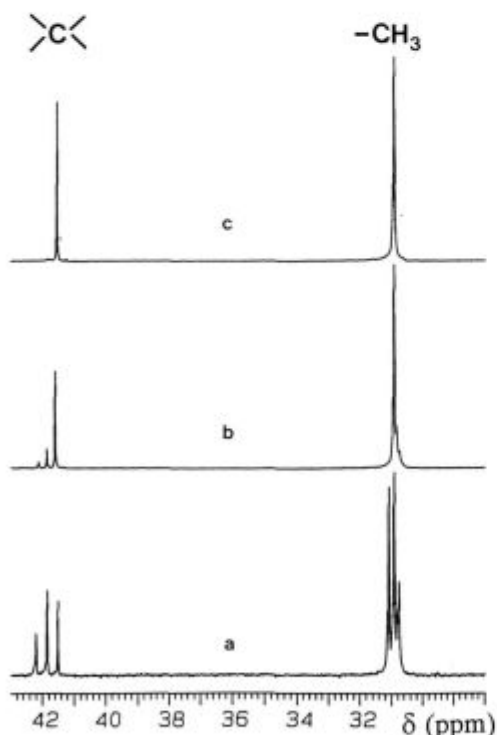
Figure 2: ^1H NMR spectra of the polyphosphonates with molar ratios between BA and DCPPO: (a) 1,8:1, and (b) 1,6:1

Tabela 3: Parametri za sintezo epoksidnih smol s polifosfonati in nekatere njihove lastnosti**Table 3:** Parameters for the synthesis of epoxy resins with polyphosphonates and some of their properties

Oznaka ep. smole	BA/DCPPO	DGEBA/TBBA/PP (g)			EEW _{izr.} g/mol	EEW _{eksp.} g/mol	Br %	P %	Kisikov indeks
ES	–	90,0	–	10,0	260	260	–	–	22,2
ESP2	1,8:1	71,0	–	29,0	390	408	–	1,6	24,1
ESP3	1,8:1	67,0	–	33,0	450	485	–	1,8	24,8
ESP4	1,4:1	75,0	–	25,0	300	332	–	1,7	24,5
ESP5	1,6:1	75,0	–	25,0	310	330	–	1,6	25,2
ESB	–	88,5	11,5	–	236	235	6,4	–	27,2
ESB(kom.sm.)	–	–	–	–	–	430	18,5	–	32,1
ESPB2	1,8:1	64,5	5,5	30,0	485	571	3,1	1,6	25,2
ESPB3	1,8:1	66,0	7,0	27,0	453	454	3,9	1,5	26,2

nam polifosfonatov¹¹. Entalpija zamreževanja, izračunana na mol epoksidnih skupin, je višja od entalpije epoksidnih smol brez fosforja. Pri nebromiranih smolah je nižja kot pri bromiranih in pada z naraščajočo vsebnostjo fosforja. Za lažjo primerjavo aktivacijske energije zamreževanja za posamezne smole smo le-to računali za drugi red reakcije; vrednosti so med 90 in 100 kJ/mol ne glede na vrsto smole; izstopa le bromirana smola ESB z višjo aktivacijsko energijo, za kar pa zaenkrat še ne poznamo vzroka. T_g zamreženih produktov je enakega

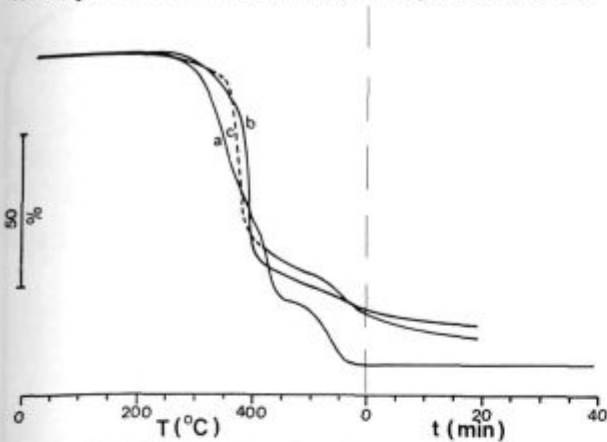
velikostnega reda kot pri epoksidnih smolah brez fosforja.

**Slika 5:** Krivulje DSC zamreževanja (a) nebromirane epoksidne smole ES in epoksidnih smol s polifosfonati: (b) ESP2, (c) ESP4 in (d) ESP5**Figure 5:** DSC curves of the crosslinking of (a) non-brominated epoxy resin ES and epoxy resins with polyphosphonates: (b) ESP2, (c) ESP4 and (d) ESP5**Slika 4:** Področje alifatskih ogljikovih atomov bisfenola A v ¹³C NMR-spektrih: (a) polifosfonat z molskim razmerjem med BA in DCPPO 1,8:1, (b) epoksidna smola ESP2 z istim polifosfonatom in (c) epoksidna smola ES**Figure 4:** Region of aliphatic carbon atoms of bisphenol A in ¹³C NMR spectra: (a) polyphosphonate with the molar ratio between BA and DCPPO of 1,8:1, (b) epoxy resin ESP2 with the same polyphosphonate, and (c) epoxy resin ES**Tabela 4:** Kinetični parametri zamreževanja epoksidnih smol. Upoštevali smo drugi red reakcije**Table 4:** Kinetic parameters of the crosslinking of epoxy resins; second order reaction was considered

Oznaka ep. smole	T_r °C	ΔH J/g	ΔH kJ/mol	E_a k J/mol	T_g °C
ES	164	-335,0	-90,1	96,5	104
ESP2	206	-323,0	-139,6	94,3	106
ESP3	213	-252,8	-125,3	100,0	101
ESP4	195	-373,6	-128,5	94,5	111
ESP5	194	-385,7	-131,9	98,4	116
ESB	165	-335,2	-81,1	136,2	105
ESB(kom.sm.)	170	-217,8	-96,3	88,6	106
ESPB2	211	-256,8	-149,7	96,3	103
ESPB3	208	-258,4	-138,0	99,2	103

Razpad epoksidnih smol s polifosfonati v atmosferi zraka se začne nad 200°C, maksimum je pri temperaturi okrog 380°C. V manjši meri razpad poteka še pri temperaturi okrog 540°C. Vse smole imajo okrog 10% ostanka mase, medtem ko navadne epoksidne smole pri 600°C popolnoma razpadejo (tabela 5, slika 6). Uvajanje polifosfonatov v epoksidne smole vpliva na manjšo izgubo mase v prvi stopnji razpada. Temperatura pri

maksimumu razpada pade pri nebromiranih smolah za 45°C, pri bromiranih pa se dvigne za približno 10°C.



Slika 6: Krivulje TGA (a) nebromirane epoksidne smole ES in epoksidnih smol s polifosfonati: (b) ESP2 in (c) ESP5

Figure 6: TGA curves of (a) non-brominated epoxy resin ES and of epoxy resins with polyphosphonates: (b) ESP2 and (c) ESP5

Tabela 5: Povprečna moljskih mas in rezultati termogravimetričnih meritev epoksidnih smol

Table 5: Molar mass averages and thermogravimetric data of epoxy resins

Oznaka ep.smole	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$T_{\text{razpada}}^{\circ}\text{C}$	Δm %	$T_{\text{razpada}}^{\circ}\text{C}$	Δm %	Ostane m, %
ES	510	980	349 425	45,1 35,2	537	19,7	-
ESP2	790	2020	392	72,8	560	14,9	12,3
ESP3	730	2270	382	71,3	562	16,5	12,1
ESP4	610	1580	375	74,3	540	13,3	12,3
ESP5	630	1650	375	70,4	548	21,3	8,3
ESB	430	720	361	79,0	505	20,9	-
ESB(kom.sm.)	790	2690	365	75,2	489	24,8	-
ESPB 2	1090	2910	378	69,0	540	20,1	10,8
ESPB 3	980	2610	365	68,5	538	23,0	8,4

Gorljivost sintetiziranih smol smo ocenili s primerjavo kisikovega indeksa (OI) zamreženih sistemov (tabela 3). Na znižano gorljivost je vplivala tako steklena tkanina kot tudi dodani zamreževalci, zato to niso absolutne vrednosti, temveč le primerjalne. OI epoksidnih smol s polifosfonati se v primerjavi z OI epoksidnih smol nekoliko poveča. OI smole ESPB3 s 3,9% broma je še višji in je primerljiv OI bromirane epoksidne smole ESB s 6,4% broma³, vendar pa je precej nižji od komercialne bromirane smole z 18,5% broma.

4 Sklepi

Sintetizirali smo nebromirane in bromirane epoksidne smole s polifosfonati na osnovi bisfenola A (BA) in p,p-diklorofenilfosfinoksida (DCPPO). Razmerje med

posameznimi polifosfonatnimi oligomeri (BA-PPO)_n-BA se pri sintezi epoksidnih smol ne spremeni, kar kaže, da polifosfonati med sintezo ne hidrolizirajo. Zamreževanje smol poteka pri višjih temperaturah kot pri navadnih epoksidnih smolah, kinetični parametri zamreževanja in temperatura steklastega prehoda zamreženih produktov pa se bistveno ne spremenijo. Nebromirane in bromirane epoksidne smole s polifosfonati imajo manjšo izgubo mase pri temperaturi okrog 380°C in okrog 10% preostanka mase po razpadu v zraku pri 600°C.

Primerjava kisikovega indeksa zamreženih sistemov brez fosforja in z njim kaže, da uvajanje fosforja v epoksidne smole ne more v celoti nadomestiti bromiranih epoksidnih smol, vendar pa menimo, da je mogoče doseči primerno znižanje gorljivosti s kombinacijo fosforjevih in bromiranih spojin, kjer bo delež broma manjši, kot je v komercialnih bromiranih epoksidnih smolah z 18-20% broma.

Zahvala

To delo je bilo opravljeno v okviru projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

5 Literatura

- R. C. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews, Flammability, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1987, 184-195
- C. A. May (Ed.), *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- M. Žigon, T. Malavašič, Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 5-6, 493
- Z. Janović, T. Malavašič, Mehanizmi u procesima smanjenja gorivosti polimernih materijala, *Savjetovanje "Polimerni materijali smanjene gorivosti"*, Opatija, 1990
- E. D. Weil, Flame Retardants - Phosphorus Compounds, v *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 10, 1994, 396-414
- E. D. Weil, Phosphorus-Containing Polymers, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1988, 96-126
- A. Granzow, Flame retardation by phosphorus compounds, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, 177
- K. S. Kim, Phosphorus-Containing Polymers. I. Low Temperature Polycondensation of Phenylphosphonic Dichloride with Bisphenols, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1983, 1119
- R. C. Whiteside, A. V. Gist, G. A. Dorakian, Process for preparing epoxy resins having improved physical properties when cured using quaternary phosphonium catalysts, *US Pat. 4 352 918*, 1982
- F. Barborič, M. Žigon, F. Rovar, Vpliv vrste pospeševalca na lastnosti bromiranega epoksidnega preprega in laminata, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3-4
- E. F. Gubanov, G. E. Verzhinina, A. V. Chernova, E. P. Gryaznova, R. R. Shagidullin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 54, 1984, 4, 682