

вызвано наличием в структуре элементарного звена фенильного кольца, не закрепленного дополнительными метиленовыми связями. Деструкция полиметиленэфиров как в инертной атмосфере, так и в окислительной среде одинакова. Вместе с этим при термическом окислении соединения XVIII наблюдается прекращение термического окисления соединения в диапазоне температур 275 – 345 °С. Таким образом, дополнительное сшивание метиленовыми связями ароматического кольца гидрохинона (в случае политриэфира) приводит к повышению устойчивости в окислительной среде, что, вероятно, вызвано затруднением диффузии кислорода к основному полимерному звену.

Результаты термических испытаний олигомеров на основе пирокатехина представлены на рисунке 6. Как видно из представленных данных, кинетика деструкции как в инертной атмосфере, так и при термическом окислении практически одинакова.

Соединение XXIV имеет максимальную термостойкость, вероятно, из-за того, что оба пирокатехиновых кольца дополнительно связаны метиленовыми связями, что снижает их подвижность при повышении температуры. Соединение XXIII при деструкции после 100 °С при потере воды превращается в соединение XXIV. Самую низкую термическую устойчивость, как в окислительной среде, так и в инертной атмосфере, показывает соединение XXVII. Очевидно, что этот факт связан с большим количеством трет-бутильных радикалов, которые менее устойчивы к воздействию температур.

При изучении термической и термоокислительной деструкции соединений XXVa и XXVb видно, что на начальных стадиях разрушения от 100 до 300 °С соединение XXVb является более термостойким, чем XXVa. Стабильность обоих соединений при термическом разложении практически одинакова. Однако XXVb менее стабилен при термоокислении. Таким образом, дополнительное связывание фенильного кольца в структуре олигомера снижает его подвижность и приводит к увеличению термостойкости.

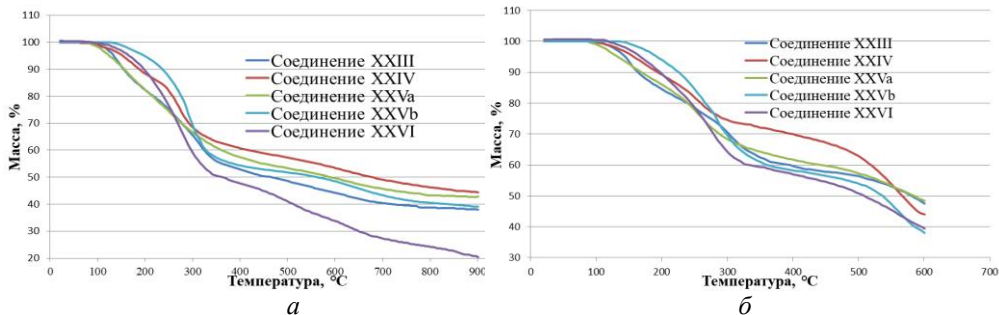


Рисунок 6 – Термическая (а) и термоокислительная (б) деструкция олигомеров на основе пирокатехина

В четвертой главе показано применение полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (II) в композиционных материалах на основе каучуков.

Как показано в главе 3 полиэферы и полиметиленэферы фенолов и борной кислоты взаимодействуют с серной системой вулканизации с образованием нерастворимой трехмерной структуры. Таким образом, их можно использовать в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов на основе каучуков, которые так же отверждаются серой.

В настоящей работе в качестве модифицируемых ПКМ рассмотрены полимерные фрикционные композиции, так как эти материалы работают в высоконагруженных узлах трения и испытывают серьезные тепловые и физико-механические воздействия, а также подвержены интенсивному износу.

Предварительные испытания показали, что максимальный модифицирующий эффект (повышение прочности) достигается при добавлении 5 % масс. соединения II сверх 100 % полимерной композиции.

Для исследования влияния соединения II на повышение прочности, термо- и износостойкости в условиях производства ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий» (ОАО «Бз АТИ») была проведена модификация серийно-выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 (используется в тормозных устройствах грузовых автомобилей семейства МАЗ-5440 и автобусах МАЗ-103, ТУ 2571-002-05759706-2006) и асбестовой композиции 143-63 (используется в тормозных устройствах грузовых автомобилей БелАЗ и Могилевского автозавода, ТУ 38.114160-88).

Модификацию проводили путем введения полидисперсного порошка соединения II. Модифицированные композиции обозначали буквенным символом «М».

Результаты исследования влияния добавки на прочностные характеристики фрикционных композиций представлены в таблице 3. Из данных видно, что модификация безасбестовой фрикционной композиции (БАТИ 231) приводит к повышению прочностных характеристик. При введении борорганического полимера увеличивается значение разрушающего напряжения при изгибе на 22,7 %, а при сжатии на 35,7 %.

При модификации асбестосодержащей полимерной фрикционной композиции (143-63) наблюдается значительное увеличение прочности: при изгибе на 75 %; а при сжатии на 50 %. Такое повышение прочности после модификации асбестосодержащей полимерной композиции можно объяснить модификацией полимерной сетки в структуре композита, либо повышением адгезионной прочности на границе раздела «полимер–наполнитель» за счет наличия в структуре модификатора атома бора, имеющего высокую адгезию к силикатам.

Таблица 3 – Прочностные характеристики исследуемых композиций

Характеристика	Композиция		Увеличение прочности, %
	базовая	с добавкой	
Безасбестовая композиция БАТИ			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	36,6±0,4	44,9±0,5	22,7
Модуль упругости E_f при поперечном изгибе, МПа	401,9±13,6	471,8±16,2	17,4
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	69,7±1,6	94,6±2,4	35,7
Асбестосодержащая композиция 143-63			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	23,0±0,3	40,2±0,5	74,8
Модуль упругости E_f при поперечном изгибе, МПа	302,2±13,4	420,5±14,1	39,1
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	40,6±1,1	62,0±1,5	52,7

Трибологические характеристики базовых и модифицированных композиций марок БАТИ и 143-63 проводились на машине трения типа СИАМ при различных температурах, результаты представлены на рисунке 7. Из данных видно, что на начальных этапах, при температуре в зоне трения 50 °С, коэффициент трения для обоих образцов составляет 0,6. Для базовой композиции дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит к практически линейному снижению коэффициента трения до 0,15. При более высоких температурах значение коэффициента стабилизируется и остается неизменным до конца испытаний (350 °С). В отличие от базовой для образца модифицированной композиции высокое значение коэффициента трения сохраняется от начала испытаний до 200 °С и составляет приблизительно 0,65. Начиная с 200 °С до 300 °С наблюдается

линейное снижение значения коэффициента трения до 0,24. При этом значения коэффициента трения в контрольных точках для образцов БАТИ 231 М в 1,5–2 раза выше, чем для образцов базовой композиции. Свыше 300 °С образцы БАТИ 231 М нагреть не удалось, что, вероятно, вызвано увеличением теплоемкости композиции за счет добавки.

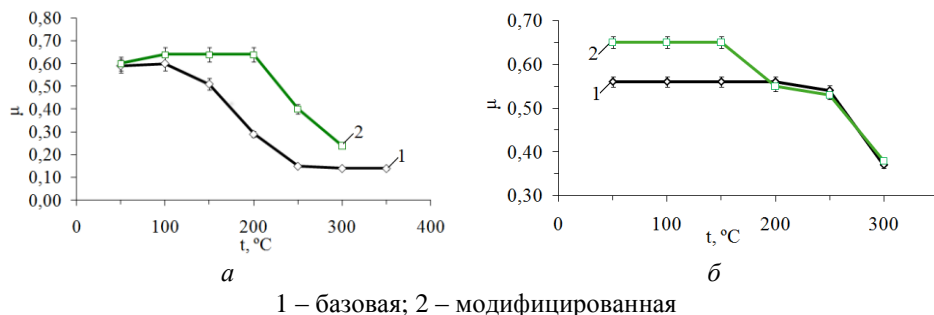


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента трения μ от температуры t для безасбестовой (а) и асбестосодержащей композиции (б)

Для асбестосодержащей композиции (рисунок 7, б) при начальных температурах в зоне трения (до 150 °С) сохраняются стабильные значения коэффициента трения. Однако модифицированные образцы имеют более высокое значение коэффициента трения (0,65), что на 16 % выше относительно немодифицированной композиции (0,56). Следует отметить, что в отличие от безасбестовых композиций при испытаниях тормозных накладок марок 143-63 и 143-63 М количество циклов торможения неодинаково. Так, базовая композиция (143-63) выдержала 30 циклов нагружения, после чего разрушилась, а модифицированная композиция сохраняет характеристики при 90 циклах нагружения, данное обстоятельство обусловлено низкой прочностью и термостойкостью образцов базовой композиции.

Результаты испытаний на износоустойчивость полимерных композиций БАТИ и 143-63 представлены в таблице 4.

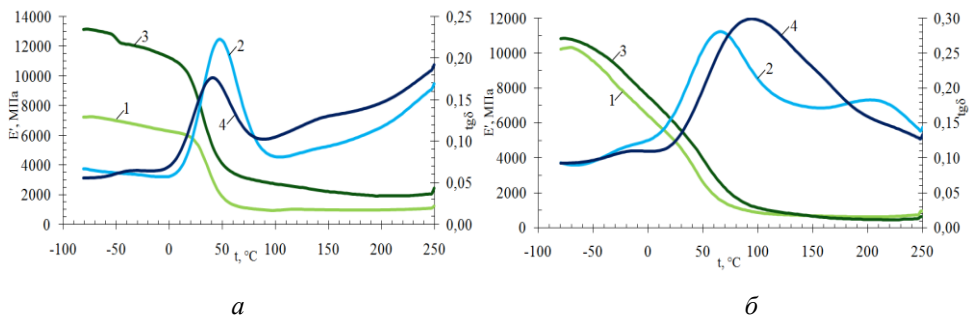
Таблица 4 – Износ и интенсивность изнашивания базовых и модифицированных образцов тормозных накладок

Обозначение образца	Линейный износ, мм	Интенсивность износа, 10^{-12} м ³ /Дж	Коэффициент трения, μ	
			Средний	Стабильность, %
БАТИ 231	0,26±0,01	0,13±0,01	0,35±0,02	23
БАТИ 231 М	0,12±0,01	0,05±0,01	0,48±0,03	30
143-63	0,12±0,01	0,12±0,01	0,47±0,02	67
143-63 М	0,07±0,01	0,06±0,01	0,56±0,03	59

Данные таблицы 4 показывают, что модифицированные композиции в 2 раза более устойчивы к истиранию. Кроме того, для модифицированных композиций интенсивность износа в 2 раза ниже по сравнению с образцами серийно-выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

Проведенные исследования подтверждены актами об использовании результатов ОАО «Барнаулский завод асбестовых технических изделий».

Исследуемые полимерные фрикционные композиции были подвергнуты динамическим механическим испытаниям в диапазоне температур от минус 80 °С до плюс 250 °С, результаты представлены на рисунке 8.



1 – E' (база); 2 – $\text{tg}\delta$ (база); 3 – E' (с 5 % олигомера); 4 – $\text{tg}\delta$ (с 5 % олигомера)

Рисунок 8 – Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла $\text{tg}\delta$ механических потерь от температуры t композиций марки БАТИ (а) и 143-63 (б) при частоте колебаний 1 Гц

Из данных рисунка 8а видно, что введение борорганического модификатора в безасбестовую композицию приводит к увеличению начального значения модуля упругости в области отрицательных температур (-80 °С) на 85 % (с 7 до 13 ГПа). Для модифицированной композиции температура начала зоны перехода стеклования составляет 20 °С (11 ГПа), в то время как для базовой композиции 30 °С (6 ГПа), окончание перехода стеклования и начало области высокоэластичного состояния для модифицированной композиции происходит при температуре 40 °С (4 ГПа), а для базовой при 50 °С (1 ГПа). Температура стеклования модифицированной композиции составляет 40 °С ($\text{tg}\delta$ 0,17), а базовой – 50 °С ($\text{tg}\delta$ 0,22). Модификация приводит к уменьшению области α -релаксации с 0 – 95 до 0 – 80 °С. Таким образом, модификация безасбестовой композиции олигомером II приводит к снижению неэластичной деформации и, следовательно, повышению эластичности материала, что может быть вызвано изменением (модификацией) сетчатой структуры отвержденного композита вследствие встраивания в нее более эластичного компонента.

Из данных рисунка 8б видно, что введение модификатора в асбестосодержащую полимерную композицию приводит к незначительному увеличению начального значения модуля упругости в области отрицательных температур (-80 °С) с 10,2 до 10,9 ГПа. В отличие от безасбестовых композиций при исследовании композиций марки 143-63 не наблюдается явного выделения зоны перехода стеклования. Так для модифицированной композиции температура начала зоны перехода стеклования находится около 40 °С (5 ГПа), в то время как для базовой композиции около 30 °С (4,5 ГПа), окончание стеклования и начало области высокоэластичного состояния для модифицированной композиции наблюдается при температуре 95 °С, а для базовой при 65 °С. Таким образом, модификация приводит к увеличению температуры стеклования композиции с 65 до 95 °С, что также сопровождается увеличением области α -релаксации. Следовательно при модификации асбестосодержащей композиции происходит повышение неэластичной деформации и снижение эластичности композиции, что, также как и в случае с композицией БАТИ, вызвано изменением структуры сетки отвержденного связующего.

В пятой главе показано применение полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (соединение II) и полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (соединение VI) в композиционных материалах на основе эпоксидных смол.

Наиболее простой и дешевой эпоксидной полимерной основой для производства стеклопластиков является эпоксигидридное связующее горячего отверждения ЭДИ (ЭД-22 56,7 %; и-МТГФА 42,5 %; УП-606/2 0,8 %).

Наряду с огромным количеством достоинств ПКМ на основе ЭДИ существует и ряд недостатков, например, плохая устойчивость связующего ЭДИ к атмосферным воздействиям, низкая температура стеклования отвержденного композита и др.

Исследования в данной работе направлены на повышение устойчивости ПКМ на основе связующего ЭДИ к разрушающему воздействию ультрафиолета.

Физико-механические испытания и испытания по ускоренному старению стеклопластиков под действием ультрафиолета, проведенные на модельных стеклопластиковых композитах, изготовленных в лабораторных условиях, показали перспективность использования соединения II и соединения VI. Для сравнения модифицирующего эффекта были использованы промышленно-производимые УФ-абсорберы фирмы «Richvin», используемые для повышения устойчивости композиционных материалов к ультрафиолету. Рецептуры представлены в таблице 5.

Объектом исследований модифицирующего влияния добавок, отмеченных в таблице 5, были выбраны стеклокомпозитные опоры ПКф220-2+5 типовой проект ТП 5772-046 для высоковольтных линий электропередач 220 кВ, производимые ЗАО «ФЕНИКС-88» (г. Новосибирск). Эта композитная опора представляет собой изделие, собранное из модулей – стеклопластиковых конусообразных труб. Высота опоры может достигать 50 м, в зависимости от количества используемых модулей. Модули производятся методом мокрой косослойной продольно-поперечной намотки на оправку. Каждый модуль формируется намоткой в три слоя (3 прохода), модифицированное связующее использовали только для формирования завершающего слоя изделия.

Таблица 5 – Рецептуры для изготовления стеклопластиковых ПКМ на основе связующего ЭДИ, устойчивых к действию ультрафиолета

Наименование компонента	Содержание, % (сверх 100 % связующего)			
	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
2-гидрокси-4-октоксибензофенон		1,7		
2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол		0,8		
Соединение II			3	
Соединение VI				3

Олигомеры на стадии приготовления связующего ЭДИ предварительно были растворены в отвердителе ИМТГФА при 60 °С. Далее расчетное количество отвердителя с известным содержанием олигомера было использовано для приготовления модифицированного связующего ЭДИ. Использование рецептур 3 и 4 показало их пригодность для производства стеклопластика методом намотки. В процессе не наблюдалось выпадения осадка в течение нескольких месяцев хранения в условиях цеха при температуре 15–20 °С. Незначительное изменение вязкости связующего не повлияло на качество пропитки ровинга, и степень наполнения стеклопластика не отличалась от базовой рецептуры. Остальной процесс полностью соответствовал обычному процессу изготовления опоры.

Изделия, полученные на основе всех рецептур, не имели посторонних включений и дефектов в стенках. На поперечном срезе стенки изделия в свете ультрафиолетовой

лампы достаточно четко выделялся слой модифицированного связующего. Граница слоя нечеткая, что свидетельствует о диффузии добавок, толщина слоя около 3 мм.

Для оценки влияния модификатора на прочность композитных опор было проведено испытание прочности при изгибе образцов, изготовленных из натуральных изделий. Исследования показали, что все рецептуры (см. таблица 5) имеют практически одинаковую прочность, т.е. влияние добавок на прочностные характеристики опоры минимально.

Далее образцы были подвергнуты облучению ультрафиолетом в везерометре (экспозиция 2500 часов). После этого через каждые 500 часов экспозиции отбирали образцы для испытаний на трехточечный изгиб. Результаты представлены на рисунке 9.

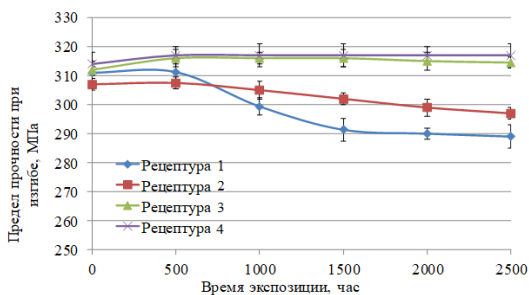


Рисунок 9 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов от времени обработки ультрафиолетом

Происходит незначительное (3,25 %) снижение его прочности после 2500 часов облучения. Следует отметить, что при этом отчетливо прослеживается тенденция к снижению прочности образца.

Наибольшей устойчивостью к ультрафиолетовому излучению обладают образцы с добавками (рецептура 3 и 4). При испытаниях наблюдается незначительное увеличение прочности в ходе 500 ч облучения. При дальнейшем облучении наблюдается выход графиков на «плато», и прочность образцов не снижается при облучении в течение всего эксперимента.

На основании изложенного, рецептуры с добавками полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (соединение II), а также полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (соединение VI) были рекомендованы для производства стеклопластиковых композитных опор, обладающих повышенной устойчивостью к УФ-излучению, производимых ООО «Ровинг» (г. Бийск) и ЗАО «ФЕНИКС-88» (г. Новосибирск), что подтверждено актами внедрения.

Проведенными исследованиями показана перспективность применения полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты в качестве УФ-стабилизатора стеклопластиков на основе эпоксидного связующего, поскольку стабилизирующий эффект данных соединений не только сравним, но и превосходит эффект наиболее распространенных в промышленности УФ-абсорберов на основе бензофенона и бензотриазола. Кроме того, полиметилентриэфир резорцина фенола и борной кислоты VI, а также полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты II вступают во взаимодействие с эпоксидной смолой с образованием гель-фракции, что предотвращает их выпотевание из эпоксидной матрицы на поверхность изделия.

Шестая глава включает методики синтеза эфиров, полиэфиров и полиметилэнэфиров одно- и двухатомных фенолов и борной кислоты, данные по идентификации полученных веществ. Приведено описание способов исследования свойств полученных соединений и методов модификации композитных материалов на основе каучука и эпоксидной смолы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате систематических исследований предложено и разработано новое перспективное научное направление, в основе которого лежит развитие методов синтеза полиметилэнэфиров фенолов и борной кислоты, изучение структуры, свойств олигомеров и определения возможности их применения в качестве добавок к композиционным материалам.

1. Установлено, что при поликонденсации трифенилового эфира борной кислоты формальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора образуется полиметилэн-*n*-трифениловый эфир борной кислоты (II). Показано, что причиной получения продукта преимущественно *n*-замещения могут являться пространственные затруднения в молекуле трифенилбората. Установлено, что полиметилэн-*n*-трифениловый эфир борной кислоты можно получать как при использовании *o*-ксилола в качестве растворителя, так и в расплаве мономера в отсутствие растворителя, что, с одной стороны, облегчает очистку продукта и приводит к снижению количества катализатора, а с другой стороны, приводит к получению более высокомолекулярного продукта.

2. Исследовано взаимодействие двухатомных фенолов с борной кислотой в реакции этерификации (полиэтерификации) с азетропной отгонкой воды в *o*-ксилоле. Синтезированы эфиры и полиэфиры фенолов и борной кислоты. Изучена поликонденсация полученных эфиров (полиэфиров) с формальдегидом с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора.

- Установлено, что полиди- и политриэфиры резорцина и борной кислоты не взаимодействуют с формальдегидом, что вызвано стерическими затруднениями. При введении фенола в боковую цепь полидиэфира резорцина и борной кислоты в количестве 22,5 % получен политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (V), который взаимодействует с формальдегидом в присутствии катализатора с образованием полиметилэнтриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (VI), при этом реакция замещения происходит не по фенольному, а по резорциновому кольцу.

- Показано, что присоединение фенола к полидиэфиру бисфенола А и борной кислоты происходит на 73 %. Установлено, что все синтезированные соединения на основе бисфенола А взаимодействуют с формальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием соответствующих полиметилэнэфиров. При использовании политриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты электрофильное замещение происходит в более нуклеофильное, по сравнению с бисфенольным, фенильное кольцо.

- Показано, что присоединение фенола к полидиэфиру гидрохинона и борной кислоты происходит на 80 %. Установлено, что все синтезированные соединения на основе гидрохинона взаимодействуют с формальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием соответствующих полиметилэнэфиров. Показано, что в случае использования смешанного политриэфира гидрохинона, фенола и борной кислоты электрофильное замещение происходит в более нуклеофильное, по сравнению с фенильным, гидрохиноновое кольцо.

3. Реакцией этерификации пирокатехина и борной кислоты получены пирокатехинилборат, дипирокатехинилборат, пирокатехинилфенилборат, пирокатехинил-*o*-

ди-трет-бутилфенилборат. Установлено, что синтезированные эфиры взаимодействуют с формальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием соответствующих полиметилэфиров. При этом в процессе поликонденсации пирокатехинилфенилбората существенное влияние на ход процесса оказывает растворитель. При использовании *o*-ксилола реакция поликонденсации формальдегидом происходит в ароматическое кольцо фенола, тогда как при использовании бензола или в отсутствие растворителя (в расплаве мономера) поликонденсационный процесс протекает в более нуклеофильное, по сравнению с фенилом, ароматическое кольцо пирокатехина. Данное обстоятельство вызвано взаимодействием *o*-ксилола с пирокатехинилфенилборатом путем образования водородных связей между метильными группами *o*-ксилола и атомами кислорода оксобороланового цикла, что препятствует электрофильной атаке карбокатиона в ароматическое кольцо пирокатехина.

4. Изучены свойства синтезированных соединений олигомерного строения.

- В результате исследований по определению среднечисловой молекулярной массы полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты методом концевых групп установлено, что все синтезированные соединения имеют олигомерное строение. Наибольший молекулярный вес от 9640 до 13990 а.е.м. имеют олигомеры на основе бисфенола А. Число элементарных звеньев для остальных олигомеров лежит в пределах 10–15.

- Исследовано взаимодействие синтезированных полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты с серной системой вулканизации. Установлено, что все исследованные олигомеры взаимодействуют с серой при температурах выше 180 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, максимальное содержание которой достигает 100 % для полиметил-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (II). Содержание гель-фракции для остальных олигомеров не ниже 50 %. Кинетика процесса отверждения всех олигомеров имеет одинаковый характер. Предложен механизм взаимодействия исследованных олигомеров с серой.

- Изучено взаимодействие синтезированных полиэфиров и полиметилэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой. Установлено, что все исследованные олигомеры взаимодействуют с эпоксидной смолой при температурах выше 130 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, максимальное содержание которой достигает 100 % для полиметил-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (II). Содержание гель-фракции для остальных олигомеров, за исключением полиметилдипирокатехинового эфира борной кислоты (XXIV), не ниже 50 %. Кинетика процесса отверждения всех олигомеров имеет одинаковый характер. Предложен механизм взаимодействия исследованных олигомеров с эпоксидной смолой.

5. Методом термогравиметрического анализа изучена термическая устойчивость всех олигомеров как в инертной атмосфере, так и в окислительной среде. Показано, что кривые термической и термоокислительной деструкции олигомеров носят одинаковый характер. При этом полиэфиры термически более устойчивы, чем соответствующие им полиметилэфиры. Установлено, что термическая стабильность синтезированных соединений зависит от фенильного кольца закрепленного дополнительными метиленовыми связями.

6. В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что синтезированные в работе олигомеры являются модификаторами свойств фрикционных полимерных композиционных материалов и стеклопластиков.

- На примере асбестосодержащей и безасбестовой фрикционных композиций, серийно выпускаемых на ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий», установлено, что полиметил-*n*-трифениловый эфир борной кислоты является модификатором эксплуатационных и прочностных характеристик полимерных фрикцион-

ных композиций. Модификация тормозных накладок марок БАТИ 231 и 143-63 приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе и сжатии готового изделия для безасбестовой на 22,7 % и 35,7 %, а для асбестосодержащей – на 75 % и 50 % соответственно. При этом происходит снижение износа и интенсивности изнашивания композиций в 2 раза, значения коэффициента трения для композиции БАТИ при температурах 150–300 °С в 1,5–2,0 раза выше относительно немодифицированной. Модификация ПКМ достигается путем изменения структуры полимерной сетки материала.

• На примере стеклопластиков, полученных на основе связующего горячего отверждения ЭДИ, показана перспективность применения полиметилена-трифенилового эфира борной кислоты (II) и полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (VI) в качестве модификатора устойчивости к ультрафиолетовому излучению. Модификация не приводит к значительному изменению прочности стеклопластика. В ходе ускоренных испытаний модифицированных элементов опоры ПКФ220-2+5, изготовленной в условиях промышленного производства, показано, что использование олигомеров II и VI приводит к сохранению прочностных характеристик стеклопластиков в течение 2500 часов обработки ультрафиолетом.

Дальнейшее развитие диссертационных исследований направлено на более подробное изучение свойств синтезированных в работе олигомеров и поиск областей их практического использования как в качестве самостоятельных термостойких связующих, так и в качестве компонентов ПКМ. В синтетическом плане интересен поиск прикладных и фундаментальных закономерностей получения борсодержащих соединений полимерного строения на основе трехатомных фенолов, в частности, флороглуцина, оксигидрохинона, пирогаллола и их замещенных производных, а также взаимодействию полученных продуктов с формальдегидом. Большой интерес представляют боразотные соединения полимерного строения, однако их методы синтеза связаны с использованием ядовитых веществ, что существенно затрудняет работы в данном направлении.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ

1. **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. – С. 148–151.
2. **Ленский М.А.** Исследование термостойкости и физико-механических характеристик борсодержащей фенолформальдегидной смолы / М.А. Ленский, А.М. Белоусов, О.М. Михальцова, Е.С. Ананьева. – Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С. 151–155.
3. Чипизубова М.С. Разработка метода введения борполимерного модификатора в эпоксидное связующее / М.С. Чипизубова, **М.А. Ленский**, Е.С. Ананьева, А.М. Белоусов, В.Б. Маркин. – Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 180–183.
4. Андрощук А.А. О механизме отверждения серой полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, **М.А. Ленский**. – Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 328–331.
5. Андрощук А.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры фенолов и борной кислоты – пластификация, отверждение эпоксидной смолой и серой / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, **М.А. Ленский**. – Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 332–339.
6. Андрощук А.А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А.А. Андрощук, **М.А. Ленский**, А.М. Белоусов // Пластические массы. – №10. – 2009. – С. 22–25.
7. **Ленский М.А.** Взаимодействие трифенилового эфира борной кислоты с 1,3,5-триоксаном / М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, А.А. Андрощук, Г.А. Толстиков // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45. – Вып. 12. С. 1780–1783.

8. Корабельников Д.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 19–22.
9. Корабельников Д.В. Повышение физико-механических характеристик, термо- и износостойкости тормозных накладок модификацией борорганическим полимером / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин, В.Н. Беляев // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4–1. – С. 217–222.
10. Корабельников Д.В. Увеличение прочности и износостойкости фрикционных композиционных материалов модификацией полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, М.С. Некрасов, Р.Н. Кондратьев, И.Е. Картавых // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 39–42.
11. Корабельников Д.В. Повышение термо- и износостойкости полимерных фрикционных композиций добавкой полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин // Известия высших учебных заведений серия химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 7. – С. 87–89.
12. Ананьева Е.С. Свойства эпоксициановых связующих, модифицированных полиметилена-*n*-трифенилборатом и наночастицами различной природы / Е.С. Ананьева, И.С. Ларионова, **М.А. Ленский**, В.Н. Беляев, А.В. Ишков // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 59–66.
13. Ожогин А.В. Разработка метода получения модельных стеклопластиков для экспресс анализа их свойств / А.В. Ожогин, Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, Ю.Ю. Свирина // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 3. – С. 187–190.
14. Ожогин А.В. Исследование борорганических олигомеров в качестве модификаторов прочности стеклопластиков / А.В. Ожогин, Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, Ю.Ю. Свирина // Пластические массы. – 2014. – №5-6. – С. 33–36.
15. Корабельников Д.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков ч. II / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин, А.С. Нартов // Каучук и резина. – 2014. – № 2. – С. 12–15.
16. Корабельников Д.В. Изучение возможности образования взаимопроникающих трехмерных сеток в композиционных материалах содержащих каучук, модифицированных добавками полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин, Горбунов А.В. и др. // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4–1. С. 154–157.
17. Ожогин А.В. Разработка способа модификации эпоксидного связующего полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты / А.В. Ожогин, Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, Горбунов А.В. и др. // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4–1. С. 150–153.
18. Корабельников Д.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков ч. III / Д.В. Корабельников, **М.А. Ленский**, А.В. Ожогин, А.С. Нартов, Е.С. Ананьева // Каучук и резина. – 2015. – № 4. – С. 42–45.
19. Ожогин А.В. Борорганические олигомеры в качестве УФ-стабилизаторов стеклопластиков / А.В. Ожогин, **М.А. Ленский**, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий // Пластические массы. – 2018. – №11–12. – С. 58–60.
20. Ожогин А.В. Увеличение устойчивости к УФ-излучению промышленных изделий из стеклопластика / А.В. Ожогин, **М.А. Ленский**, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 57–59.

21. **Ленский М.А.** Синтез и свойства полиметилена-*п*-трифенилового эфира борной кислоты / М.А. Ленский Э.Э. Шульц, Д.В. Корабельников, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий // Известия высших учебных заведений серия химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 7. – С. 31–37.

22. **Ленский М.А.** Синтез полиэфиров двухатомных фенолов и борной кислоты и их взаимодействие с формальдегидом / М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, Д.В. Корабельников, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий // Высокомолекулярные соединения серия Б. – Т. 61. – № 5. – С. 335–344.

23. **Lenskiy M.A.** Pyrocatechol borates: synthesis, reaction with formaldehyde, and solvent effect on polycondensation process / M.A. Lenskiy, E.E. Shul'ts, D.V. Korabel'nikov, A.V. Ozhogin, A.N. Novitskiy // Polymer. – 2020. – Vol. 188. – Article N 122162₁₋₈.

24. **Ленский М.А.** 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 // Известия высших учебных заведений серия химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 4. – С. 4–11.

Патенты на изобретение

1. Политриэфир фенола и борной кислоты и способ его получения: пат. 2318005 Рос. Федерация: МПК С 08 G 79/08, С 08 G 2/18 / Белоусов А. М., Ленский М. А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова" (АлтГТУ). – N 2006132014/04; заявл. 05.09.2006; опубл. 27.02.2008, Бюл. N 6.

2. Способ отверждения полиметилена-*п*-трифенилового эфира борной кислоты: пат. 2387678 Рос. Федерация: МПК С 08 G 79/08, С 07 F 5/04, С 08 G 8/10 / Белоусов А. М., Ленский М. А., Андрощук А. А., Михальцова О. М.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Борполимер". – N 2007125121/04; заявл. 29.06.2007; опубл. 27.04.2010, Бюл. N 12.

3. Полимерная фрикционная композиция: пат. 2442802 Рос. Федерация: МПК С 08 J 5/14, С 08 L 9/00, С 08 L 61/04, С 08 K 3/04, С 08 K 3/06, С 08 K 3/22, С 08 K 3/24, С 08 K 3/34, С 08 K 5/40, С 08 K 5/47 / Ленский М. А., Корабельников Д. В., Андрощук А. А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова" (АлтГТУ). – N 2010111309/05; заявл. 24.03.2010; опубл. 20.02.2012, Бюл. N 5.

4. Уплотнительный прокладочный материал: пат. 2688738 Рос. Федерация: МПК В 32 В 25/00, С 09 К 3/00, С 08 J 5/14 / Корабельников Д. В., Ленский М. А., Ожогин А. В., Новицкий А. Н., Кельм Р. Р.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова" (АлтГТУ). – N 2018124461; заявл. 03.07.2018; опубл. 22.05.2019, Бюл. N 15.

Подписано в печать 28 сентября 2020 г. Печать – Ризография.

Заказ 0211 Усл. печ. л. – 2. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательстве «Формат»

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