

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОХИНОНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ**М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, Д.В. Корабельников, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий**

Максим Александрович Ленский*, Алексей Николаевич Новицкий

Лаборатория медицинской химии, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, Российская Федерация, 659322

Кафедра химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. имени Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

E-mail: lenskiy@bk.ru *, noval94@mail.ru

Дмитрий Валерьевич Корабельников, Андрей Викторович Ожогин

Кафедра химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. имени Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

E-mail: korabelnikovdv@mail.ru, 6452696@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

Полиэтерификацией борной кислоты гидрохиноном в о-ксилоле с азеотропной отгонкой воды получены полиэферы гидрохинона и борной кислоты. При добавлении эквимольных количеств фенола в реакцию между борной кислотой и гидрохиноном получен смешанный полиэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты. Из соотношения интегральных интенсивностей протонов фенола и протонов гидрохинона установлено, что присоединение фенола к полидиэфир гидрохинона и борной кислоты происходит на 80%. Синтезированные полиэферы были подвергнуты взаимодействию с формальдегидом, используя о-ксилол в качестве растворителя и катализатор - эфират трехфтористого бора. Методом концевых групп было определено, что все полученные соединения имеют небольшую молекулярную массу и относятся к классу олигомеров. Подтверждение структуры синтезированных олигомеров было произведено с помощью элементного анализа, ИК и ЯМР (¹H, ¹³C) спектроскопии. Все полученные соединения имеют хорошую адгезию к стеклу, древесине и металлу. Изучена термическая деструкция образцов в токе азота при 900 °С, остаточная масса для полиэферов составляет от 49 до 53%, для полиметилэферов – от 18,5 до 31%. Остаточная масса при термоокислительной деструкции в токе воздуха при 600 °С для полиэферов составляет от 62 до 65%, для полиметилэферов – от 37 до 44%. Изучена реакция модификации синтезированных олигомеров с серной системой отверждения и эпоксидной смолой. Максимальное содержание нерастворимой гель-фракции при отверждении серной системой при температуре 220 °С достигает 94% для полиметилдиэфира гидрохинона и борной кислоты, минимальное 68% для политриэфира гидрохинона и борной кислоты. Максимальное содержание нерастворимой гель-фракции при отверждении эпоксидной смолой при температуре 150 °С для полиэферов лежит в пределах 52 – 66%, для полиметилэферов 50 – 61%.

Ключевые слова: гидрохинон, борная кислота, полиэферы, полиметилэферы, термостойкость, отверждение, ЯМР спектры

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BORON-CONTAINING OLIGOMERS BASED ON HYDROQUINONE AND BORIC ACID

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

Maxim A. Lenskiy *, Alexey N. Novitskiy

Laboratory of Medical Chemistry, Institute of Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the RAS, Socialist st., 1, Biysk, 659322, Russia

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*, noval94@mail.ru

Dmitriy V. Korabel'nikov, Andrei V. Ozhogin

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: korabelnikovdv@mail.ru, 6452696@mail.ru

Elvira E. Shul'ts

Laboratory of Medical Chemistry, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS, Akademika Lavrentieva ave., 9, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

By polyesterification of boric acid with hydroquinone in o-xylene with azeotropic distillation of water, polyesters of hydroquinone and boric acid are obtained. By adding equimolar amounts of phenol to the reaction between boric acid and hydroquinone, a mixed polyester of hydroquinone, phenol and boric acid is obtained. From the ratio of the integral intensity of phenol protons to hydroquinone protons, it was found that the addition of phenol to the hydroquinone polydiester and boric acid occurs by 80%. The synthesized polyesters reacted with formaldehyde using o-xylene as a solvent and a boron trifluoride etherate catalyst. By the method of end groups it was determined that all the compounds obtained have a small molecular weight and belong to the class of oligomers. The structure of the synthesized oligomers was confirmed by elemental analysis, IR and NMR (^1H , ^{13}C) spectroscopy. All compounds obtained have a good adhesion to glass, wood and metal. The thermal destruction of samples in a flow of nitrogen at 900 °C was studied, the residual mass for polyesters is from 49 to 53%, for polymethylene ester - from 18.5 to 31%. The residual mass during thermo-oxidative degradation in an air flow at 600 °C for polyesters is from 62 to 65%, for polymethylene ester from 37 to 44%. The reaction of the modification of synthesized oligomers with a sulfur curing system and epoxy resin was studied. The maximum content of insoluble gel fraction when cured by sulfuric system at a temperature of 220 °C reaches 94% for polymethylene diester hydroquinone and boric acid, the minimum is 68% for the polytriester of hydroquinone and boric acid. The maximum content of insoluble gel fraction when cured with epoxy resin at a temperature of 150 °C for polyesters is in the range 52 - 66 %, for polymethylene ester 50 - 61%.

Key words: hydroquinone, boric acid, polyesters, polymethylene esters, heat resistance, curing, NMR-spectra

Для цитирования:

Ленский М.А., Шульц Э.Э., Корабельников Д.В., Ожогин А.В., Новицкий А.Н. Синтез и свойства борсодержащих олигомеров на основе гидрохинона и борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 4–11

For citation:

Lenskiy M.A., Shul'ts E.E., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Novitskiy A.N. Synthesis and properties of boron-containing oligomers based on hydroquinone and boric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 4–11

ВВЕДЕНИЕ

Фенолформальдегидные смолы в основном используются в армированных терморезистивных материалах. Фенольные смолы обладают различными свойствами, такими как термическая стабильность, огнестойкость, электроизоляция и механическая прочность [1-3]. Они широко используются в качестве абляционных материалов, огнеупоров, пеноматериалов и фрикционных материалов. Основным недостатком является наличие метиленовых и фенольных групп которые легко подвержены окислению. Таким образом, процесс окисления существенно влияет на их термостойкость, в то же время требования по термостойкости материалов за последние годы увеличились. Решением отмеченной проблемы может являться модификация фенолформальдегидных смол на основе гидрохинона. Первый способ – это введение структуры с более высокой термостойкостью, такой как имидная группа, триазиновое кольцо и полисульфон; второй способ – введение соединений, содержащих неорганические элементы, такие как бор [4], кремний [5], фосфор [6, 7], цирконий [8], титан [9] и т.д., которые имеют хорошие антиокислительные свойства.

Эффективность борсодержащих соединений в качестве огнезащитных материалов объясняется тем, что при термическом разложении образуется непроницаемое покрытие из борного ангидрида, исключающее доступ кислорода и предотвращающее дальнейшее распространение горения.

Фенольная смола, модифицированная борной кислотой, представляет собой смолу с превосходными характеристиками, такими как термостойкость, механическая прочность, электрические свойства и защита от нейтронного излучения [10-13].

Целью данной работы является получение полиэфиров борной кислоты на основе гидрохинона и их дальнейшее взаимодействие с формальдегидом в присутствии эфира трифтористого бора, в качестве катализатора, определение термических свойств полученных соединений и изучение реакций модификации серной системой вулканизации и эпоксидной смолой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР растворов соединений получали на спектрометрах Bruker AV-300 [рабочие частоты, МГц 300,13 (^1H)], AM-400 [рабочие частоты, МГц 400,13 (^1H) и 100,61 МГц (^{13}C)] и

Bruker AV-600 [рабочие частоты, МГц 600,13 (^1H) и 150,90 (^{13}C)]. Химические сдвиги измеряли относительно остаточных сигналов растворителя: CDCl_3 (δ_{H} 7,24 м.д.), CD_3OD (δ_{H} 3,34 м.д.) или $\text{DMSO } d_6$ (δ_{H} 2,50 и 3,31 м.д. и δ_{C} 39,50 м.д.).

ИК спектры получали на приборе VECTOR-22 в таблетках с KBr.

Элементный анализ выполняли на СНН-анализаторе (модель 1106, Carlo Erba, Италия). Зольность определяли после сжигания навески образца в кислороде.

Температуру размягчения определяли по ГОСТ 15088-2014 "Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика", метод В50 (нагрузка 50 Н; скорость повышения температуры 50 °С/ч).

Среднечисловую молекулярную массу определяли методом концевых групп уксусно-ангидридным способом [14].

Изучение термической деструкции проводили методом дифференциального термогравиметрического анализа, который выполняли на приборе METTLER TOLEDO 851e. Навески полимерных композиций массой 0,1 г нагревали до 900 °С в токе сухого азота и до 600 °С в токе сухого воздуха, скорость протяжки газа – 30 мл/мин, скорость нагрева – 10 °С/мин, материал тигля – Al_2O_3 .

Для синтеза были использованы *o*-ксилол марки «ч.», фенол дистиллированный марки «ч.д.а.», борная кислота марки «ч.», гидрохинон марки «ч.», параформальдегид марки «ч.».

Общая методика синтеза полиэфиров аналогична методике получения трифенилового эфира борной кислоты [15].

Полидизэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение 1). Кипятили при перемешивании смесь борной кислоты (17,17 г, 0,278 моль) и гидрохинона (30,55 г, 0,278 моль) в *o*-ксилоле (100,0 мл) в течение 2 ч. Выход продукта составил 42,99 г (90%). Найдено, %: С 52,31; Н 3,55; зола (B_2O_3) 26,42. Вычислено, %: С 53,02; Н 3,68; зола (B_2O_3) 25,63. Спектр ^1H ЯМР (CD_3OD), δ_{H} , м.д.: 6,57 с (1H, $\text{H}^{2,3,5,6}$). Спектр ^{13}C ЯМР (CD_3OD), δ_{C} , м.д.: 116,11 ($\text{C}^{2,3,5,6}$); 150,20 ($\text{C}^{1,4}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 756; 831; 1211; 1367; 1471; 1515; 1597; 3000-3600.

Политриэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение 2). Смесь борной кислоты (11,45 г, 0,185 моль) и гидрохинона (30,55 г, 0,278 моль) в *o*-ксилоле (100,0 мл) кипятили при перемешивании 6 ч. Выход продукта составил

37,88 г (90%). Найдено, %: С 61,02; Н 4,45; зола (B_2O_3) 19,54. Вычислено, %: С 62,50; Н 3,47; зола (B_2O_3) 20,14. Спектр 1H ЯМР (CD_3OD), δ_H , м.д.: 6,66 с (1H, $H^{2,3,5,6}$). Спектр ^{13}C ЯМР (CD_3OD), δ_C , м.д.: 116,10 ($C^{2,3,5,6}$); 150,19 ($C^{1,4}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 757; 832; 1212; 1368; 1472; 1515; 1597; 3000-3600.

Политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение 3). Смесь борной кислоты (11,45 г, 0,185 моль), гидрохинона (20,37 г, 0,185 моль) и фенола (17,43 г, 0,185 моль) кипятили в *o*-ксилоле (100,0 мл) 6 ч. Выход продукта составил 28,66 г (91%). Найдено, %: С 67,01; Н 4,55; зола (B_2O_3) 19,51. Вычислено, %: С 65,92; Н 5,93; зола (B_2O_3) 17,71. Спектр 1H ЯМР (CD_3OD), δ_H , м.д.: 6,69 с (5H, $H^{2,3,5,6}$), 6,80 м (3H, $H^{2',4',6'}$, $J_{4'-3', 4'-5'} 6,6$ Гц, $J_{4'-6', 4'-2'} 1,2$ Гц), 7,15 т (2H, $H^{3',5'}$, $J_{3'-2', 5'-6'} 7,8$ Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 705; 757; 830; 1210; 1368; 1472; 1515; 1604; 2849; 3000-3600.

Взаимодействие полиэфиров с формальдегидом проводили по методике получения полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты [15].

Полиметилендиэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение 4). Реакцией полидиэфира гидрохинона и борной кислоты (49,73 г, 0,366 моль) с параформальдегидом (9,15 г, 0,305 моль) в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ (2,3 г, 0,016 моль) в *o*-ксилоле (100,0 мл) получили соединение (4). Выход продукта составил 50,38 г (93%). Найдено, %: С 53,48; Н 4,55; зола (B_2O_3) 26,15. Вычислено, %: С 56,83; Н 3,38; зола (B_2O_3) 23,55. Спектр 1H ЯМР (CD_3OD), δ_H , м.д.: 3,83 с (1H, CH_2); 6,68 с (1H, $H^{3,6}$). Спектр ^{13}C ЯМР (CD_3OD), δ_C , м.д.: 31,42 (CH_2); 116,10 ($C^{3,6}$); 129,86 ($C^{2,5}$); 150,69 ($C^{1,4}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 756; 832; 1213; 1238; 1367; 1471; 1514; 1610; 3000-3600.

Полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение 5). Получили реакцией 2 (45,32 г, 0,261 моль) с параформальдегидом (6,56 г, 0,217 моль) в *o*-ксилоле (100,0 мл) в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ (2,88 г, 0,020 моль). Выход продукта составил 46,25 г (92%). Найдено, %: С 63,59; Н 3,95; зола (B_2O_3) 21,14. Вычислено, %: С 66,03; Н 3,14; зола (B_2O_3) 18,24. Спектр 1H ЯМР (CD_3OD), δ_H , м.д.: 3,83 с (1H, CH_2); 6,67 с (1H, $H^{3,6}$). Спектр ^{13}C ЯМР (CD_3OD), δ_C , м.д.: 31,80 (CH_2); 116,19 ($C^{3,6}$); 129,84 ($C^{2,5}$); 151,20 ($C^{1,4}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 758; 830; 1210; 1357; 1471; 1514; 1611; 2917; 3000-3600.

Полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение 6). Получили при взаимодействии 3 (43,22 г, 0,204 моль) с параформальдегидом (5,10 г, 0,170 моль) в *o*-ксилоле (100,0 мл) в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ (2,88 г, 0,020 моль). Выход продукта составил 40,56 г (89%). Найдено, %: С 66,68; Н 4,33; зола (B_2O_3) 19,08. Вычислено, %: С 67,88; Н 3,83; зола (B_2O_3) 16,69. Спектр 1H ЯМР (CD_3OD), δ_H , м.д.: 3,84 с (2H, CH_2); 6,65 с (2H, $H^{3,6}$); 6,79 м (3H, $H^{2',4',6'}$); 7,15 т (2H, $H^{3',5'}$). Спектр ^{13}C ЯМР (CD_3OD), δ_C , м.д.: 31,45 (CH_2); 115,48 ($C^{2,6}$); 116,19 ($C^{3,6}$); 119,30 (C^4); 128,12 ($C^{2,5}$); 150,22 ($C^{1,4}$); 155,49 (C^1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 756; 827; 1202; 1364; 1454; 1511; 1611; 2959; 3000-3600.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Взаимодействие гидрохинона с борной кислотой проводили при кипячении смеси в *o*-ксилоле с азеотропной отгонкой воды, аналогично работам [15, 16]. В зависимости от соотношения гидрохинона и борной кислоты были получены полидиэфир 1 и политриэфир 2 гидрохинона и борной кислоты. При добавлении эквимолярных количеств фенола в реакцию между гидрохиноном и борной кислотой получен смешанный полиэфир 3.

В спектре 1H ЯМР соединения 1 наблюдается единственный синглет с вершиной при 6,57 м.д., характерный для магнитоэквивалентных протонов гидрохинона. Спектры соединения 1 и 2 идентичны.

1H ЯМР спектр соединения 3 содержит сигналы протонов гидрохинона и фенола. Синглетом при 6,69 м.д., представлены протоны гидрохинона. Протоны фенольного кольца представлены мультиплетом с центром при 6,80 м.д., характерным для *o*- и *n*-протонов, и триплетом при 7,15 м.д., характерным для *m*-протонов. Из соотношения интегральной интенсивности следует, что присоединение фенола к основному полимерному звену происходит на 80%.

Исследовано взаимодействие полученных олигомеров 1-3 с формальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора, в условиях описанных в работах [15, 16], в результате которого были получены полиметиленэфиры гидрохинона и борной кислоты 4-6.

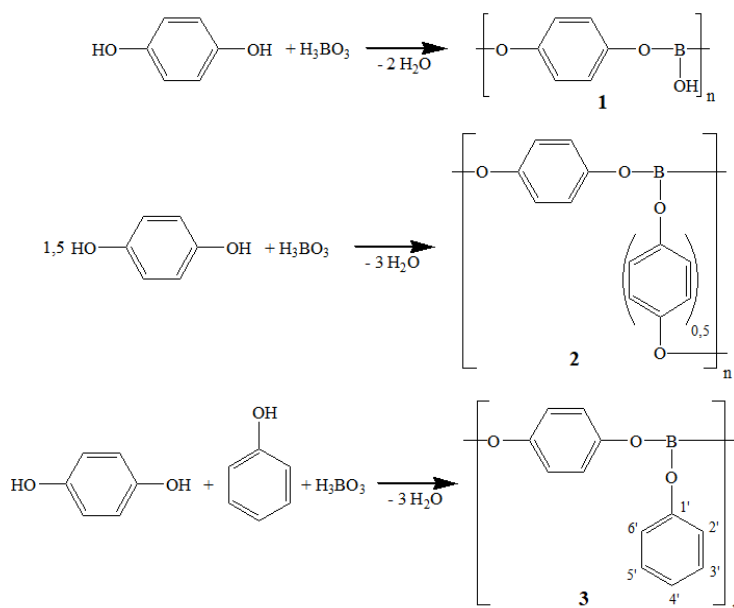


Схема 1. Получение полиэфиров. 1 – полидиэфир гидрохинона и борной кислоты; 2 – политриэфир гидрохинона и борной кислоты; 3 – политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты
Scheme 1. Obtaining polyesters. 1 – polydiester of hydroquinone and boric acid; 2 – polytriester of hydroquinone and boric acid; 3 – polytriester of hydroquinone, phenol and boric acid

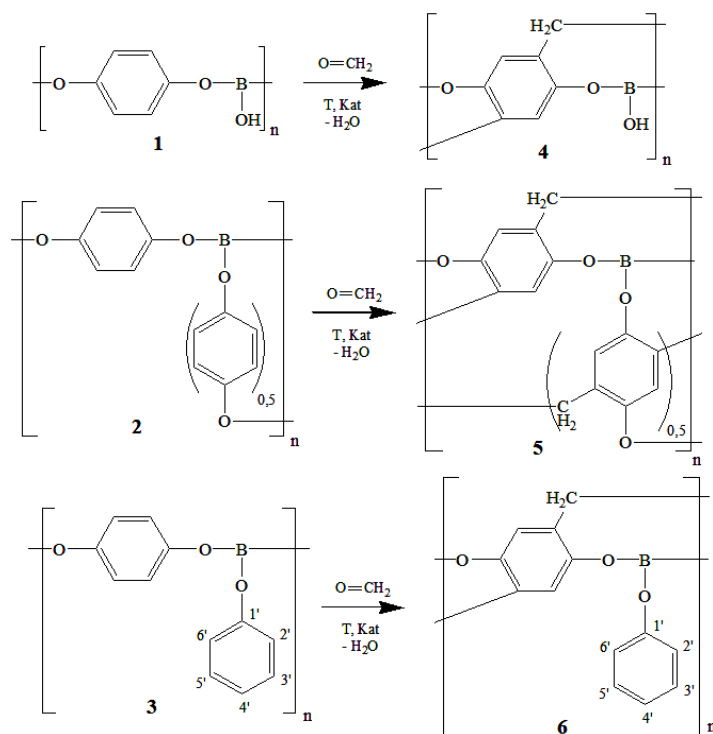


Схема 2. Получение полиметилэфиров. 4 – полиметилендиэфир гидрохинона и борной кислоты; 5 – полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты; 6 – полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты
Scheme 2. Obtaining polymethylene esters. 4 – polymethylene diester hydroquinone and boric acid; 5 – polymethylene triester of hydroquinone and boric acid; 6 – polymethylene triester of hydroquinone, phenol and boric acid

В ¹H ЯМР спектре соединения **4** присутствуют синглет при 6,68 м.д. характерный для протонов гидрохинона, и синглет протонов метиленовой группы при 3,83 м.д. Спектры соединений **4** и **5** идентичны.

Спектр ¹H ЯМР соединения **6** образован синглетом при 3,84 м.д. характерным для протонов метиленовой группы. Синглет при 6,65 м.д. характерен для протонов гидрохинона. Мультиплетом с центром при 6,79 м.д. представлены протоны

$H^{2,4,6}$. Триплет при 7,15 м.д. характерен для протонов $H^{3,5}$.

Строение всех полученных соединений так же подтверждено с помощью ИК, ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Свойства синтезированных олигомеров представлены в таблице. Все соединения имеют относительно невысокую температуру размягчения по Вика. Температура размягчения полиэфиров немного выше, чем у соответствующих полиметиленаэфиров. Соединение **3** имеет более низкое значение температуры размягчения по сравнению с **1** и **2**. Вероятно, это обусловлено соотношением органической части молекулы (фенильные фрагменты и метиленовые группы) к неорганической (остатки борной кислоты), т.е. чем больше органическая составляющая, тем меньше температура размягчения.

Таблица

Некоторые свойства синтезированных олигомеров
Table. Some properties of the synthesized oligomers

Соединение	Т _{разм.} (по Вика), °С	M _n	Растворимость, г/дл		
			спирт	ацетон	ДМФА
1	102	1820	12,9	16,2	л.р.
2	104	1940	10,0	12,4	л.р.
3	93	1590	11,4	14,1	л.р.
4	87	3120	8,9	11,7	л.р.
5	89	3520	5,9	8,3	л.р.
6	76	3390	6,2	8,8	л.р.

Среднечисловая молекулярная масса, определенная по методу концевых групп, для полиэфиров лежит в пределах 1590-1940 а.е.м., а для полиметиленаэфиров 3120-3520 а.е.м. Все соединения относятся к классу олигомеров, длина цепи соответствует приблизительно 7-21 звеньям.

Кривые термической деструкции олигомеров представлены на рис. 1, из которого видно, что наиболее термостойкими являются соединения **1-3**. На кривых наблюдается две основные стадии деструкции. Первая стадия разложения находится в пределах 90-570 °С, при этом снижение массы не превышает 30%. Затем сразу начинается высокоскоростная стадия разложения, которая продолжается до 700 °С, после этого скорость деструкции замедляется. Остаточная масса полиэфиров при 900 °С, лежит в пределах 49-53%. Полиметиленаэфиры гидрохинона и борной кислоты обладают меньшей термостойкостью по сравнению с полиэфирами. Деструкция полиметиленаэфиров происходит в две стадии. Первая стадия является высокоскоростной, она начинается при 100 °С и продолжается до 400 °С,

после этого сразу начинается вторая стадия. Остаточная масса при 900 °С для **4** составляет 18,5%, для **5** и **6** – 31%.

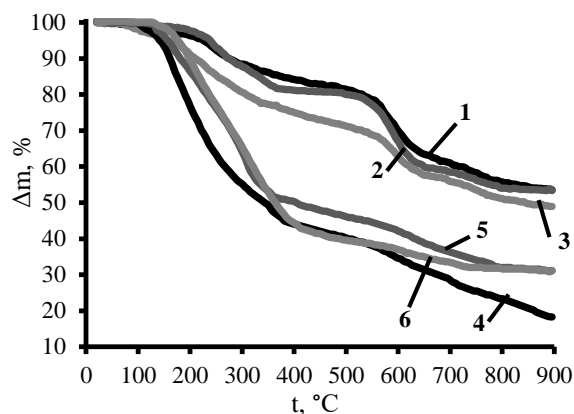


Рис. 1. Кривые потери массы при термической деструкции в токе азота. 1 – полидиэфир гидрохинона и борной кислоты; 2 – политриэфир гидрохинона и борной кислоты; 3 – политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты; 4 – полиметиленадиэфир гидрохинона и борной кислоты; 5 – полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты; 6 – полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты

Fig. 1. The curves of mass loss during thermal destruction in a flow of nitrogen. 1 – polydiester of hydroquinone and boric acid; 2 – polytriester of hydroquinone and boric acid; 3 – polytriester of hydroquinone, phenol and boric acid; 4 – polymethylene diester of hydroquinone and boric acid; 5 – polymethylene triester hydroquinone and boric acid; 6 – polymethylene triester of hydroquinone, phenol and boric acid

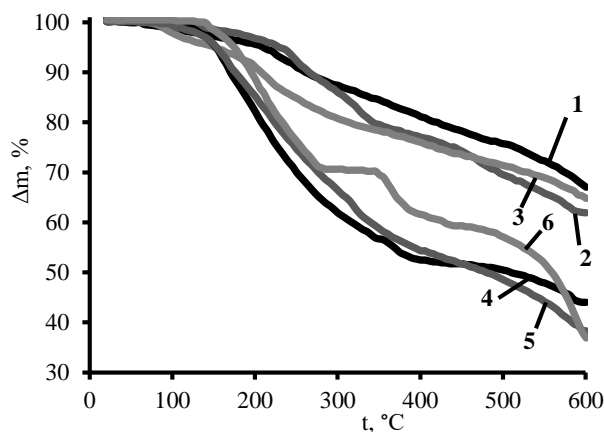


Рис. 2. Кривые потери массы при термоокислительной деструкции в токе воздуха. 1 – полидиэфир гидрохинона и борной кислоты; 2 – политриэфир гидрохинона и борной кислоты; 3 – политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты; 4 – полиметиленадиэфир гидрохинона и борной кислоты; 5 – полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты; 6 – полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты

Fig. 2. The curves of mass loss during thermal oxidation in air flow. 1 – polydiester of hydroquinone and boric acid; 2 – polytriester of hydroquinone and boric acid; 3 – polytriester of hydroquinone, phenol and boric acid; 4 – polymethylene diester of hydroquinone and boric acid; 5 – polymethylene triester hydroquinone and boric acid; 6 – polymethylene triester of hydroquinone, phenol and boric acid

Кривые термического окисления олигомеров представлены на рис. 2. Особенностью термического окисления полиэфиров является их превращение в одну стадию, которое начинается при 90-100 °С с относительно низкой скоростью и происходит до конца эксперимента. Остаточные массы образцов при 600 °С приблизительно одинаковы и составляют: **1** – 65%; **2** – 62%; **3** – 64,5%. Кривые термического окисления соединений **4** и **5** имеют одинаковый характер. Деструкция их начинается при 100 °С и проходит практически в одну стадию с высокой скоростью. Остаточная масса образцов при 600 °С составляют 44% и 37% соответственно. Деструкция соединения **6** отличается от олигомеров этой же серии. Начало разложения происходит при 140 °С, при этом с высокой скоростью до 280 °С происходит деструкция 30% олигомера. После этого окисление прекращается до 350 °С, и начинается вторая стадия, скорость которой равна скорости предыдущей стадии. Вторая стадия продолжается до 455 °С, при этом окисляется порядка 10% олигомера. После этого сразу начинается третья стадия окисления, скорость которой является самой высокой. Окисление олигомера при этом происходит очень быстро, и остаточная масса образца при конечной температуре 600 °С составляет 38%.

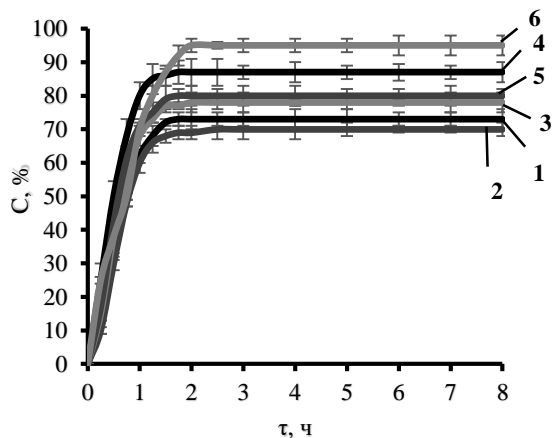


Рис. 3. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения серной системой при 220 °С. 1 – полидиэфир гидрохинона и борной кислоты; 2 – политриэфир гидрохинона и борной кислоты; 3 – политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты; 4 – полиметилендиэфир гидрохинона и борной кислоты; 5 – полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты; 6 – полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты

Fig. 3. The dependence of the content of the gel-fraction on the curing time of sulfur at 220 °С. 1 – polydiester of hydroquinone and boric acid; 2 – polytriester of hydroquinone and boric acid; 3 – polytriester of hydroquinone, phenol and boric acid; 4 – polymethylene diester of hydroquinone and boric acid; 5 – polymethylene triester hydroquinone and boric acid; 6 – polymethylene triester of hydroquinone, phenol and boric acid

На рис. 3 представлены результаты отверждения олигомеров с серной системой отверждения при 220 °С и 8 ч экспозиции [16-19]. Максимальное содержание нерастворимой гель-фракции после отверждения составляет для **4** образца 94%, **5** – 88%, **6** – 80%, процесс отверждения заканчивается за 1,5 – 2 ч. Отверждение образцов **1, 2 и 3** протекает сложнее соответствующих полиметиленэфиров, а максимальное содержание гель-фракции для них составляет 72, 68 и 78%, соответственно, процесс отверждения заканчивается за 1,5 ч.

Отверждение олигомеров с эпоксидной смолой проводили по методике описанной в работах [16, 20] при 150 °С. Соотношение олигомер:смола использовали 40:60.

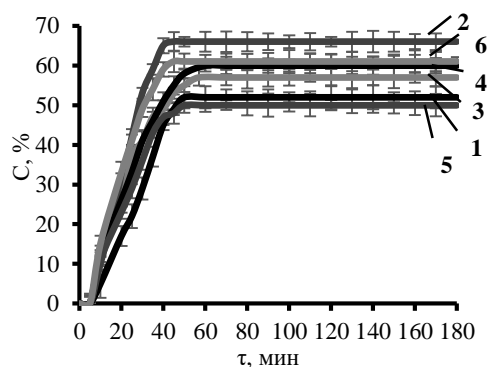


Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения при 150 °С эпоксидной смолой. 1 – полидиэфир гидрохинона и борной кислоты; 2 – политриэфир гидрохинона и борной кислоты; 3 – политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты; 4 – полиметилендиэфир гидрохинона и борной кислоты; 5 – полиметилентриэфир гидрохинона и борной кислоты; 6 – полиметилентриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты

Fig. 4. The dependence of the content of the gel-fraction on the curing time at 150 °С with epoxy resin. 1 – polydiester of hydroquinone and boric acid; 2 – polytriester of hydroquinone and boric acid; 3 – polytriester of hydroquinone, phenol and boric acid; 4 – polymethylene diester of hydroquinone and boric acid; 5 – polymethylene triester hydroquinone and boric acid; 6 – polymethylene triester of hydroquinone, phenol and boric acid

Результаты взаимодействия олигомеров с эпоксидной смолой представлены на рис. 4. Кинетика отверждения всех образцов одинакова. Время индукции составляет приблизительно 5 мин. Затем в течение 30-40 мин наблюдается экспоненциальный рост содержания гель-фракции. Максимальное содержание достигается при 60 мин отверждения и составляет для **1** – 52%, **2** – 66%, **3** – 57%, **4** – 60%, **5** – 50%, **6** – 61%. После этого кривая отверждения выходит на "плато", и в течение 180 мин эксперимента содержание гель-фракции остается неизменным, на максимальном уровне.

Отверждение происходит по аналогичной схеме, описанной в работе [16], что позволяет ис-

пользовать их в качестве модифицирующих добавок к композиционным материалам на основе эпоксидной смолы.

ВЫВОДЫ

Синтезированы полиэфиры борной кислоты на основе гидрохинона. Введение фенола в боковую цепь полидиэфира гидрохинона и борной кислоты происходит на 80%. Все полиэфиры вступают в реакцию с формальдегидом с образованием соответствующих полиметилэфиры. Соединения **1-6** относятся к классу олигомеров. Методом термогравиметрического анализа изучена термическая устойчивость, по кинетике процесса и остаточной массе образцов при конечной температуре деструкции (900 °С) и термоокисления (600 °С) олигомеры **1, 2 и 3** можно отнести к классу термостойких соединений. Исследовано взаимодействие с серной системой при температуре 220 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, максимальное содержание которой достигает 94% для **4**, минимальное 68% для **2**. Исследовано взаимодействие с эпоксидной смолой при температуре 150 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, максимальное содержание для полиэфиры лежит в пределах 52-66%, для полиметилэфиры 50-61%.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Badhe Y., Balasubramanian K.** Reticulated three-dimensional network ablative composites for heat shields in thermal protection systems. *RSC Adv.* 2014. V. 4. N 4. P. 43708-43719. DOI: 10.1039/c4ra05811a.
2. **Chen Y.X., Hong C.Q., Chen P.** The effects of zirconium diboride particles on the ablation performance of carbon-phenolic composites under an oxyacetylene flame. *RSC Adv.* 2013. V. 3. N 33. P. 13734-13739. DOI: 10.1039/c3ra41265b.
3. **Lin C.T., Lee H.T., Chen J.K.** Preparation and properties of bisphenol-F based boron-phenolic resin/modified silicon nitride composites and their usage as binders for grinding wheels. *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 330. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.193.
4. **Li H.J., Yao D.J., Fu Q.G., Liu L., Zhang Y.L., Yao X.Y., Wang Y.J., Li H.L.** Anti-oxidation and ablation properties of carbon/carbon composites infiltrated by hafnium boride. *Carbon.* 2013. V. 52. P. 418-426. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.053.
5. **Zhang Y.D., Lee S.H., Yoonessi M., Liang K.W., Pittman C.U.** Phenolic resin-trisilanophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid nanocomposites: Structure and properties. *Polymer.* 2006. V. 47. N 9. P. 2984-2996. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.03.005.
6. **Imamura R., Matsui K., Takeda S., Ozaki J., Oya A.** A new role for phosphorus in graphitization of phenolic resin. *Carbon.* 1999. V. 37. N 2. P. 261-267. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00172-9
7. **Xu G.R., Xu M.J., Li B.** Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance. *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 109. N SI. P. 240-248. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.020.
8. **Li H.J., Liu L., Zhang Y.D., Li K.Z., Shi X.H., Zhang Y.L., Feng W.** Effect of high temperature heat treatment on the ablation of SiC-ZrB₂-ZrC particles modified C/C composites in two heat fluxes. *J. Alloys and Compounds.* 2015. V. 621. P. 18-25. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.09.193.
9. **Zhang Y., Shen S.H., Liu Y.J.** The effect of titanium incorporation on the thermal stability of phenol-formaldehyde resin and its carbonization microstructure. *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 38. N 2. P. 514-518. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.006.
10. **Gao J., Su X., Xia L.** Synthesis and structure characterization of boron-nitrogen containing phenol formaldehyde resin. *Internat. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2006. V. 54. P. 949-961. DOI: 10.1080/009140390504762.
11. **Lu S.Y., Hamerton I.** Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polym. Sci.* 2002. V. 27. N 8. P. 1661-1712. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00018-7.
12. **Gao J.G., Xia L.Y., Liu Y.F.** Structure of a boron-containing bisphenol-F formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 83. N 1. P. 71-77. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00225-8.
13. **Liu Y.F., Gao J.G., Zhang R.Z.** Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from para-formaldehyde. *Polym. Degrad. Stab.* 2002. V. 77. N 3. P. 495-501. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00107-6.
14. **Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.** Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд. АН СССР. 1963. 337 с.
15. **Rafikov S.R., Pavlova S.A., Tverdokhlebova I.I.** Methods for determining molecular weights and polydispersity of high-molecular compounds. M.: Izd. AN SSSR, 1963. 337 p. (in Russian).
16. **Lenskii M.A., Shul'ts E.E., Androshchuk 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. **Lenskiy M.A., Shul'ts E.E., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Novitskiy A.N.** Synthesis and properties of polyethylene-triphenylboron ester of boric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt20196207.5882.
18. **Korabel'nikov D.V., Lenskiy 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. N 2. P. T11-T14.
19. **Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В., Нартов А.С.** Изучение модифицирующего влияния добавок полиметил-п-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков. Часть 2. *Каучук и резина.* 2014. № 2. С. 12-15.
20. **Korabel'nikov D.V., Lenskiy M.A., Ozhogin A.V., Nartov A.S.** Study of the modifying effect of additives of polymethylene-p-triphenyl ether of boric acid in polymer composite materials based on rubbers. Part 2. *Kauchuk Rezina.* 2014. N 2. P. 12-15 (in Russian).
21. **Korabel'nikov D.V., Lenskiy 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. N 5. P. T17-T20.
22. **Ожогин А.В., Ленский М.А., Корабельников Д.В., Свирина Ю.Ю.** Исследование борорганических олигомеров в качестве модификаторов прочности стеклопластиков. *Пласт. массы.* 2014. № 5-6. С. 33-36.
23. **Ozhogin A.V., Lenskiy M.A., Korabel'nikov D.V., Svirina Yu.Yu.** The study of organoboron oligomers as modifiers of the strength of fiberglass. *Plast. Massy.* 2014. N 5-6. P. 33-36 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 12.09.2019
Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2020