

На правах рукописи



ЛЕНСКИЙ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ –  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 02. 00. 06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Барнаул 2007

Работа выполнена в Бийском технологическом институте (филиале) Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова».

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор  
Белоусов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор  
Маркин Виктор Борисович

кандидат химических наук,  
доцент  
Панченко Ольга Анатольевна

Ведущая организация: Институт нефтехимии и  
катализа РАН (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «13» ноября 2007 года в 13-00 часов в ауд. 304 на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, ул. Некрасова, 64 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан «12» октября 2007 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н., доцент



Напилкова О.А.

# 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Термостойкие полиэфиры и полиметиленэфиры борной кислоты в последние годы являются предметом активных исследований. Практическая значимость таких полимеров обуславливается их высокой адгезией к стеклу, дереву и металлам, а также необходимостью сохранения высоких прочностных характеристик материалов различного назначения при повышенных (более 200 °С) температурах. Интерес к данному классу полимеров вызван широкой областью их применения, например, в качестве самостоятельных термостойких связующих; компонентов композиционных материалов, в том числе и стеклопластиков; фрикционных материалов, наполненных минеральными наполнителями; добавок, придающих материалам повышенную термостойкость и обеспечивающих повышение физико-механических характеристик последних.

Особенности синтеза полиэфиров и полиметиленэфиров борной кислоты и связанные с ними необычные интересные свойства, а также их востребованность для практического использования и фундаментальных исследований определяют актуальность и необходимость синтеза новых полимеров и развития методов синтеза последних с прогнозируемым комплексом свойств.

Существующие методы синтеза борсодержащих полимеров на основе борной кислоты, фенола, резорцина, бисфенола А и формальдегида (параформа, триоксана) обладают рядом недостатков: уделяется недостаточное внимание синтезу мономеров и их очистке, методы направлены на изучение реакции поликонденсации арилборатов при различном соотношении фенола и борной кислоты, что приводит к синтезу смесей различных полимеров и, как следствие, к затруднению установления структуры последних, а также к значительному изменению свойств полимеров в зависимости от качества исходных продуктов, режимов синтеза и глубины протекания поликонденсации.

Отмеченные исследования носят фрагментарный характер и не позволяют прогнозировать возможность практического применения борсодержащих полимеров. Кроме того, сведения о структуре полимеров в опубликованных работах зачастую не носят убедительного характера. В то же время недостаточно изучена термостойкость этих полимеров.

**Цель настоящей работы:** разработка методов синтеза полиэфиров и полиметиленэфиров борной кислоты на основе фенола, резорцина и бисфенола А, изучение их структуры, определение их некоторых характеристик, исследование эпоксидных композитов, модифицированных полиметилен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты.

## **Задачи исследования:**

1. Синтез трифенилбората и оценка его физико-химических свойств. Получение полиэфиров борной кислоты, фенола, резорцина и бисфенола А;
2. Исследование реакции трифенилбората и полиэфиров с триоксаном в присутствии эфирата трехфтористого бора;
3. Установление структуры полученных борсодержащих соединений до реакции с триоксаном и после нее;

4. Исследование термостойкости полимеров;
5. Изучение модифицирующего влияния полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты на свойства эпоксидных композиционных материалов.

**Научная новизна:** впервые различными способами синтезирован полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, показана возможность его применения в качестве добавки к эпоксидному связующему и композиционным материалам на основе эпоксидных смол, синтезированы борсодержащие полиэфиры фенола, резорцина и бисфенола А, показана возможность проведения реакции борсодержащих полиэфиров, содержащих фенол и бисфенол А с триоксаном, в присутствии эфирата трифторида бора для получения полиметиленаэфиров. Установлена структура полимеров методами элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C, и ЯМР <sup>11</sup>B – спектроскопии, изучена их термостойкость на основе данных дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА), определена характеристическая вязкость растворов полимеров.

**Практическая значимость работы:** на примере полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты показано, что синтезированные полимеры могут быть использованы как добавки, повышающие прочность и огнестойкость композиционных материалов на основе эпоксидных смол. При этом не требуется изменять технологию изготовления последних. Изучена структура и термостойкость синтезированных полимеров, которые в дальнейшем могут быть использованы как объекты фундаментальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Федеральная программа СТАРТ 07, государственный контракт № 4927р/7343).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- способы получения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в среде органического растворителя и в расплаве мономера;
- метод получения полиэфиров фенола, резорцина, бисфенола А и борной кислоты и их поликонденсация с  $\alpha$ -триоксиметиленом в присутствии эфирата трехфтористого бора;
- результаты исследования структуры полученных полимеров;
- данные по термической стойкости синтезированных полимеров в атмосфере азота;
- результаты испытаний эпоксидных композиций, модифицированных полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты.

**Достоверность результатов** подтверждается использованием разнообразных современных высокоточных методов анализа структуры и хорошей воспроизводимостью полученных данных.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались: на V Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства из минерального сырья» (Белокуриха, июнь 2005 г.); международной научно-технической конференции «Композит 2005» (Барнаул, 2005 г.); II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых

«Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, январь 2006 г.); VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, май 2006 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Современная химия. Теория, практика, экология» (Барнаул, июнь 2006 г.); VI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства из минерального сырья» (Белокураха, июнь 2006 г.); IV международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, сентябрь 2006 г.); I Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных энергетических материалов» (Бийск, сентябрь 2006 г.), I-ой Региональной конференции «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них («Полимер 2007»)» (Бийск, май 2007 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 статей в российских журналах и сборниках, в том числе 3 в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертационных исследований, 3 тезиса докладов на всероссийских конференциях. Получено положительное решение о выдаче патента на изобретение от 5 сентября 2007 г. на заявку №2006132014/04(034812) «Политриэфир фенола и борной кислоты и способ его получения».

**Личный вклад автора** состоял в участии в планировании направлений исследования, в разработке методов синтеза и очистки полученных полиэфиров и полиметилэфилов борной кислоты, в изучении их структуры и свойств с использованием различных методов, в анализе и обсуждении результатов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (108 наименований). Работа содержит 5 таблиц, 22 рисунка, 4 приложения.

## 2 СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи работы и основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость работы.

В **первой главе** изложены подходы к синтезу трифенилового эфира борной кислоты, полиэфиров и полиметилэфилов борной кислоты и фенолов, их свойствам и областям практического применения.

Глава **вторая** посвящена синтезу, установлению структуры и исследованию свойств трифенилового эфира борной кислоты, полиэфиров и полиметилэфилов борной кислоты. В главе также приводятся результаты испытаний эпоксидных композиций, модифицированных полиметил-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты, и результаты термической деструкции синтезированных полимеров.

Глава **третья** включает методики синтеза трифенилбората, полиэфиров и полиметилэфилов фенола, резорцина, бисфенола А и борной кислоты,

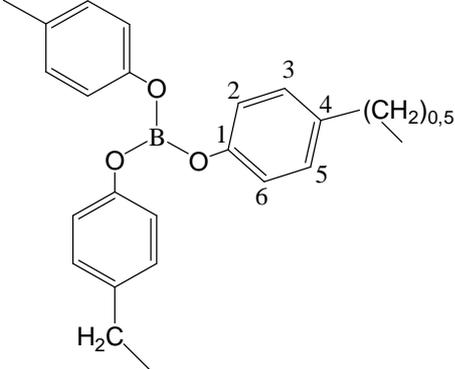
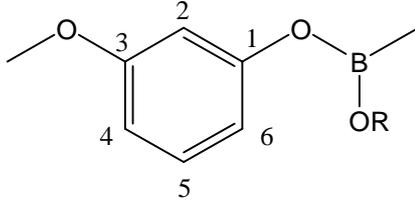
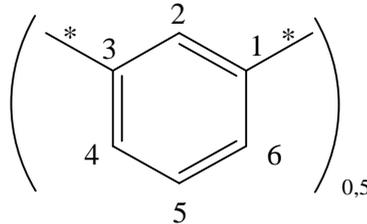
представлены данные по идентификации полученных веществ, приведено описание способов модификации эпоксидных композитов и методов их испытаний, а также описание режимов проведения дифференциального термогравиметрического анализа.

### 3 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

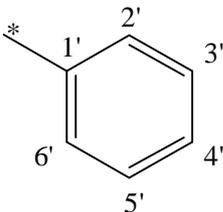
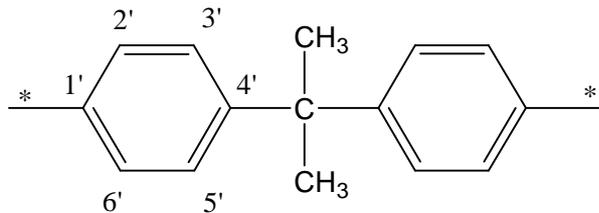
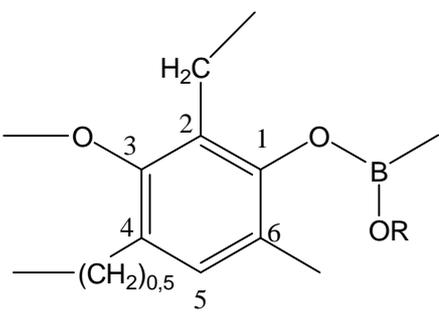
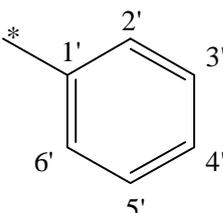
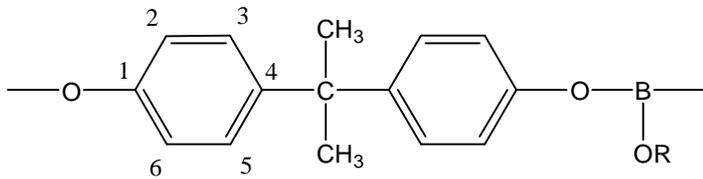
#### 3.1 Синтез и структура полимеров

Результаты синтеза приведены в таблице.3.1

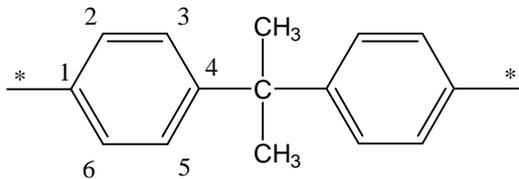
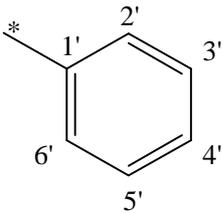
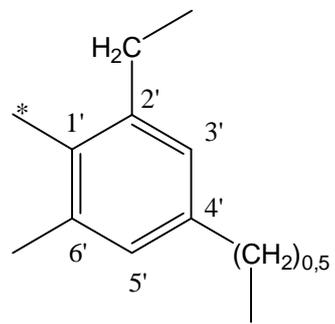
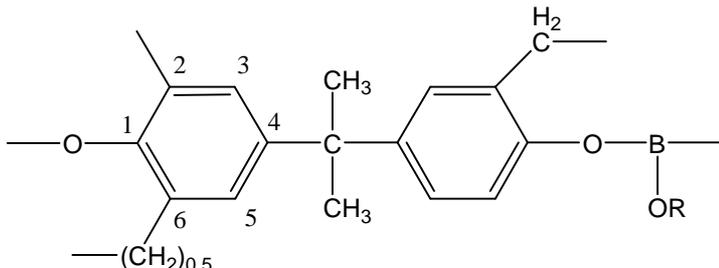
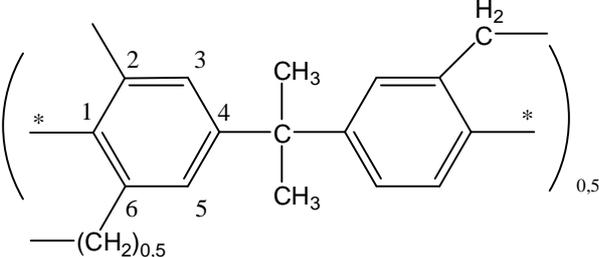
Таблица 3.1 – Результаты экспериментальных исследований

№	Химическая формула (название) соединения	Характеристическая вязкость, $[\eta]^{25,0}$ (ацетон), дл/г
1	2	3
1	 <p>(Полиметилеи-<i>n</i>-трифениловый эфир борной кислоты)</p>	<p>0,056 (по способу I)</p> <p>0,098 (по способу II)</p>
		
2	<p>R = H</p> <p>(Полидиэфир резорцина и борной кислоты)</p>	0,061
3	<p>R =</p>  <p>(Политриэфир резорцина и борной кислоты)</p>	0,383

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3
4	<p>R = </p> <p>(Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты)</p>	0,036
5	<p>R = </p> <p>(Политриэфир резорцина, бисфенола А и борной кислоты)</p>	0,035
		
6	<p>R = </p> <p>(Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты)</p>	0,198
		
7	<p>R = H</p> <p>(Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты)</p>	0,028

Продолжение таблицы 3.1

8	<p>R = </p> <p>(Политриэфир бисфенола А и борной кислоты)</p>	0,051
9	<p>R = </p> <p>(Политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты)</p>	0,050
10	<p>R = </p> <p>(Полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты)</p>	0,132
		
11	<p>R = H</p> <p>(Полиметилендиэфир бисфенола А и борной кислоты)</p>	—
12	<p>R = </p> <p>(Полиметилентриэфир бисфенола А и борной кислоты)</p>	—
<p>Примечание - * – места присоединения к молекуле борной кислоты</p>		

Полиэфиры получали полиэтерификацией борной кислоты фенолами в *o*-ксилоле при азеотропной отгонке воды. Растворитель отгоняли и досушивали полимеры в вакууме в течение 1 часа (150 °С, 1 мм рт. ст.).

Полиметиленэфиры синтезировали поликонденсацией полиэфиров с триоксаном в ксилоле (за исключением полимера №1) в токе сухого азота с использованием эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора. Реакцию проводили при температурах не выше 110 °С. После добавления всего расчетного количества триоксана реакционную массу перемешивали еще 1 час и высушивали в вакууме (90 °С, 1 мм. рт. ст.). После этого растворяли остаток в спирте, фильтровали раствор, упаривали на роторном испарителе и досушивали полимеры в вакууме в течение 1 часа (150 °С, 1 мм рт. ст.).

Полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты (полимер № 1, таблица 3.1) получали двумя способами. В обоих случаях в качестве мономера использовался трифениловый эфир борной кислоты.

В литературе известно несколько способов синтеза трифенилового эфира борной кислоты и его очистки. Наиболее предпочтительным, на наш взгляд, способом получения трифенилбората является этерификация борной кислоты фенолом (1:3) в *o*-ксилоле при азеотропной отгонке воды с последующей удалением растворителя и непрореагировавшего фенола в вакууме. Традиционно для очистки трифенилбората применяют перекристаллизацию из бензола, толуола или петролейного эфира. Однако данные по свойствам эфира, в частности по температуре его плавления, сильно различаются.

Нами установлено, что перекристаллизация трифенилбората приводит к частичному гидролизу эфира. Это приводит к снижению температуры плавления продукта на 40 – 50 °С. На гидролиз указывает появление интенсивной широкой полосы с вершиной при 3252 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре эфира. Наилучшим способом очистки бората является перегонка под вакуумом (230 – 240 °С, 1 мм. рт. ст.) в токе сухого азота. Синтезированный по данному методу трифенилборат – белое кристаллическое вещество без запаха с т.пл. = 98 – 101 °С. Структура бората подтверждена данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>11</sup>В – спектроскопии.

Трифениловый эфир борной кислоты в данной работе применялся в качестве модельного соединения, реакция которого с триоксаном была использована для синтеза полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты.

В первом случае в реакции поликонденсации трифенилбората с  $\alpha$ -триоксиметиленом использовался *o*-ксилол в качестве растворителя. Во втором – реакцию проводили непосредственно в расплаве мономера без использования растворителя. Использование второго способа синтеза предпочтительнее, поскольку в 1,75 раза увеличивается характеристическая вязкость полимера. Кроме того, без использования ксилола облегчается стадия очистки.

Полученный продукт был проанализирован методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>11</sup>В-спектроскопии и элементного анализа. Структура полимера как продукта *n*-замещения следует из спектра ЯМР <sup>1</sup>Н его гидролизата. Спектр содержит синглетный сигнал при 3,98 м.д. протонов метиленовой группы, дублет дублетов с центром при 6,91 м.д., образованный *o*-протонами фенильного кольца с константами J<sub>2-3, 6-5</sub> 8,4 Гц, J<sub>2-6</sub> 1,7 Гц и дублет дублетов с центром при

7,11 м.д., соответствующий *m*-протонам с константами  $J_{3-2, 5-6}$  8,4 Гц,  $J_{3-5}$  2,8 Гц. Соотношение интегральной интенсивности ароматических протонов к протонам метиленовой группы составляет 24:6. Соотношение интегральной интенсивности протонов фенола составляет  $H^{2,6}:H^{3,5} = 1:1$  (18,21:20,28).

Несмотря на то, что при поликонденсации триоксан взят в избытке, из спектра гидролизата следует, что реакция заканчивается образованием *n*-продукта. Этот факт подтверждается значением соотношения интегральной интенсивности протонов  $H^{2,6}$  и  $H^{3,5}$ . Согласно литературным данным, в кислой среде не исключено образование продуктов *o*- и *o,n*-замещения.

Теоретический расчет пространственной структуры трифенилбората, выполненный с помощью программы "ChemOffice 2002, Chem3D Ultra 7.0", приводит к структуре, представленной на рисунке 3.1.

Как видно из рисунка 3.1, *o*-положения фенильных групп трифенилбората экранированы, как атомами кислорода бората, так и соседними фенильными кольцами. Приведенная структура обуславливает стерические затруднения замещения протона, находящегося в *o*-положении, карбониевым гидроксиметилен-ионом, и показывает, что *n*-положения фенильного радикала более доступны для замещения.

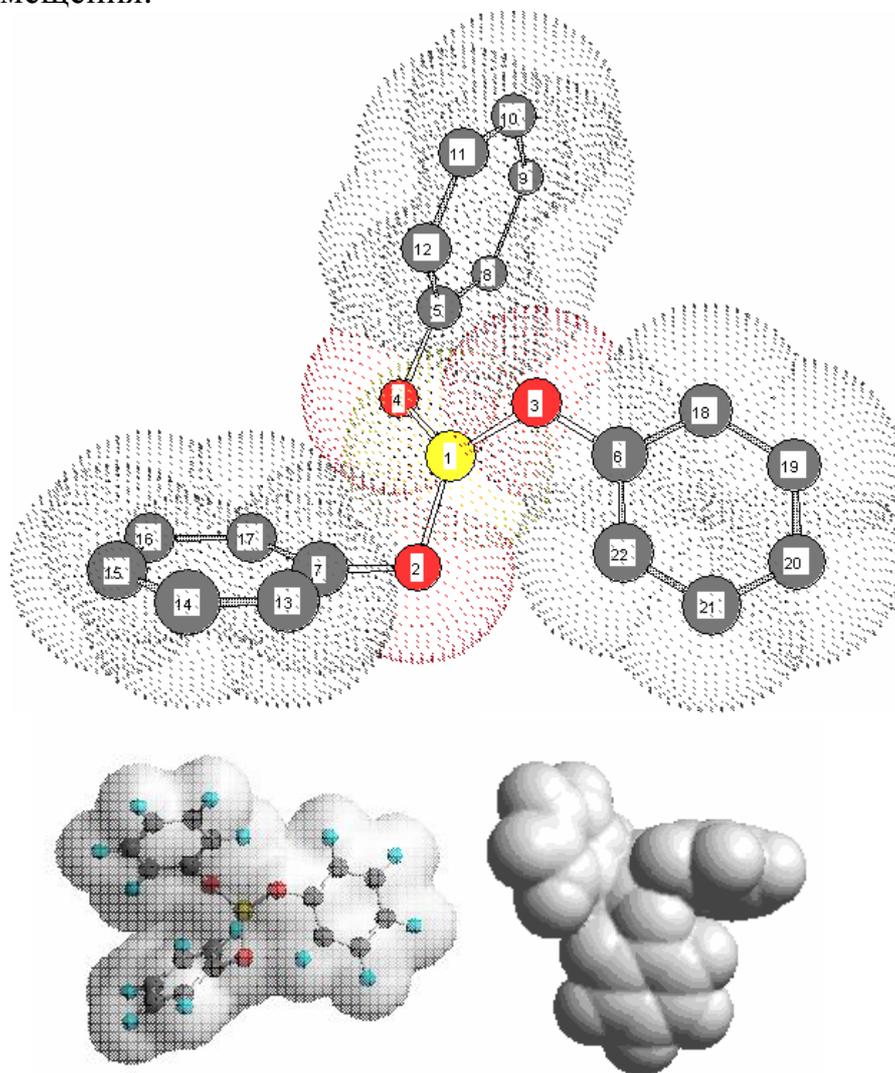


Рисунок 3.1 – Пространственная структура трифенилбората

Очевидно, что получение *n*-продукта реакции трифенилбората с триоксаном обусловлено стереозатруднениями, возникающими в молекуле бората.

Тем не менее интегральная интенсивность протонов H<sup>2,6</sup> немного меньше, чем интенсивность протонов H<sup>3,5</sup>, однако разница значений мала для обоснованного утверждения о том, что замещение происходит в *o*- и *n*-положения.

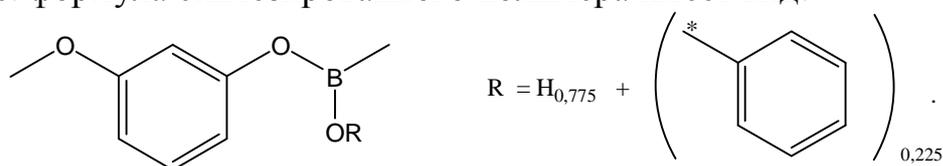
При реакции борной кислоты и резорцина в ксилоле сразу наблюдали образование полимеров (полимеры № 2 и № 3, таблица 3.1). При этом образование полидиэфира протекает намного легче, чем политриэфира. Это подтверждается снижением количества выделившейся при реакции воды (до 95 % от расчетного) и увеличением времени реакции. Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено стереозатруднениями. Полимеры плохо хранятся на воздухе. Уже спустя 15 минут на поверхности полимеров образовывалась белая пленка, а в процессе досушивания полимеров в вакууме наблюдалось выделение резорцина. Реакцию полимеров с триоксаном провести вышеотмеченным способом не удалось, вероятно, вследствие стереозатруднений.

Оба полимера показали высокую адгезию к стеклу. Охлаждение полимерной массы после отгонки растворителя приводило к прилипанию полимеров к колбе и дальнейшему разрыву стекла, носящему когезионный характер.

Для получения полиэфиров, содержащих в своем составе резорцин и способных реагировать с триоксаном, была проведена совместная поликонденсация борной кислоты, резорцина и фенола (полимер № 4, таблица 3.1), как и борной кислоты, резорцина и бисфенола А (полимер № 5, таблица 3.1), которую также проводили в *o*-ксилоле. Структура полимеров проанализирована методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии и элементного анализа.

Структура полимера № 4 следует из спектра ЯМР <sup>1</sup>H. Спектр содержит сигналы протонов ароматических циклов резорцина и фенола. Мультиплетом с вершиной при 6,33 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 8,4 Гц представлены протоны H<sup>2,4,6</sup>, а триплетом при 6,99 м.д. – H<sup>5</sup>-протон резорцинового кольца. Протоны фенольного кольца образуют мультиплет с центром при 6,80 м.д. (H<sup>2',4',6'</sup>) с константами 8,4; 7,4; 2,0 Гц и триплет 7,11 м.д. (H<sup>3',5'</sup>) с константой 1,6 Гц. Соотношение интегральной интенсивности протонов составляет H<sup>2,4,6</sup>:H<sup>5</sup> = 3:1, H<sup>2',4',6'</sup>:H<sup>3',5'</sup> = 3:2.

Из соотношения интегральной интенсивности протонов резорцина и фенола, которое составляет 8,57:2,41, следует, что реакция протекает лишь на 22,5 %, т.е. формула синтезированного полимера имеет вид:



Реакция образования полимера № 5 протекает очень медленно. Это связано с тем обстоятельством, что сразу после начала кипения на стенках реакционной колбы и на мешалке образуется прозрачный желтоватый, очень вязкий полимер, что делает перемешивание реакционной массы затруднительным или вовсе невозможным. Выделение воды практически прекращается. Увели-

чение количества *o*-ксилола по отношению к массе борной кислоты в 2 раза и более к положительному результату не привело.

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр полимера содержит сигналы при 1,57 м.д. (с), характерные для протонов метильной группы бисфенола. Сигналы, принадлежащие протонам бисфенольного цикла, представлены дублетами с центрами при 6,70 м.д. ( $\text{H}^{6,2'}$ ) с константами 8,4 и 2,8 Гц и 7,04 м.д. ( $\text{H}^{3',5'}$ ) с константами 8,4 и 1,8 Гц. Протоны резорцина представлены дублетом с центром при 6,36 м.д. ( $\text{H}^{2,4,6}$ ) и триплетом с вершиной при 6,99 м.д., характерным для протона  $\text{H}^5$  с константами 8,4 Гц. Соотношения интегральной интенсивности протонов спектра соответствуют структуре полимера.

Полученный полимер плохо хранится на воздухе. Уже через 15 минут покрывается смолоподобной пленкой, характеристическая вязкость полимера снижается с 0,035 до 0,014 дл/г. Полимер обладает высокой адгезией к стеклу.

Реакцию политриэфира резорцина, бисфенола А и борной кислоты с триоксаном провести не удалось по причине его слабой растворимости в *o*-ксилоле и высокой вязкости.

Как и предполагалось, введение фенола в боковую цепь полидиэфира резорцина и борной кислоты позволяет провести реакцию полимера № 4 с триоксаном в ксилоле и получить соответствующий полиметилтриэфир (полимер № 6, таблица 3.1). При использовании фенола предполагалось, что реакция замещения будет происходить по фенольному заместителю, поскольку полимеры № 2 и № 3 не реагируют с триоксаном. Структура полимера проанализирована методами ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ -спектроскопии и элементного анализа.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полимера присутствуют сигналы протонов резорцина при 6,40 м.д. (м) ( $\text{H}^{2,4,6}$ ) с константой 8,4 Гц и при 6,99 м.д. (т) ( $\text{H}^5$ ). Протоны  $\text{H}^{2,4,6'}$  представлены мультиплетом при 6,78 – 6,84 м.д. *m*-Протоны фенольного заместителя представлены триплетом с вершиной при 7,13 м.д. Протоны метиленовой группы представлены синглетом при 3,74 м.д.

Анализ спектра ЯМР  $^1\text{H}$  показал, что реакция замещения происходит не по фенольному, а по резорциновому кольцу. Доказательством этого является снижение интегральной интенсивности мультиплета с вершиной при 6,40 м.д., характерного для протонов резорцина ( $\text{H}^{2,4,6}$ ) относительно интенсивности сигнала протона  $\text{H}^5$ , которое должно составлять 3:1, тогда как наблюдаемое в спектре соотношение равно 10:7. Кроме того, соотношение интегральной интенсивности протонов фенола составляет  $\text{H}^{2,4,6'}:\text{H}^{3',5'} = 3:2$ , что отвечает структуре монозамещенного бензола.

Аналогично полимерам, содержащим резорцин, были синтезированы полидиэфир (полимер № 7, таблица 3.1) и политриэфир (полимер № 8, таблица 3.1) бисфенола А и борной кислоты. Также получен политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер № 9, таблица 3.1). Структура полимеров проанализирована методами ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$ -спектроскопии и элементного анализа.

Структура полимера № 7 следует из спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . В спектре наблюдаются дублетные сигналы, характерные для протонов ароматического цикла бисфенола А с центрами при 6,70 м.д. и 7,04 м.д., образованные

*o*- и *m*-протонами соответственно, с константами 8,4; 2,6 и 1,6 Гц. Протоны метильной группы представлены синглетом с вершиной при 1,59 м.д. Соотношение интегральной интенсивности протонов соответствует структуре, представленной в таблице 3.1.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр полимера № 8 аналогичен спектру полимера № 7.

Структура полимера № 9 определена из ЯМР  $^1\text{H}$  спектра. Протоны бисфенольного фрагмента представлены синглетом при 1,59 м.д., характерным для протонов метильной группы, дублетом с центром при 6,74 м.д. ( $\text{H}^{2,6}$ ) с константами 8,4 и 2,0 Гц, дублетом с центром при 7,06 м.д. ( $\text{H}^{3,5}$ ) с константами 8,4 и 1,6 Гц. Протоны фенильного кольца представлены сложным мультиплетом в области 6,79 – 6,84 м.д. ( $\text{H}^{2,4,6}$ ) с константами 8,4; 7,2; 2,0 и 1,2 Гц и триплетом с вершиной при 7,17 м.д. ( $\text{H}^{3,5}$ ) с константами 8,4 и 1,6 Гц. Из соотношения интегральной интенсивности ароматических протонов бисфенола А и фенола, которое составляет 11,29:5,14, очевидно, что присоединение фенола к борной кислоте происходит приблизительно на 73 %.

При хранении полимера на воздухе в течение 2 недель отмечен гидролиз. При высушивании образца наблюдалось выделение фенола, что указывает на то, что гидролиз преимущественно происходит по фенольному кольцу. При этом характеристическая вязкость полимера снижается с 0,050 до 0,038 дл/г.

Полиэфир № 7, 8 и 9 реагируют с триоксаном с образованием полиметиленаэфиров № 11, 12 и 10 соответственно.

Структура полимера № 10 следует из спектра ИК и данных элементного анализа. Получить удовлетворительную концентрацию раствора полимера для ЯМР-спектроскопии не удалось в связи с его слабой растворимостью. Данное обстоятельство подтверждает высокое значение характеристической вязкости полимера, которое составляет 0,132 дл/г.

Сравнивая спектр ИК полимера № 10 со спектром полимера № 9, можно предположить, что реакция замещения происходит по фенольному заместителю. На это указывает снижение интенсивности сигнала при  $690\text{ см}^{-1}$ , характеризующей моно-замещенный бензол по сравнению с сигналом при  $753\text{ см}^{-1}$ , характерным для три- и тетразамещенных бензолов. Интенсивность сигнала при  $822\text{ см}^{-1}$ , характерного для 1,4-замещенных производных, остается на прежнем уровне.

Структура полимеров № 11 и 12 также следует из данных спектров ИК и элементного анализа. Полимеры не растворяются как в полярных, так и в неполярных (в том числе дейтерированных) растворителях (метаноле, ацетоне, ДМСО и ДМФА). Данное обстоятельство, вероятнее всего, связано с образованием трехмерных (сшитых) структур полимеров, об этом свидетельствует их набухание и образование студневидной массы в растворителях. По этой же причине не удалось определение характеристической вязкости данных полимеров.

Данные элементного анализа соответствуют структурам полимеров, представленных в таблице 3.1.

### 3.2 Термическая деструкция синтезированных полимеров

В качестве метода анализа термической стойкости синтезированных полимеров был выбран дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) в токе сухого азота.

Деструкция всех исследованных полимеров является многостадийной. Характерной особенностью разложения каждого полимера является наличие одной высокоскоростной стадии, сопровождающейся наибольшей потерей массы образца. Остальные стадии протекают с более низкими скоростями и отличаются сравнительно невысокой степенью превращения.

Под высокоскоростной стадией разложения в данной работе понимается стадия, имеющая наивысшую скорость разложения образца, т.е. стадия с максимальной потерей массы образца в минуту.

Спецификой термодеструкции исследованного ряда полимеров является отсутствие каких-либо тепловых эффектов (за исключением полидиэфира бисфенола А и борной кислоты). Разложение полидиэфира бисфенола А и борной кислоты в области температур 500 – 593 °С сопровождается небольшим выделением тепла (176,52 Дж/г), которое, вероятнее всего, связано с химическими превращениями полимера и его интенсивным разложением в этом температурном интервале.

В качестве параметров, характеризующих термостойкость полимеров в условиях ДТГА, в работе анализировались:

- степень деструкции полимера до наступления высокоскоростной стадии при температуре 300 °С;
- температура начала высокоскоростной стадии и величина потери массы на данной стадии;
- остаточная масса образца при температуре 900 °С.

Результаты анализа представлены в таблице 3.2. Как видно из представленного материала, данные по термодеструкции полимеров неоднозначны.

Таблица 3.2 – Результаты ДТГА при термодеструкции

№	Наименование полимера	Потеря массы образца при температуре 20 – 300 °С, %	Высокоскоростная стадия		Остаточная масса образца при 900 °С, %
			T <sub>н</sub> , °С	η, %	
1	2	3	4	5	6
1	Полиметилеи- <i>n</i> -трифениловый эфир борной кислоты	4,94	325	19,83	61,46
2	Полидиэфир резорцина и борной кислоты	11,29	245	16,52	57,38
3	Политриэфир резорцина и борной кислоты	9,68	445	28,59	47,57

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6
4	Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	47,96	103	33,95	30,82
5	Политриэфир резорцина, бисфенола А и борной кислоты	9,92	330	19,47	45,79
6	Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	18,15	175	14,63	61,16
7	Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты	8,80	380	47,90	42,33
8	Политриэфир бисфенола А и борной кислоты	0,79	480	44,61	54,20
9	Политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты	16,16	340	41,41	41,47
10	Полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты	13,63	175	39,91	35,05
11	Полиметилендиэфир бисфенола А и борной кислоты	5,23	325	38,24	52,76
12	Полиметилентриэфир бисфенола А и борной кислоты	14,47	275	20,55	41,11

Если рассматривать в качестве параметра термостойкости степень превращения полимера при температуре 20 – 300 °С, то полимеры (согласно нумерации в таблице 3.2) по термостойкости можно расположить в следующий ряд:

**№8 > №1 > №11 > №7 > №3 > №5 > №2 > №10 > №12 > №9 > №6 > №4.**

Как видно из представленного ряда, по этому параметру самыми термостойким являются триэфирные структуры, причем полиметилентриэфиры более термостойкие, чем соответствующие полиэферы, за исключением полимеров №8 и №12.

Повышенная термостойкость триэфиров в сравнении с соответствующими диэфирами на начальных стадиях деструкции, вероятнее всего, объясняется отсутствием свободных гидроксильных групп у атома бора, что делает невозможным ангидридизацию полимеров. Тогда как потеря массы при начальных стадиях разложения полиметиленэфиров, скорее всего, связана с выделением воды от концевых групп полимеров, что может приводить к некоторому упрочнению структуры полимера и, как следствие, к увеличению термостойкости.

С другой стороны, повышенная термостойкость полиметиленэфиров в отличие от полиэфиров может быть вызвана более прочным каркасом, т.е. молекулы фенолов закреплены относительно друг друга еще и метиленовыми группами. Однако разница в термостойкости полиэфиров и полиметиленэфиров мала. Исключение составляют полимеры №4 и №6, где термостойкость полиметиленэфира в несколько раз выше термостойкости полиэфира.

Если в качестве основного параметра термостойкости принимать температуру начала стадии интенсивного разложения, то полимеры (согласно номерам в таблице 3.2) по термостойкости можно расположить в следующий ряд:

**№8 > №3 > №7 > №9 > №5 > №11 и 1 > №12 > №2 > №6 и 10 > №4.**

Как видно из представленного ряда, как и в предыдущем случае, самым термостойким полимером является политриэфир бисфенола А и борной кислоты. Термодеструкция полимеров, вероятно, обусловлена только их природой и механизмами разложения, изучение которых требует более сложных экспериментов, связанных с изучением продуктов термолиза.

Одним из основных показателей термической стойкости является масса остатка полимера при прокаливании свыше 600 °С. Если в качестве критерия термостойкости рассматривать массу остатка при 900 °С, то полимеры можно разместить в следующий ряд:

**№1 > №6 > №2 > №8 > №11 > №3 > №5 > №7 > №9 > №12 > №10 > №4.**

Масса остатка при высоких температурах должна быть напрямую связана с содержанием бора (в пересчете на борный ангидрид) или углерода в молекуле полимера. Однако при исследовании зависимостей корреляции между этими значениями не было обнаружено. Из этого можно сделать вывод о том, что масса несгоревшего остатка при термолизе полимеров в токе азота не связана с содержанием основных элементов в молекуле полимера, либо эта зависимость сложная и не носит прямолинейного характера.

Из вышесказанного можно заключить, что на начальных стадиях термодеструкции при температурах 20 – 300 °С более термостойкими являются полиметиленаэфиры по сравнению с полиэфирами, причем триэфирные структуры термостабильнее, чем диэфирные. При температуре свыше 300 °С разложение полимеров имеет сложный механизм и для обоснованных утверждений о влиянии на термостойкость того или иного фактора требуются более масштабные исследования.

### **3.3 Применение полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в композиционных материалах на основе эпоксидных смол**

При исследовании модифицирующего влияния эфира на композиционные материалы на основе эпоксидных смол был выбран самый простой способ введения полимера в композиционный материал: использование в качестве наполнителя. Были изготовлены композиты с содержанием полимера 1,0; 5,0 и 10,0 % (об.).

Исследование устойчивости взвеси полимера в результате визуального осмотра показало, что после совмещения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с эпоксидным связующим происходит агрегация и осаждение наиболее крупных частиц. Доля осевших частиц невелика по сравнению с их общим количеством. Оставшиеся частицы достаточно равномерно распределяются в объеме связующего, и их поведение определяется не столько силой тяжести, сколько тепловым движением и силами физического взаимодействия. Образовавшаяся непрерывная сетка частиц достаточно стабильна во

времени. Полученные образцы характеризуются наличием определенного количества осадка (в зависимости от степени наполнения) наиболее крупных частиц.

При проведении испытаний на горючесть учитывалось, что частицы в отвержденном образце распределены не равномерно. Исходя из этого были проведены испытания нескольких слоев одного и того же образца (содержание полимера – 5 % об.), как показано на рисунке 3.2. Образцы получали распиливанием отвержденной композиции на 3 равных части.

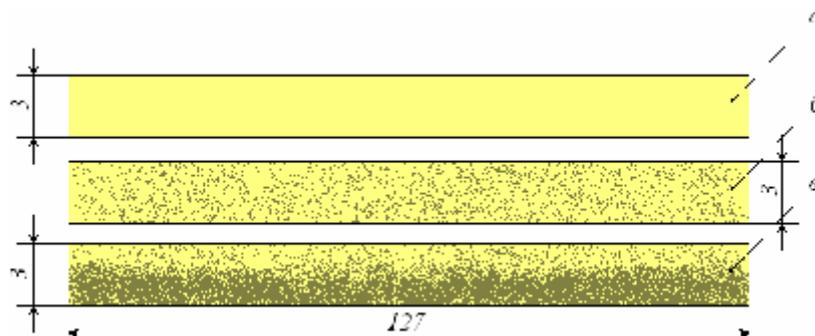


Рисунок 3.2 – Слои эпоксидного композита для определения горючести:  
 а – верхний слой; б – средний слой, содержащий мелкую взвесь;  
 в – нижний слой, содержащий крупные коагуляты полимера

Установлено, что горение слоя (а) аналогично горению чистого эпоксидного связующего, горение слоя (б) в пламени горелки характеризуется значительным снижением горючести, горение слоя (в) в пламени горелки не наблюдалось.

Для оценки модифицирующего влияния полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты была проведена серия испытаний образцов наполненного эпоксидного связующего.

Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Результаты испытаний образцов на растяжение, сжатие и ударную вязкость

Содержание полимера, % (об.)	$s_p^+$ , МПа	$s_p^-$ , МПа а	$A_p$ , кДж/м
0	34±2	212±10	4,0±0,2
1	40±3	272±17	4,6±0,3
5	46±4	291±15	5,5±0,2
10	37±4	224±12	3,8±0,3

Наибольший усиливающий эффект был отмечен для композита с содержанием полимера 5 % (об.).

При положительном эффекте модификации существует оптимальное значение степени наполнения, ниже которого идет снижение показателей (при отсутствии положительного эффекта наблюдается практически линейное падение характеристик). Этот эффект может быть обусловлен тем, что свыше определенного значения степени наполнения возможно начало формирования

крупных агрегатов, которые являются источниками напряжений; структура композита становится неоднородной и, как следствие, растет ее дефектность.

### **ВЫВОДЫ**

1. Впервые синтезированы полиэферы и полиметиленаэферы фенола, резорцина, бисфенола А и борной кислоты, установлена структура полученных соединений методами ИК-, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ )-спектроскопии и элементного анализа. Показано, что реакция оксиметилирования  $\alpha$ -триоксиметиленом политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты происходит по бензольному кольцу резорцина, а полиэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты – по фенильному ядру.

2. Установлено, что продуктом реакции трифенилового эфира борной кислоты и триоксана с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора является полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты.

3. Показано, что синтез полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты можно осуществить как в органических неполярных растворителях, например, в *o*-ксилоле, так и в отсутствие растворителя, при этом происходит увеличение характеристической вязкости полимера.

4. Изучена термическая деструкция синтезированных полимеров. Установлено, что исследованные полимеры относятся к термостойким соединениям. Показано, что политриэфирные структуры термически более устойчивы, чем соответствующие полидиэфирные, а полиметиленаэферы более термостойки, чем соответствующие полиэферы в интервале температур от 20 до 300 °С.

5. Установлено, что введение полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в композиционные материалы на основе эпоксидных смол в количестве 5 % об. позволяет повысить прочность при растяжении и сжатии на 35 %, а ударную вязкость на 25 – 30 %.

### **ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Белоусов, А.М. Синтез мономеров для получения термостойких борорганических полимеров / А.М. Белоусов, М.А. Ленский, А.А. Викторов // Техника и технология производства из минерального сырья: доклады V Всероссийской научно-практической конференции. – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2005. – С. 165 – 170.

2. Белоусов, А.М. Создание термостойкого материала с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе борорганических соединений и волластонита / А.М. Белоусов, М.А. Ленский, А.А. Викторов // Композит 2005: труды международной научно-технической конференции / Под ред. В.Б. Маркина. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С. 58 – 61.

3. Белоусов, А.М. Синтез термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы / А.М. Белоусов, М.А. Ленский, О.М. Михальцова // Современные проблемы науки о полимерах: тезисы докладов II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых: в 4 ч. – СПб.: ИВС РАН, 2006. – Ч. 2. – С. 30.

4. Ленский, М.А. Синтез термостойких борсодержащих олигомеров / М.А. Ленский, А.А. Викторов, А.М. Белоусов, О.М. Михальцова // Химия и хими-

ческая технология в XXI веке: тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 83.

5. Михальцова, О.М. Исследование физико-механических свойств связующего на основе термостойких борсодержащих олигомеров // О.М. Михальцова, М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева, А.А. Викторов // Химия и химическая технология в XXI веке: тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 88.

6. Ленский, М.А. Синтез борсодержащего олигомера и его исследования в качестве модифицирующей термостойкой добавки к связующему композиционных материалов на основе эпоксидных смол / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева // Техника и технология производства из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. – С. 148 – 154.

7. Ленский, М.А. Синтез политрифенилового эфира борной кислоты и исследование его структуры / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, О.М. Михальцова // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2–1. – С. 148 – 151.

8. Михальцова, О.М. Исследование термостойкости и физико-механических характеристик борсодержащей фенолформальдегидной смолы / О.М. Михальцова, М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2–1. – С. 151 – 155.

9. Ленский, М.А. Политрифениловый эфир борной кислоты. Синтез, свойства, применение / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева. // Перспективы создания и применения конденсированных энергетических материалов: доклады I Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых. – Бийск: ООО «АВМ сервис», 2006. – С. 53 – 58.

10. Ленский, М.А. Синтез полиэфиров борной кислоты, бисфенола А, резорцина и их свойства / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Ю.В. Десятов, Д.В. Корабельников // Перспективы создания и применения конденсированных энергетических материалов: доклады I Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых. – Бийск: ООО «АВМ сервис», 2006. – С. 28 – 32.

11. Ленский, М.А. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева, А.В. Ишков // Вестник Томского Государственного Университета: Бюллетень оперативной научной информации «Композиционные материалы специального назначения». – 2006. – № 65. – С. 66 – 70.

12. Ленский, М.А. Синтез термостойкого политрифенилового эфира борной кислоты и исследование его как связующего для композиционных материалов на основе эпоксидных смол / М.А. Ленский, А.М. Белоусов. // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: материалы IV Международной конференции: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2006. – Т. 1. – С. 262 – 264.

13. Ленский, М.А. Синтез полиэфиров и полиметиленаэфиров борной кислоты, изучение их структуры и исследование характеристической вязкости /

М.А. Ленский, А.А. Андрощук, Д.Е. Зимин // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них «Полимер 2007»: материалы I-ой Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: Изд-во АлтГТУ. – 2007. – С. 8 – 13.

14. Андрощук, А.А. Исследование характеристической вязкости полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / А.А. Андрощук, М.А. Ленский // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них «Полимер 2007»: материалы I-ой Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: Изд-во АлтГТУ. – 2007. – С. 13 – 15.

Получено положительное решение о выдаче патента на изобретение от 5 сентября 2007 г. на заявку №2006132014/04(034812) «Политриэфир фенола и борной кислоты и способ его получения», авторы: А.М. Белоусов, М.А. Ленский.

---

Подписано в печать 10.10. 2007 г. Печать – ризография.

Заказ 1110. Усл. печ. л. – 1,25. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательстве «Формат»

659300, Алтайский край, г. Бийск, пер. Муромцевский, 2