

сырья. Материалы Всероссийской научно-технической конференции 13-14 сентября 2001 года – Бийск, 2001. – 110 с.

5. Мороженко Ю.В., Шлотов С.А. Стереохимия присоединения ацетата 2-бромкотонового альдегида к изомерным β -бромвинилалкиловым эфирам. Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. Материалы Всероссийской научно-практической конференции 28-29 мая 1998 года – Бийск, 1998. – 172 с.

6. Райфельд Ю.Е., Мороженко Ю.В., Аршава Б.М., Слоним И.Я., Макин С.М. – ЖОрХ, 1984. – Т. 20, вып.2. – с.261-267

7. Родионов В.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск: Томский политехнический институт им. С.М. Кирова, 1982. – 171 с.

8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг – М: Химия, 1968. – 944 с.

9. Макин С.М., Малина Ю.Ф., Шаврыгина О.А., Унковский Б.В. Методические указания по проведению учебно-исследовательских работ студентов по научной тематике кафедры / С.М. Макин, Ю.Ф. Малина, О.А. Шаврыгина, Б.В. Унковский – М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1985. – 44 с.

СИНТЕЗ ПОЛИТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

М.А. Ленский, А.М. Белоусов, О.М. Михальцова.

В работе приводится описание синтеза трифенилового эфира борной кислоты (трифенилбората), подтверждение его структуры и поликонденсация последнего с триоксаном. В результате получен политрифениловый эфир борной кислоты, установлена его структура. Исследованы различные отвердители для полимера и предложены режимы отверждения.

Широкое внедрение синтетических материалов во все отрасли промышленности является существенным элементом научно-технической революции. В этом процессе решающую роль играет развитие производства полимеров с улучшенными термическими свойствами. Примером таких соединений являются борорганические полимеры.

Настоящая работа посвящена синтезу политрифенилового эфира борной кислоты, как возможного связующего фрикционных композиций, работающих в высоконагруженных узлах трения.

В середине прошлого века большое внимание уделялось фенолформальдегидным смолам типа «Резол», которые содержали в виде присадки оксид бора для повышения термостойкости смол, однако его использование приводило к образованию отложений оксида и, как следствие, к формированию неомогенной массы. Попытки получения фенолформальдегидных смол, содержащих оксид бора, привели к созданию новых полимеров, в которых бор связан с формальдегидом через фенильный радикал после конденсации последнего с фенолом [1].

Среди большого числа борорганических полимеров именно термостойкие борсодержащие фенолформальдегидные смолы наиболее интересны, так как их синтез относительно прост и не требует сложного аппаратного оформления. Такие смолы можно использовать вместо обычных фенольных смол, в том числе и для улучшения термостойкости композиционных материалов.

В патентах [2-5] есть описание синтезов термостойких соединений на основе различных соединений бора (в частности борный ангидрид и о-борная кислота) и фенола, замещенных фенолов, бисфенолов и т.д.

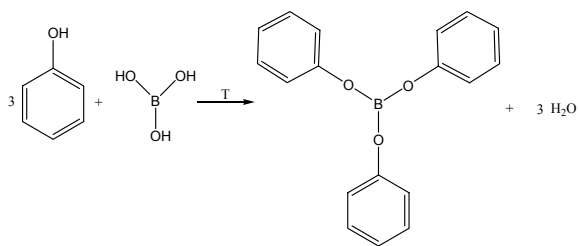
Синтез таких смол протекает в 2 стадии: синтез мономера и полимеризация последнего.

В качестве мономерного звена был выбран продукт этерификации борной кислоты и фенола – трифенилборат.

Борную кислоту, фенол, взятый в избытке, и ксилол помещали в реакционную колбу, нагревали до температуры 129,5 °С, при этом с шипением и треском начиналось кипение. Из реакционной массы удаляли воду, а сухой ксилол снова возвращали в колбу.

СИНТЕЗ ПОЛИТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

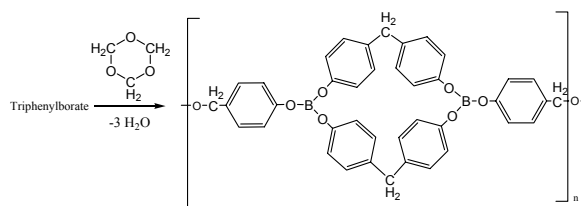
Реакцию проводили в течение 3 часов. При этом температура увеличивалась до 150 °С.



По окончании реакции, которое определялось по прекращению выделения воды из реакционной массы, получали прозрачный слегка желтоватый раствор.

Затем реакционную массу разделяли перегонкой под вакуумом и получали трифенилборат, выход которого составил 92 %.

Сразу после перегонки трифенилборат подвергали поликонденсации с триоксиметиленом.



Кристаллический трифенилборат суспендировали в сухом ксилоле и помещали в круглодонную пятигорлую колбу. Реакцию проводили в токе азота.

Суспензию нагревали до температуры 75 – 80 °С. Затем прибавляли мелкими порциями триоксиметилен. Внимательно наблюдали за изменением температуры реакционной массы. Спустя приблизительно 15 минут после прибавления первой порции полимеризующего агента температура реакционной массы начинала постепенно увеличиваться. При понижении температуры прибавляли новую порцию триоксана до тех пор, пока он весь не был добавлен в реакцию. При этом температуру реакционной массы поддерживали ниже 110 °С, так как выше этой температура ход реакции не возможно контролировать.

После того как добавили весь полимеризующий агент, и установилась температура, реакционную массу перемешивали еще час при температуре 85 – 100 °С. Получали вязкую мутную смесь, которую сушили под вакуумом. После этого вязкую жидкость слегка красноватого цвета растворяли пятикратным объемом этилового спирта (ректифика-

та) до полного растворения первоначальной массы, отфильтровывали через складчатый фильтр и оставляли на ночь. Жидкость снова отфильтровывали и удаляли растворитель.

Получали полимер красновато-желтого цвета, не имеющий постоянного интервала температуры плавления, не имеющий запаха и твердый при комнатной температуре.

Трифенилборат после перегонки был проанализирован методами ИК- и ЯМР ¹Н – спектроскопии.

ИК-спектр, представленный на рис. 1, снят путем образования пасты трифенилбората в вазелиновом масле.

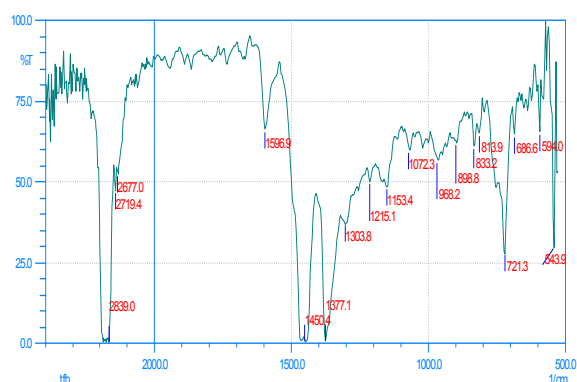


Рисунок 1 – ИК-спектр трифенилбората

Колебания ароматического кольца фенолов в молекуле бората представлены сигналами с вершинами при 2839,0; 1596,9 и 721,3 см⁻¹. При этом сигналу с вершиной при 721,3 см⁻¹ соответствуют неплоские деформационные колебания монозамещенных ароматических соединений.

Колебания связи С–О в феноле представлены сигналом с вершиной при 1450,4 см⁻¹. Сигнал при вершине 1377,1 см⁻¹, характеризующийся сильной интенсивностью вероятнее всего соответствует связи В–О.

Сигнал в области 1300 – 1250 см⁻¹ соответствуют эфирам, содержащим ароматические звенья.

ЯМР ¹Н-спектр трифенилбората, представленный на рис. 2, снят в дейтерированном ацетоне, которому принадлежит синглет с вершиной при 4,726 м.д. Протоны ароматических колец трифенилбората представлены мультиплетом в области от 7,16 до 7,41, по 6 протонов в м- и о-положении к кислороду фенольного кольца (вершины с центрами при 7,25 и 7,39 м.д.) и 3 протона в п-положении фенольного кольца (с вершиной при 7,17 м.д.).

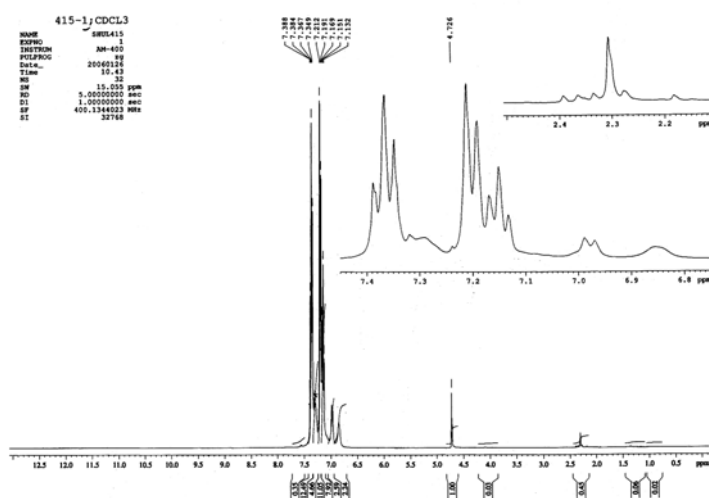


Рисунок 2 – ЯМР ^1H -спектр трифенилбората

Анализ ИК и ЯМР - спектров позволяет сделать вывод о том, что получен трифенилборат.

Полученный после поликонденсации продукт проанализировали с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии. Спектр полимера представлен на рис. 3.

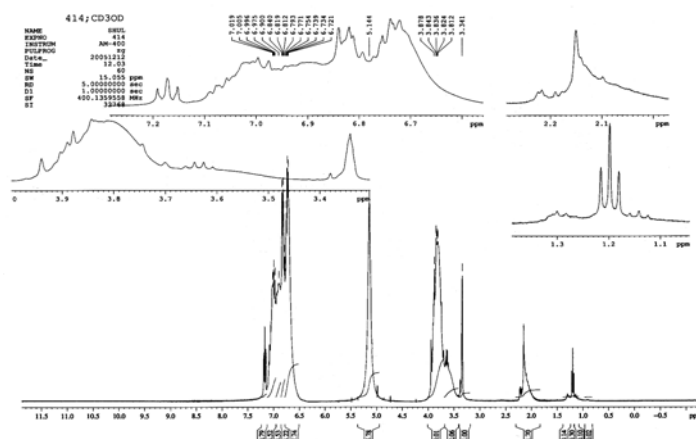


Рисунок 3 – ЯМР ^1H -спектр политрифенилового эфира борной кислоты

Спектр снят в дейтерированном метаноле, которому принадлежат синглеты с вершинами при 5,144 и 3,341 м.д.

Протоны CH_2 -групп представлены мультиплетом области 3,85 – 3,91 м.д. Ароматические протоны представлены сложным мультиплетом в области 6,68 – 6,87 и 6,90 – 7,11 м.д.

На основе анализа данных ЯМР спектроскопии и элементного анализа полученного полимера (углерод – 78 %, водород – 5 %) нами предложена структура полимера, представленная на схеме реакции поликонденсации. Эта структура хорошо согласуется с данными ЯМР ^1H – спектроскопии и элементного анализа.

В литературе известны несколько способов отверждения полимеров на основе боратов.

Подобные смолы были отверждены уротропином при температуре 150 – 160 °С 20 – 30 минут. Однако выделяющийся при этом аммиак вызывает сильное газообразование (увеличение объема образца в 5 – 6 раз). Также в качестве отвердителя был взят эпихлоргидрин. При этом отверждение начиналось уже при 60 °С, реакция предельно экзотермична и через 20 минут после начала реакции температура увеличивалась до 120 °С.

Таким образом, из вышеизложенного можно сделать следующие основные выводы:

1. Синтезирован трифенилборат, выход которого составил 92 %.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

СИНТЕЗ ПОЛИТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

2. Проведена реакция поликонденсации трифенилбората с триоксиметиленом, в результате которой получен политрифениловый эфир борной кислоты.

3. Подтверждена структура трифенилбората методами ИК- и ЯМР ^1H - спектроскопии.

4. Установлена структура полимера на основе данных ЯМР ^1H – спектроскопии.

5. Исследованы различные отвердители для политрифенилового эфира борной кислоты и режимы процесса отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов А.М. Ленский М.А. Синтез термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. Тез. II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», СПб, 2006.
2. Nord-Aviation Societe Notionale de Constructions Aeronautiques: DE-AS 1816241, 1968.
3. Holchst A.G.: DE-OS 2 436 358, 1974.
4. Dynamit Nobel AG: DE-OS 2 214 821, 1974.
5. Dynamit Nobel AG: DE-PS 1233 606, 1960.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРСОДЕРЖАЩЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

О.М. Михальцова, М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева

Исследована борсодержащая фенолформальдегидная смола, установлена термостойкость смолы методом ДТА, кроме того проведены физико-механические испытания данной смолы на ударную вязкость и изгиб.

Широкое внедрение синтетических материалов во все отрасли промышленности является существенным элементом научно-технической революции. В этом процессе одной из ведущих ролей является развитие производства полимеров с высокой термостойкостью.

Примером таких соединений являются борорганические полимеры. Их появление стало возможным на основе развития органической химии бора.

Борорганические полимерные соединения привлекли внимание многих исследователей ряда стран. В результате этого появилось большое количество публикаций, описывающих синтезы и свойства разнообразных борорганических соединений, в том числе полимеров [1].

В работе [2] описан синтез борорганического полимера – политрифенилбората, как возможного связующего фрикционных компо-

зиций, работающих в высоконагруженных узлах трения. В связи с этим, представляется интересным исследование термостойких и физико-механических характеристик полученного продукта.

Для установления возможной термостойкости политрифенилбората был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА).

Одним из основных методов термического анализа является дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании и охлаждении по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения, что обуславливает широкое распространение данного метода. Также этот метод имеет большое значение для описания сложных физико-химических процессов, протекающих при высоких температурах, так как примене-