

# О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ СЕРОЙ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРОВ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский

*Рассмотрен механизм отверждения серой полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты. Отверждение происходит под воздействием температуры с образованием связи С-S в о-положение бензольного кольца полимеров.*

Полимеры на основе борной кислоты и фенолов обладают рядом ценных свойств: хорошей адгезией к стеклу, металлам, дереву и другим материалам. Они сохраняют высокие прочностные характеристики при повышенных (более 200 °С) температурах и используются в качестве самостоятельных термостойких связующих, применяются как компоненты композиционных материалов, в качестве добавок, с целью придания материалам повышенных термических и физико-механических характеристик [1].

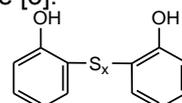
С другой стороны, существует большое количество материалов получаемых в результате взаимодействия различных полимеров с серой. Например, вулканизацией наполненных каучуков серной системой получают фрикционные накладки и другие изделия. Для повышения эксплуатационных характеристик таких материалов могут применяться полимеры, в которых бор связан через фенильный радикал.

Ранее был проведен синтез полиэфиров и полиметиленэфиров фенола, резорцина, бисфенола А и борной кислоты, изучена структура этих полиэфиров, исследована характеристическая вязкость их растворов в ацетоне [2]. Структура изучаемых полимеров, их названия представлены в таблице 1. Представляет интерес изучение отверждения полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты серой, с целью использования их как самостоятельных термостойких связующих, так и в качестве добавок.

Известно что, взаимодействие фенолов и серы происходит относительно легко с образованием смол, а полученные соединения, образуемые в результате такого взаимодействия, могут быть подвергнуты конденсации с формальдегидом. Сходные продукты образуются, если сначала фенолы конденсировать с формальдегидом, а затем провести реакцию с серой [3].

Примером простейшего соединения, образующегося в ходе реакции фенола и серы, является дигидроксидифенилсульфид, состоящий из двух фенолов, соединенных се-

рой в о-положения по отношению к гидроксильной группе [3]:



Так как фенолы и фенолы, конденсированные формальдегидом, вступают во взаимодействие с серой, можно предположить, что полиэферы и полиметиленэферы фенолов и борной кислоты, также могут взаимодействовать с серой в о-положения фенил-радикалов по отношению к кислороду, с образованием отвержденных продуктов.

С целью подтвердить выдвинутое предположение, было осуществлено отверждение указанных полимеров. Результаты исследования отверждения представлены в таблице 1.

При отверждении полиэфиров и полиметиленэфиров содержание гель-фракции достигает достаточно высоких значений (за исключением полиэфиров, содержащих бисфенол А в основной цепи). По содержанию гель-фракции в ходе отверждения серой, исследуемые полимеры можно расположить в следующий ряд: №3 < №2 < №5 < №4 ≈ №1.

Отверждению серой приписывают образование мостиков S<sub>x</sub> между макромолекулами полимеров, которое сопровождается выделением сероводорода и протекает в две стадии: образование подвесок и сшивка макромолекул.

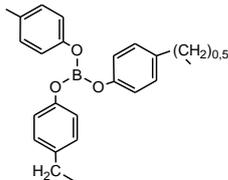
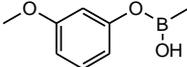
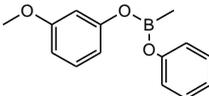
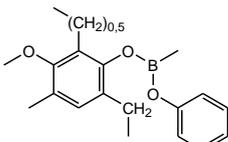
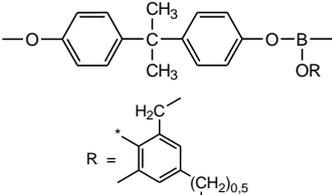
Качественный анализ [4] подтверждает выделение сероводорода при отверждении образцов полимеров серой, что также позволяет предположить о сульфидном механизме отверждения.

С целью исследования механизма отверждения серой полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты сравнивали ИК спектры неотвержденных и отвержденных серой полимеров. ИК спектры регистрировали на приборе «VECTOR-22» в таблетках с KBr. Для анализа спектров пользовались спектральными данными источников [5, 6].

**О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ СЕРОЙ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРОВ  
ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Таблица 1

Изучаемые полиэфиры и полиметиленэфиры фенолов и борной кислоты

№	Химическая формула	Название соединения	Содержание гелевой фракции при отверждении серой, %
№1		Полиметилен- <i>p</i> -трифениловый эфир борной кислоты	98
№2		Полидиэфир резорцина и борной кислоты	71
№3		Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	65
№4		Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	96
№5		Полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты	80

Примечание:

\* – места присоединения к молекуле борной кислоты.

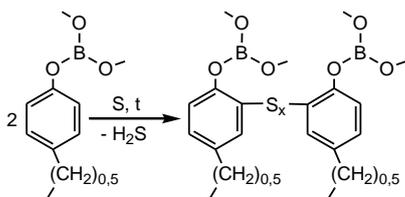
Спектр неотвержденного полимера №1 (таблица 1) содержит серию сигналов различной интенсивности в области от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>. Характеристические колебания связей 1,4-замещенного бензола представлены сигналом средней интенсивности при 818,0 см<sup>-1</sup>. Сигналами в области 818,0 – 1223,7 см<sup>-1</sup> представлены плоскостные деформационные колебания С–Н в фенильном радикале [5]. Интенсивный сигнал при 1223,7 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний связи С–О. Валентные колебания связи В–О представлены интенсивной широкой полосой при 1348,2 см<sup>-1</sup> [6]. Деформационные колебания связи (sp<sup>3</sup>) С–Н представлены интенсивным сигналом при 1454,3 см<sup>-1</sup>. Сигналы

при 1503,4 и 1598,8 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний С=C связей в ароматических соединениях [5]. Интенсивная полоса при 2917,6 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний протонов ароматического кольца [5, 6]. Интенсивная широкая диффузная полоса в области 3013,3 – 3600,0 см<sup>-1</sup> с вершиной при 3364,9 см<sup>-1</sup> характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров [5].

Спектр отвержденного серой полимера №1 имеет ряд сигналов различной интенсивности, не свойственных спектру неотвержденного полимера. Так, характеристические колебания связей 1,2,4-замещенного бензола представлены сигналами при 815,9 и 881,8 см<sup>-1</sup> [5]. Сигналы при 567,2 и 667,98 см<sup>-1</sup>

характерны для валентных колебаний связи C–S. Сигнал около  $500,0 \text{ см}^{-1}$  характерен для связи S–S [5, 6].

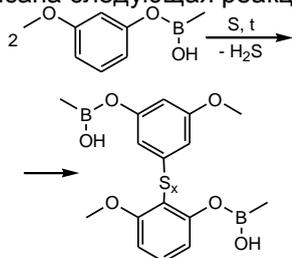
Таким образом, отверждение полимера №1 проходит под воздействием температуры, сопровождается выделением сероводорода и приводит к образованию связи C–S в о-положение бензольного кольца. Реакция может быть представлена следующей схемой:



где  $x \geq 1$ .

Спектр полимера №2 (таблица 1) содержит серию сигналов различной интенсивности в области  $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Характеристические колебания связей 1,3-замещенного бензола представлены сигналом средней интенсивности при  $685,1$  и  $771,4 \text{ см}^{-1}$  [5, 6]. Сигналами в области  $771,4 - 1325,3 \text{ см}^{-1}$  представлены плоскостные деформационные колебания C–H в фенильном радикале [5]. Интенсивный сигнал при  $1325,3 \text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний связи C–O. Валентные колебания связи B–O представлены интенсивной широкой полосой при  $1389,6 \text{ см}^{-1}$  [6]. Деформационные колебания связи ( $sp^3$ ) C–H представлены интенсивным сигналом при  $1490,7 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивный сигнал при  $1610,0 \text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний C=C связей в ароматических соединениях. Интенсивная широкая диффузная полоса в области  $3221,4 - 3632,9 \text{ см}^{-1}$  с вершиной при  $3221,4 \text{ см}^{-1}$  характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров [5].

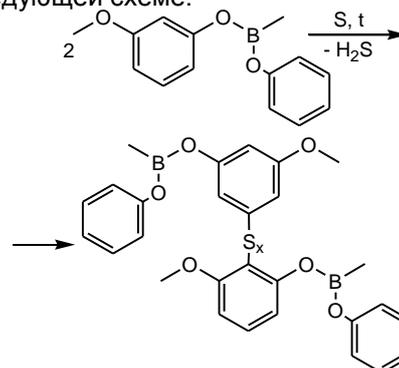
На спектре отвержденного серой полимера №2 присутствуют сигналы различной интенсивности, отсутствующие на спектре неотвержденного полимера. Так, характеристические колебания связей 1,2,3-замещенного бензола представлены сигналами при  $697,6$  и  $775,2 \text{ см}^{-1}$  [5, 6]. Сигнал при  $570,9 \text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний связи C–S. [5]. В соответствие с приведенными данными, отверждению полимера №2, может быть приписана следующая реакция:



где  $x \geq 1$ .

Спектр неотвержденного полимера №3 (таблица 1) содержит серию сигналов различной интенсивности в области  $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Характеристические колебания связей монозамещенного бензола представлены сигналом средней интенсивности при  $681,2 \text{ см}^{-1}$ , колебания связей 1,3-замещенного бензола – сигналом при  $773,8 \text{ см}^{-1}$ . Сигналами в области  $773,8 - 1223,2 \text{ см}^{-1}$  представлены плоскостные деформационные колебания C–H связи, как резорцина, так и фенольного кольца [5]. Интенсивные сигналы при  $1223,2$  и  $1262,1 \text{ см}^{-1}$  характерны для валентных колебаний связи C–O фенола и резорцина соответственно. Валентные колебания связи B–O представлены интенсивной широкой полосой при  $1382,9 \text{ см}^{-1}$  [6]. Деформационные колебания связи ( $sp^3$ ) C–H представлены интенсивным сигналом при  $1490,9 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивный сигнал при  $1609,7 \text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний C=C связей в ароматических соединениях [5, 6]. Интенсивная широкая диффузная полоса в области  $3201,3 - 3601,2 \text{ см}^{-1}$  с вершиной при  $3227,7 \text{ см}^{-1}$  характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров [5].

На спектре отвержденного серой полимера №3 имеется ряд отличий от спектра неотвержденного полимера. Так, характеристические колебания связей 1,2,3-замещенного бензола представлены сигналами при  $749,5 \text{ см}^{-1}$ . Сигнал при  $570,9 \text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний связи C–S. [5]. Таким образом, отверждению полимера №3, может быть приписана реакция, протекающая по следующей схеме:



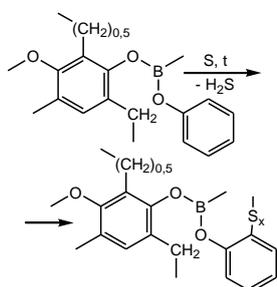
где  $x \geq 1$ .

Спектр неотвержденного полимера №4 (таблица 1) содержит серию сигналов различной интенсивности в области от  $500$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Характеристические колебания связей тетразамещенного бензола представлены сигналом при  $836,5 \text{ см}^{-1}$ ; 1,3-замещенного бензола – сигналом при  $754,3 \text{ см}^{-1}$ , монозамещенного – сигналом при  $681,1 \text{ см}^{-1}$ . Сигналами в области  $836,5 - 1218,9 \text{ см}^{-1}$  представлены плоскостные деформационные колебания C–H связи, как ре-

## О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ СЕРОЙ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРОВ ФЕНОЛОВ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

зорцина, так и фенольного кольца [5]. Интенсивные сигналы при 1218,9 и 1297,5 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний связи С–О фенола и резорцина соответственно. Валентные колебания связи В–О представлены интенсивной полосой при 1396,8 см<sup>-1</sup> [6]. Деформационные колебания связи (sp<sup>3</sup>) С–Н представлены интенсивным сигналом при 1470,0 см<sup>-1</sup>. Интенсивный сигнал при 1606,0 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний С=C связей в ароматических соединениях. Полоса при 2929,3 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний протонов ароматического кольца [5, 6]. Интенсивная широкая диффузная полоса в области 2929,3 – 3633,1 см<sup>-1</sup> с центром при 3317,2 см<sup>-1</sup> характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров [5].

На спектре отвержденного серой полимера №4 имеется серия сигналов, отсутствующих на спектре неотвержденного полимера. Характеристические колебания связей 1,2-замещенного бензола представлены сигналом при 719,8 см<sup>-1</sup>. Сигналы при 592,0 и 605,5 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний связи С–S. [5]. Таким образом, отверждению полимера №4, может быть приписан следующий процесс:

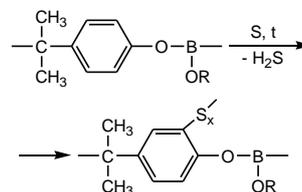


где  $x \geq 1/2$ .

Спектр неотвержденного полимера №5 (таблица 1) содержит серию сигналов различной интенсивности в области от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>. Интенсивный сигнал 885,3 см<sup>-1</sup> представляет характеристические колебания связей тетразамещенных бензолов. Характеристические колебания связей 1,4-замещенных бензолов представлены сигналами при 753,0 и 821,8 см<sup>-1</sup> [5, 6]. Сигналами в области 885,3 – 1223,8 см<sup>-1</sup> представлены плоскостные деформационные колебания С–Н связи ароматического кольца [5]. Интенсивный сигнал при 1223,8 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний связи С–О. Валентные колебания связи В–О представлены интенсивной полосой при 1361,4 см<sup>-1</sup> [6]. Деформационные колебания связи (sp<sup>3</sup>) С–Н представлены сигналами при 1454,5 и 1503,3 см<sup>-1</sup>. Сигнал при 1594,1 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний С=C связей в ароматиче-

ских соединениях. Полоса при 2959,7 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний протонов ароматического кольца [5, 6]. Интенсивная широкая диффузная полоса в области 3000,0 – 3621,3 см<sup>-1</sup> с вершиной при 3315,0 см<sup>-1</sup> характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров [5].

Спектр отвержденного серой полимера №5 имеет ряд отличий от спектра неотвержденного полимера. Так, характеристические колебания связей 1,2,4-замещенного бензола представлены сигналами при 880,7 см<sup>-1</sup>. Сигнал при 597,3 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний связи С–S. [5]. Таким образом, отверждению полимера №5, может быть приписано образование следующей структуры:



где  $x \geq 1/2$ , R – см. таблицу 1.

Таким образом, отверждение серой исследуемых полиэфиров и полиметилэнэфиров фенолов и борной кислоты приводит к образованию между полимерными цепями поперечных связей, по-видимому представляющих собой главным образом сульфидные мостики типа С–S<sub>x</sub>–С, где x – индекс, равный или превышающий единицу. Сшивка образуется между серой и углеродами, находящимися в о-положении по отношению к кислороду фенолов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Борорганические полимеры / В.В. Коршак, В.А. Замятина, Н.И. Бекасова. – М.: Наука, 1975, 255 с., ил.
2. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметилэнэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.
3. Кноп А. Фенольные смолы и материалы на их основе / Кноп А., Шейб В. – М.: Химия, 1983, 280 с., ил.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. Кн. I, Теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
5. Гордон А, Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. с англ. / Под ред. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. – М.: Мир. – 1976. – 544 с.
6. Преч Э., Бюльман Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ. / Под ред. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 438 с.