

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛЕН-*n*-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, Д.В. Корабельников, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий

Максим Александрович Ленский \*, Дмитрий Валерьевич Корабельников, Андрей Викторович Ожогин, Алексей Николаевич Новицкий

Кафедра химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305  
E-mail: lenskiy@bk.ru \*, korabelnikovdv@mail.ru, 6452696@mail.ru, noval94@mail.ru

Эльвира Эдуардовна Шульц

Лаборатория медицинской химии, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, Российская Федерация, 630090  
E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

*Этерификацией борной кислоты фенолом в о-ксилоле с азеотропной отгонкой воды был получен трифениловый эфир борной кислоты, очищенный перегонкой в вакууме. Данное вещество было использовано в качестве модельного соединения для разработки способа синтеза термостойких полимеров на основе полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты. Реакцией трифенилового эфира борной кислоты с 1,3,5-триоксаном (параформальдегидом) был получен новый борсодержащий олигомер – полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты. Олигомер получали как в присутствии растворителя, так и без его использования, в расплаве трифенилового эфира борной кислоты, так как при температуре 101 °С он полностью переходит в жидкое состояние. Реакцию поликонденсации в обоих случаях проводили в кислой среде. Преимущество второго способа очевидно, так как для начала реакции поликонденсации потребовалось в три раза меньше катализатора, чем в реакции с использованием растворителя. Подтверждение структуры синтезированного олигомера было произведено с помощью элементного анализа, ИК и <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B ЯМР спектроскопии. Были изучены реакции модификации полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты серной системой отверждения, эпоксидной смолой и уротропином. В ИК-спектрах модифицированных материалов наблюдается изменение полос в ароматической области, в частности, характерных для дизамещенного бензола на полосы, характерные для три- и тетразамещенных бензолов. Таким образом, отверждение полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты происходит в *o*-положения фенильного кольца с образованием трехмерных структур. Отмеченные реакции отверждения позволяют использовать полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты в качестве самостоятельного термостойкого связующего и в качестве добавок к композиционным материалам.*

**Ключевые слова:** эфиры и полиметиленаэфиры борной кислоты, вулканизация, отверждаемые материалы

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE-*p*-TRIPHENYLBORON ESTER OF BORIC ACID

M.A. Lenskiy, E.E. Shul'ts, D.V. Korabel'nikov, A.V. Ozhogin, A.N. Novitskiy

Maxim A. Lenskiy \*, Dmitriy V. Korabel'nikov, Andrei V. Ozhogin, Alexei N. Novitskiy

Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Trofimova st., 27, Biysk, Altai region, 659305, Russia  
E-mail: lenskiy@bk.ru \*, korabelnikovdv@mail.ru, 6452696@mail.ru, noval94@mail.ru

Elvira E. Shul'ts

Laboratory of Medical Chemistry, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of RAS, Akademik Lavrentieva ave., 9, Novosibirsk, 630090, Russia  
E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

*Triphenyl ester of boric acid was obtained by esterification of boric acid and phenol in o-xylene with water azeotropic distillation, then it was purified by distillation in vacuo. This substance was used as a model compound for the development of a synthesis method for heat-resistant polymers based on polymethylene esters of phenols and boric acid. Reaction of triphenyl ester of boric acid with 1,3,5-trioxane (paraformaldehyde) gave a new boron-containing oligomer – polymethylene-*p*-triphenyl ester of boric acid. This oligomer was prepared both in the presence of a solvent and without a solvent in the melt of triphenyl ester of boric acid, since at a temperature of 101 °C it completely passes into a liquid state. The polycondensation reaction was carried out in both cases in an acidic medium. The advantage of the second method is obvious, since for the beginning of the polycondensation reaction, three times less catalyst was required than in the reaction using a solvent. The structure of the synthesized oligomer was confirmed by elemental analysis, IR and <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B NMR spectroscopy. The modification reactions of polymethylene-*p*-triphenyl ester of boric acid with sulfur curing system, epoxy resin and urotropine were studied. In the IR spectra of modified materials, bands in the aromatic region, in particular those characteristic of disubstituted benzene, are observed to change bands characteristic of tri- and tetrasubstituted benzenes. Thus, the curing of polymethylene-*p*-triphenyl ester of boric acid occurs in the *o*-position of the phenyl ring to form three-dimensional structures. The noted curing reactions allow using polymethylene-*p*-triphenyl boronic acid ester as an independent thermally stable binder and as additives to composite materials.*

**Key words:** esters and polymethylene esters of boric acid, vulcanization, curable materials

### Для цитирования:

Ленский М.А., Шульц Э.Э., Корабельников Д.В., Ожогин А.В., Новицкий А.Н. Синтез и свойства полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 31–37

### For citation:

Lenskiy M.A., Shul'ts E.E., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Novitskiy A.N. Synthesis and properties of polyethylene-*p*-triphenylboron ester of boric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 31–37

### ВВЕДЕНИЕ

Органические полимеры, содержащие в своей структуре атом бора, известны давно. В основополагающих работах В.В. Коршака [1, 2] и работах ряда зарубежных ученых [3-7] отмечается актуальность фундаментальных исследований по развитию методов синтеза борсодержащих полимеров и востребованность практического исполь-

зования новых полимерных материалов с прогнозируемым комплексом свойств. Эфиры борной кислоты широко используется в промышленности, например, в качестве отвердителя для эпоксидных смол, катализатора в органическом синтезе [8], компонента для синтеза модифицированных фенольных и эпоксидных смол [3, 9], компонента синтетических трансмиссионных машинных масел

[10], а также в качестве специфического комплексообразователя для антител, иммобилизованных на гетероароматических соединениях [11].

Несмотря на ограниченное число способов получения борсодержащих полимеров, проблема синтеза новых термостойких полимерных соединений является весьма актуальной в связи с постоянно увеличивающимися требованиями к композиционным, абляционным и другим материалам. В настоящее время при использовании борсодержащих полимеров удается сохранить высокие прочностные характеристики материалов различного назначения при повышенной (более 300 °С) температуре.

Наличие лакуны у атома бора в органических полимерных соединениях делает их способными к присоединению по свободной Р<sub>z</sub>-орбитали различных атомов и групп, обладающих неподеленными парами электронов. Эта способность обуславливает практическое применение борорганических полимеров, например, в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов, для улучшения взаимодействия на границе раздела фаз, наполнителей, в частности неорганических (за счет атома бора) с полимерной основой (за счет органической части) [12-15].

Из борорганических полимеров в настоящее время наиболее широко используются модифицированные бором фенольные смолы. Они обладают высокой термической устойчивостью, а их синтез относительно простой и не требует сложной аппаратуры.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Трифениловый эфир борной кислоты (соединение I).** В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, помещали 57,52 г (0,611 моль) фенола, 11,45 г (0,185 моль) борной кислоты и 77 мл *o*-ксилола. Реакционную массу нагревали до кипения (129,5 °С). По истечении 3,0 ч, реакцию прекратили, количество выделившейся воды составило 9,5 мл. Непрореагировавший фенол и *o*-ксилол отгоняли в вакууме (1 мм рт.ст.). Трифенилборат перегоняли в вакууме, T<sub>кип.</sub> = 230-240 °С (1 мм рт.ст.). Выход 49,90 г (92%), T<sub>пл.</sub> = 98-101 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2839; 1599; 1450; 1377; 1304; 899; 721. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,15 т (3H, H<sup>d</sup>, J 7,4 Гц), 7,20 д (6H, H<sup>2,6</sup>, J 8,4 Гц), 7,37 т (6H, H<sup>3,5</sup>, J 8,4, J 7,4, J 1,6 Гц). Спектр <sup>11</sup>B ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 16,39 с (BO<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>).

**Реакция трифенилбората с триоксаном (соединение II).** а. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, помещали 49,90 г (0,172 моль) трифенилового эфира борной кислоты (I) и 50 мл *o*-ксилола. Реакцию проводили в среде сухого азота. Реакционную массу нагревали до 80 °С, добавляли 2,5 г (0,022 моль) эфирата трехфтористого бора, перемешивали 25 мин, далее порциями (по 0,5-1,0 г) дозировали 12,84 г (0,143 моль) триоксана. Температура реакционной массы не должна быть выше 110 °С. По окончании дозировки триоксана реакционную массу выдерживали 1 ч при 90 °С при перемешивании. *o*-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм рт.ст.), реакционную массу сушили при 90 °С 2 ч. Полученный олигомер растворяли в 5-кратном объеме этилового спирта и фильтровали. Спирт отгоняли и досушивали в вакууме (1 мм рт.ст.) при 150 °С 1 ч. Выход (соединение II) 50,23 г (94%). Характеристическая вязкость 0,056 дл/г. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3013-3600; 2918; 1599; 1503; 1454; 1348; 1224; 818; 753. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD), δ, м.д.: 3,84 с (6H, CH<sub>2</sub>), 6,71 д (12H, H<sup>2,6</sup>, J 8,4, J 1,7 Гц), 6,81 д (12H, H<sup>3,5</sup>, J 8,4, J 2,8 Гц). Спектр <sup>11</sup>B ЯМР (CD<sub>3</sub>OD), δ, м.д.: 0,34 с (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>), 18,45 с (BO<sub>3</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub>]<sub>3</sub>). Найдено, %: С 78,00; Н 4,95. [C<sub>19,5</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. Вычислено, %: С 76,00; Н 4,92. Средняя молекулярная масса составила 3150 а.е.м.

б. Реакцию трифенилбората и триоксана проводили в расплаве трифенилбората в среде сухого азота. В колбу помещали предварительно расплавленный при 105 °С 49,90 г (0,172 моль) трифенилборат, добавляли 0,83 г (0,007 моль) эфирата трехфтористого бора, выдерживали 25 мин и порциями (по 0,5-1,0 г) дозировали триоксан. Далее поступали так же, как описано в способе а. Выход (соединение II) 50,49 г (94%). Характеристическая вязкость 0,098 дл/г. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>OD), δ, м.д.: 3,84 с (6H, CH<sub>2</sub>), 6,74 д (12H, H<sup>2,6</sup>, J 8,2, J 1,7 Гц), 6,83 д (12H, H<sup>3,5</sup>, J 8,2, J 2,4 Гц). Средняя молекулярная масса составила 5500 а.е.м.

**Взаимодействие полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты с серой.** В алюминиевый бюкс помещали 1,382 г полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты, 0,372 г технической серы, 0,054 г оксида цинка, 0,032 г каптакса, 0,160 г тиурама Д и несколько капель диметилформамида. Бюкс помещали в термощкаф при температуре 200 °С на 1,5 ч. Для определения выделения сероводорода при отверждении кусочек

фильтровальной бумаги пропитывали насыщенным раствором ацетата свинца и накрывали им бюкс, в котором происходило взаимодействие. О наличии сероводорода судили по изменению цвета на черный.

От отвержденных образцов отбирали пробу массой 1 г и помещали в фильтр для того, чтобы весь образец количественно оставался на фильтре. Пробу взвешивали с точностью до 0,5 мг и в стаканчике помещали в бюкс. Экстракцию проводили ацетоном до тех пор, пока капля экстрагента не перестала оставлять пятна после испарения с поверхности стекла. Гель-фракцию сушили до постоянной массы. Эксперимент повторяли 5 раз. Содержание гель-фракции составило 99%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3310; 2820; 2507; 1602; 1412; 1315; 1160; 1031; 926; 775; 698; 571.

**Взаимодействие полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с эпоксидной смолой.** Навеску олигомера 1 г растворяли несколькими каплями диметилформаида в алюминиевом бюксе, добавляли 1,86 г эпоксидной смолы и помещали в термощкаф с температурой 150 °С на 30 мин. При этом диметилформаид испарялся, и происходило отверждение массы.

От отвержденных образцов отбирали пробу массой 1 г и упаковывали в предварительно взвешенный стаканчик из фильтровальной бумаги для того, чтобы весь образец количественно оставался на фильтре. Пробу взвешивали с точностью до 0,5 мг и в стаканчике помещали в экстрактор Соклета емкостью 30 мл. Экстракцию проводили ацетоном до тех пор, пока капля экстрагента из экстрактора не перестала оставлять пятна после испарения с поверхности стекла. Гель-фракцию сушили до постоянной массы. Эксперимент повторяли 5 раз. Содержание гель-фракции составило 98%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3434; 2918; 1698; 1607; 1508; 1451; 1361; 1229; 1179; 1102; 1029; 824.

Дифференциальный термогравиметрический анализ выполняли на приборе METTLER TOLDO 851<sup>e</sup> в интервале температур 25-900 °С в токе сухого азота и воздуха, скорость протяжки азота 30 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин, материал тигля –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Молекулярную массу полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты определяли методом концевых групп. В круглодонную колбу помещали олигомер, уксусный ангидрид и пиридин. Кипятили в течение 1 ч и отгоняли непрореагировавший уксусный ангидрид и пиридин в вакууме. Содержимое колбы досушивали в вакууме (1 мм рт.ст.) до постоянной массы. Среднюю молекулярную массу определяли по увеличению массы навески.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее удобным способом получения трифенилбората (соединение I) является этерификация борной кислоты (1 моль) фенолом (3 моль) в *o*-ксилоле с азеотропной отгонкой воды и последующей перегонкой трифенилбората под вакуумом в токе аргона или азота [16].

Нами исследована реакция поликонденсации трифенилбората с триоксаном (схема 1) в *o*-ксилоле в присутствии эфира трехфтористого бора в качестве катализатора. При температуре выше 101 °С трифенилборат полностью переходит в жидкое состояние. В связи с этим была проведена его реакция с триоксаном в расплаве. Начало экзотермической реакции наблюдалось уже при добавлении 1/3 части катализатора. Реакцию проводили с отгонкой воды, при этом увеличивалась вязкость реакционной массы.

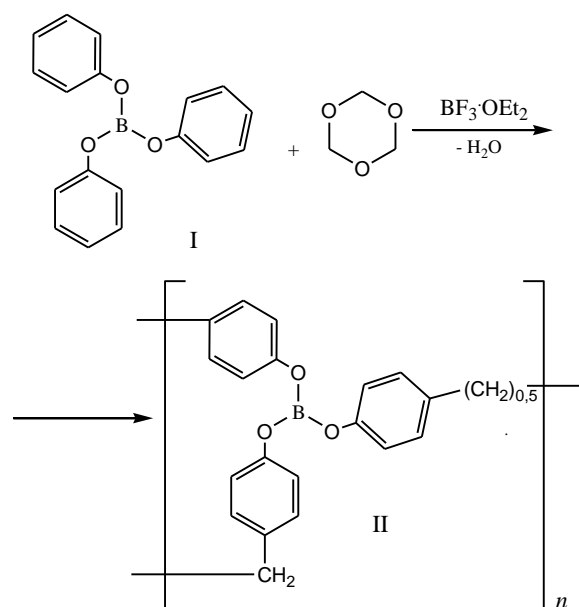


Схема 1. Реакция поликонденсации трифенилбората с триоксаном  
Scheme 1. Polycondensation reaction of triphenylborate with trioxane

Спектры полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (II), полученного как с использованием растворителя, так и без растворителя, в расплаве мономера, идентичны.

ИК-спектр (рис. 1) содержит характеристические колебания связей 1,4-дизамещенного бензола при 753 и 818  $\text{см}^{-1}$  (ср.) [17]. Валентные колебания связи C–O представлены интенсивной полосой при 1224  $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания связи B–O представлены интенсивной широкой полосой при 1348  $\text{см}^{-1}$  [18], деформационные колебания связи  $\text{C}_{sp^3}\text{--H}$  – интенсивной полосой при 1454  $\text{см}^{-1}$ . По-

лосы при 1503 и 1592  $\text{cm}^{-1}$  характерны для валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{C}$  в ароматических соединениях. Валентные колебания протонов ароматического кольца представлены интенсивной полосой при 2918  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивная широкая диффузная полоса в области 3013-3600  $\text{cm}^{-1}$  с вершиной при 3365  $\text{cm}^{-1}$  характеризует межмолекулярную водородную связь в полимере [17].

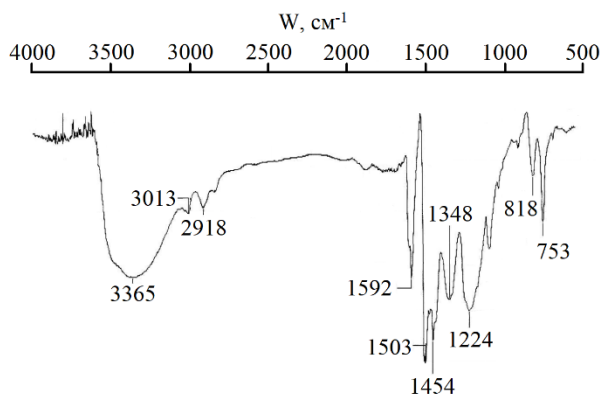


Рис. 1. ИК-спектр полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты

Fig. 1. IR spectrum of boric acid polymethylene-*p*-triphenyl ester

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты (соединение II) присутствуют дублетные сигналы, характерные для *орто*- и *мета*-протонов бензольного кольца с центрами при 6,71 и 6,81 м.д. соответственно, синглет протонов метиленовой группы при 3,84 м.д.

Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  соединения (II) содержит синглет при 18,45 м.д., характерный для эфиров борной кислоты, и синглет при 0,38 м.д., характерный для эфирата трехфтористого бора.

Причиной гидроксиметилирования фенольного кольца бората преимущественно в *пара*-положение являются стерические затруднения [16].

Средняя молекулярная масса полученных обоими способами олигомеров была определена по методу концевых групп путем ацетилирования уксусным ангидридом и составила 3150 а.е.м. для олигомера, полученного в растворе, 5500 а.е.м. – в случае проведения реакции в отсутствие растворителя.

Изучение термической и термоокислительной деструкции олигомера методом ДТА позволяет отнести полученный продукт к классу термостойких. Значительных различий при термической деструкции между олигомерами, полученными разными способами, не наблюдается. При термической деструкции в токе азота, как и при термоокислительной деструкции в токе воздуха, наблюдается незначительное снижение массы образца от начальной температуры до 600  $^{\circ}\text{C}$ , которое не превышает

30% от начальной массы и не сопровождается какими-либо значимыми тепловыми эффектами. Однако свыше 600  $^{\circ}\text{C}$  термодеструкции практически не происходит (остаточная масса образца при прогреве до 900  $^{\circ}\text{C}$  составляет 61,46% от начальной массы), тогда как термоокисление до 900  $^{\circ}\text{C}$  приводит к полному окислению органической части олигомера и его разложению до борного ангидрида (11,5% от начальной массы) и сопровождается выделением тепла.

Было изучено взаимодействие полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты (II) с серной системой отверждения и эпоксидной смолой ЭД-20. Взаимодействие олигомера с серой показано на схеме 2. Для удобства восприятия на схеме показан фрагмент олигомера.

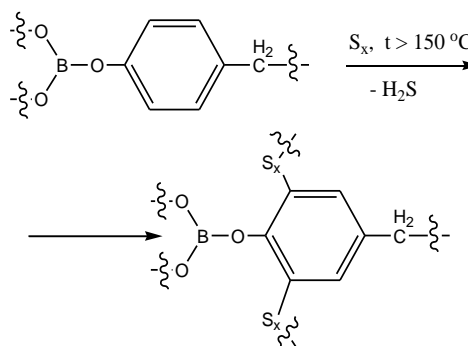


Схема 2. Отверждение полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты серной системой

Scheme 2. Curing of boric acid polymethylene-*p*-triphenyl ester with the sulfuric system

Взаимодействие изучали, анализируя ИК-спектры после экстракции ацетоном. Выделение сероводорода при отверждении устанавливали по ацетату свинца.

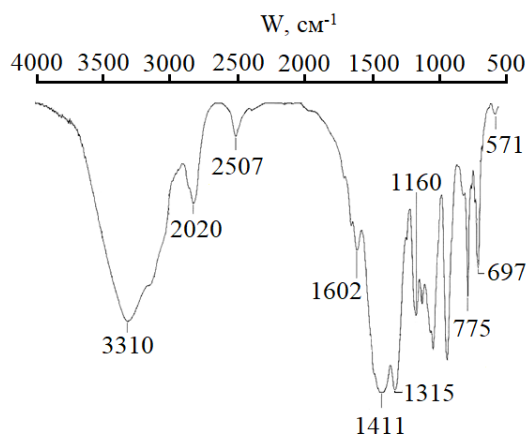


Рис. 2. ИК-спектр гелевой фракции продукта отверждения полиметилена-*p*-трифенилового эфира борной кислоты серной системой

Fig. 2. IR spectrum of the gel fraction of the cured product of boric acid polymethylene-*p*-triphenyl ester with a sulfuric system

В ИК-спектре после взаимодействия с серной системой (рис. 2) происходят изменения в ароматической области. Наблюдается смена полос, характерных для дизамещенного бензола при 753 и 818 см<sup>-1</sup> на полосы, характерные для три- и тетразамещенных бензолов при 698 и 775 см<sup>-1</sup>. Также появляется слабая полоса при 571 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний связи C<sub>Ar</sub>-S. Полоса при 2507 см<sup>-1</sup> принадлежит связи S-H [14].

Взаимодействие полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (II) с эпоксидной смолой может происходить как показано на схеме 3. Изучение такого взаимодействия представляет практический интерес [19].

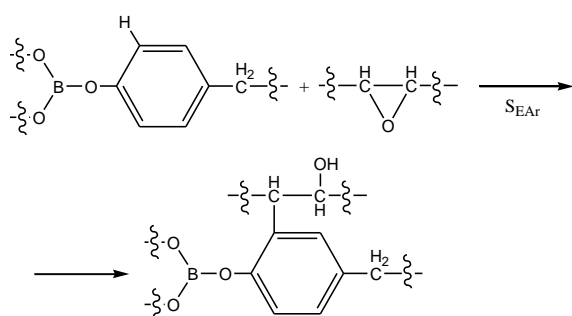


Схема 3. Отверждение полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты эпоксидной смолой  
Scheme 3. Curing of boric acid polymethylene-*p*-triphenyl ester with epoxy resin

Взаимодействие изучали, сравнивая ИК-спектры чистого олигомера и гель-фракции (рис. 3). Кроме основных полос, характерных для полимера, в спектрах гель-фракции наблюдаются полосы различной интенсивности, отсутствующие в спектре чистого олигомера. Появляется сигнал при 824 см<sup>-1</sup>, характерный для колебаний связей тризамещенного бензола, а также интенсивная полоса при 1179 см<sup>-1</sup> характеризует связь C-O раскрывшегося эпоксидного цикла [17-19].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В., Замятин В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука. 1975. 255 с.
2. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука. 1969. 411 с.
3. Abdalla M.O., Ludwick A., Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications. *Polymer*. 2003. V. 44. N 24. P. 7353-7359. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.019.
4. Wang D.C., Chang G.W., Chen Y. Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* 2008. V. 93. N 1. P. 125-133. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.021.
5. Zhu Y.J., Yuan L., Liang G.Z., Gu A.J. Green flame retarding bismaleimide resin with simultaneously good pro-

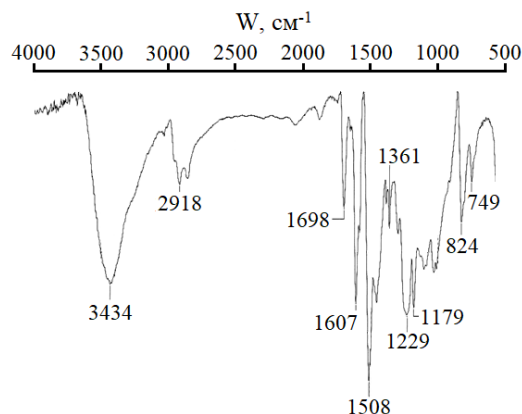


Рис. 3. ИК-спектр гель-фракции продукта отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты эпоксидной смолой  
Fig. 3. IR spectrum of the gel fraction of the cured product of boric acid polymethylene-*p*-triphenyl ester with epoxy resin

Взаимодействие олигомера с уротропином (формальдегидом) протекает в тех же условиях, что и для фенольных смол, аналогично отверждению формальдегидом [20].

#### ВЫВОДЫ

Реакцией поликонденсации трифенилбората и формальдегида с высоким выходом синтезирован полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты. Методами ИК-, <sup>1</sup>H- ЯМР, <sup>11</sup>B- ЯМР спектроскопии и элементного анализа была подтверждена структура данного олигомера. Показано, что наилучшим способом получения олигомера является синтез без использования растворителя. Показано взаимодействие олигомера с серной системой, эпоксидной смолой и уротропином. Проведенные реакции модификации позволяют отверждать олигомер с высоким содержанием гель-фракции (до 99%), что открывает широкие перспективы для использования олигомера в композиционных материалах.

#### REFERENCES

1. Korshak V.V., Zamyatina V.A., Bekasova N.I. Bororganic polymers. M.: Nauka. 1975. 255 p. (in Russian).
2. Korshak V.V. Heat resistant polymers. M.: Nauka. 1969. 411 p. (in Russian).
3. Abdalla M.O., Ludwick A., Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications. *Polymer*. 2003. V. 44. N 24. P. 7353-7359. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.019.
4. Wang D.C., Chang G.W., Chen Y. Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* 2008. V. 93. N 1. P. 125-133. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.021.
5. Zhu Y.J., Yuan L., Liang G.Z., Gu A.J. Green flame retarding bismaleimide resin with simultaneously good processing characteristics, high toughness and outstanding ther-

- cessing characteristics, high toughness and outstanding thermal stability based on a multi-functional organic boron compound. *Polym. Degrad. Stabil.* 2015. V. 118. P. 33-44. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.012.
6. **Gao J.G., Liu Y.F., Wang F.L.** Structure and properties of boron-containing bisphenol-A formaldehyde resin. *Europ. Polym. J.* 2001. V. 37. N 1. P. 207-210. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00095-1.
  7. **Wang S.J. Jing X.L., Wang Y., Si J.J.** High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: The effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins. *Polym. Degrad. Stabil.* 2014. V. 99. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.011.
  8. **Ramirez J., Lillo V., Segarra A.M., Fernandez E.** Catalytic asymmetric boron-boron addition to unsaturated molecules. *Comptes Rendus Chimie.* 2006. V. 10. N 3. P. 138-151.
  9. **Tan X., Huang N., Shang Y., Li Y., Xue H.** Synthesis and characterization of boron-modified phenolic resin with high content of hydroxymethyl groups. *Chem. Abstr.* 2002. V. 136. N 14. P. 964.
  10. **Morita E.** Lubricating oil composition for automotive transmissions: Japan pat. JP 2002 226 882. *Chem. Abstr.* 2002. V. 137. N 10. P. 1030.
  11. **Kuzuhara N.** Immunoassay for quantitating pteridine compounds: Japan pat. JP 08 201 385. *Chem. Abstr.* 1996. V. 125. N 19. P. 575.
  12. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V.** Study of the modifying effect of additions of boric acid polymethylene-p-triphenyl ester in rubber-based polymer composites. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2012. V. 39. P. T/17-T/20.
  13. **Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В., Нартов А.С.** Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков. Часть 2. *Каучук и резина.* 2014. № 2. С. 12-15.
  14. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V., Nartov A.S., Anan'eva E.S.** A study of the modifying effect of additions of boric acid polymethylene-p-triphenyl ester in rubber-based polymer composites: part 3. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2016. V. 43. P. T11-T14.
  15. **Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В.** Повышение термо- и износостойкости полимерных композиционных композиций добавками полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 87-89.
  16. **Lenskii M.A., Shul'ts E.E., Androshuk A.A. Tolstikov G.A.** Reaction of triphenyl borate with 1,3,5-trioxane. *Russ. J. Org. Chem.* 2009. V. 45. N 12. P. 1772-1775. DOI: 10.1134/S1070428009120045.
  17. **Тарасевич Б.Н.** ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ им. Ломоносова, хим. факультет, кафедра орг. хим. 2012. 55 с.
  18. **Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 438 с.
  19. **Андрощук А.А., Ленский М.А., Белоусов А.М.** Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой. *Пласт. массы.* 2009. № 10. С. 22-25.
  20. **Кноп А., Шейб В.** Фенольные смолы и материалы на их основе. Пер. с англ. под ред. Ф.А. Шутова. М.: Химия. 1983. 280 с.
  - mal stability based on a multi-functional organic boron compound. *Polym. Degrad. Stabil.* 2015. V. 118. P. 33-44. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.012.
  6. **Gao J.G., Liu Y.F., Wang F.L.** Structure and properties of boron-containing bisphenol-A formaldehyde resin. *Europ. Polym. J.* 2001. V. 37. N 1. P. 207-210. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00095-1.
  7. **Wang S.J. Jing X.L., Wang Y., Si J.J.** High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: The effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins. *Polym. Degrad. Stabil.* 2014. V. 99. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.011.
  8. **Ramirez J., Lillo V., Segarra A.M., Fernandez E.** Catalytic asymmetric boron-boron addition to unsaturated molecules. *Comptes Rendus Chimie.* 2006. V. 10. N 3. P. 138-151.
  9. **Tan X., Huang N., Shang Y., Li Y., Xue H.** Synthesis and characterization of boron-modified phenolic resin with high content of hydroxymethyl groups. *Chem. Abstr.* 2002. V. 136. N 14. P. 964.
  10. **Morita E.** Lubricating oil composition for automotive transmissions: Japan pat. JP 2002 226 882. *Chem. Abstr.* 2002. V. 137. N 10. P. 1030.
  11. **Kuzuhara N.** Immunoassay for quantitating pteridine compounds: Japan pat. JP 08 201 385. *Chem. Abstr.* 1996. V. 125. N 19. P. 575.
  12. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V.** Study of the modifying effect of additions of boric acid polymethylene-p-triphenyl ester in rubber-based polymer composites. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2012. V. 39. P. T/17-T/20.
  13. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V., Nartov A.S.** A study of the modifying effect of additives of polymethylene-p-triphenyl boric acid ester in polymer composite materials based on rubbers. Part 2. *Kauchuk Resinal.* 2014. N 2. P. 12-15 (in Russian).
  14. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V., Nartov A.S., Anan'eva E.S.** A study of the modifying effect of additions of boric acid polymethylene-p-triphenyl ester in rubber-based polymer composites: part 3. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2016. V. 43. P. T11-T14.
  15. **Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V.** Increasing the thermal and wear resistance of polymeric friction compositions with additives of boronic acid polymethylene-p-triphenyl ester. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 7. P. 87-89 (in Russian).
  16. **Lenskii M.A., Shul'ts E.E., Androshuk A.A. Tolstikov G.A.** Reaction of triphenyl borate with 1,3,5-trioxane. *Russ. J. Org. Chem.* 2009. V. 45. N 12. P. 1772-1775. DOI: 10.1134/S1070428009120045.
  17. **Tarasevich B.N.** IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. М.: MSU. Lomonosov, khim. faculty, department org. chemical 2012. 55 p. (in Russian).
  18. **Prech E., Byulman F., Affolter K.** Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data. Trans. with English. М: Mir; BINOMIAL. Laboratory of knowledge. 2006. 438 p. (in Russian).
  19. **Androshchuk A.A., Lenskii M.A., Belousov A.M.** Interaction of polyesters and polymethylene ethers of phenols and boric acid with epoxy resin. *Plast. Massy.* 2009. N 10. P. 22-25 (in Russian).
  20. **Knop A., Sheib V.** Phenolic resins and materials based on them. Trans. with English. Ed. by F. Shutova. М.: Khimiya. 1983. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 04.07.2018  
 Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2019