

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЛИГНИНОМ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ ФОСФАТНЫМ АНТИПИРЕНОМ

Е.П. Константинова, П.В. Николаев, Е.Д. Крутова, Д.А. Птицын, И.А. Капустин

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» пр. Шереметевский, д.7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: konst@isuct.ru, nikolaev-prof-epoxy@yandex.ru, kdvkonkpd@yandex.ru, Danil.pticyn@mail.ru, Kapustinv99@mail.ru

Для снижения горючести и выявления природной текстуры древесины нами предложен фосфатный отвердитель-антипирен (ФОА), получаемый на основе промышленной ортофосфорной кислоты и ацетангида. Фосфорсодержащие соединения в условиях пожара способны разлагаться с образованием полифосфорных кислот, образующих барьерное покрытие на поверхности объекта, а также веществ, являющихся ингибиторами свободно-радикального горения, тем самым понижая скорость реакций и тепловыделения [1].

Показано, что при обработке поверхности древесины ФОА выявляется ее естественная текстура. Установлено, что выявление текстуры происходит в результате реакций продуктов гидролиза целлюлозы и компонентов лигнина по механизму образования трифенилметановых красителей.

Показано, что участие в образовании цветных соединений принимают фенольные компоненты лигнина, поскольку очищенная целлюлоза и хлопок в виде ровницы не окрашиваются ФОА. Древесина хвойных пород окрашивается сильнее чем лиственных, поскольку содержание лигнина в них больше.

Предложена схема последовательно-параллельных реакций ответственных за появление цветных структур в текстуре древесины в присутствии ФОА и кислорода воздуха. Рассмотрен механизм термического распада целлюлозы в процессе горения в присутствии ФОА, в результате которого образуется преимущественно углистый остаток. На основании количественных экспериментальных данных, полученных при сжигании образцов бумаги-ватман, пропитанных ФОА, сделан вывод о катализе процесса коксообразования и увеличении выхода кокса.

Таким образом, обработка древесины ФОА придает ей декоративный внешний вид и выполняет защитную функцию, снижая ее горючесть. Предложена система прозрачной декоративной огнезащитной отделки древесины, в которой ФОА выполняет функции поренбейца-антипирена и отвердителя финишного эпоксидного лакового покрытия.

Ключевые слова: антипирен, поренбейц, отвердитель, эпоксидный олигомер, ортофосфорная кислота, целлюлоза, лигнин, краситель

PHYSICAL CHEMISTRY OF INTERACTION OF CELLULOSE WITH LIGNIN DURING SURFACE TREATMENT OF WOOD WITH PHOSPHATE FLAME RETARDANT

E.P. Konstantinova, P.V. Nikolaev, E.D. Krutova, D.A. Ptitsyn, I.A. Kapustin

Department of chemistry and technology of high-molecular compounds, Ivanovo state University of chemical technology, 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russian Federation, 153000
E-mail: konst@isuct.ru, nikolaev-prof-epoxy@yandex.ru, kdvkonkpd@yandex.ru, Danil.pticyn@mail.ru, Kapustinv99@mail.ru

To reduce the combustibility and reveal the natural texture of wood, we have proposed a phosphate hardener-flame retardant (FOA), obtained on the basis of industrial orthophosphoric acid and acetanhydride. In fire conditions phosphorus-containing compounds are able to decompose with the formation of polyphosphoric acids forming a barrier coating on the combustion surface as well as substances, which are inhibitors of free-radical combustion, reducing the rate of combustion and heat release.

It is shown that when processing the surface wood of FOA its natural texture is revealed. It is established that the texture emergence is detected as a result of the reactions of hydrolysis products and lignin components by the mechanism of formation of triphenylmethane dyes. It is shown that the phenolic components of lignin take part in the formation of color compounds, since cellulose with a degree of purification from lignin of 90% and cotton in the form of roving are not colored by FOA. Coniferous wood is colored more strongly than deciduous, because the lignin content in them is greater. A complete scheme of the reactions responsible for the appearance of color structures in the wood texture in the presence of FOA and air oxygen is presented. The mechanism of thermal decomposition of cellulose during combustion in the presence of FOA, which results in the formation of a predominantly carbonaceous residue, is considered. Based on the quantitative experimental data obtained during the burning of paper-watman samples impregnated with FOA, and the subsequent burning of the samples, a conclusion is made about the catalysis of the coke formation process and an increase in the coke yield.

Thus, the processing of wood FOA gives it a decorative appearance and performs a protective function, reducing its combustibility. A system of transparent decorative fire-resistant wood finishing is proposed, in which FLA performs the functions of a porenbeitz-flame retardant and a hardener of the final epoxy varnish coating.

Key words: flame retardant, curing agent, epoxy oligomer, orthophosphoric acid, cellulose, lignin, dye

Для цитирования:

Константинова Е.П., Николаев П.В., Крутова Е.Д., Птицын Д.А., Капустин И.А. Физико-химия взаимодействия целлюлозы с лигнином при поверхностной обработке древесины фосфатным антипиреном. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 17–23

For citation:

Konstantinova E.P., Nikolaev P.V., Krutova E.D., Ptitsyn D.A., Kapustin I.A. Physical chemistry of interaction of cellulose with lignin during surface treatment of wood with phosphate flame retardant. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 17–23

ВВЕДЕНИЕ

Для окрашивания древесины применяются поренбейцы [2], основным пленкообразующим веществом которых является коллоксилин - нитрат целлюлозы. Полимерное покрытие на основе коллоксилина является огнеопасным, поскольку в случае возгорания пламя по нему распространяется с высокой скоростью. Кроме того, поренбейцы содержат в своем составе большое количество органических растворителей (более 80 % масс.), что обуславливает пожаро- и взрывоопасность производств с их применением. Нами предложены новые пожаро-, взрывобезопасные фосфатные отвердители-антипирены (ФОА), выполняющие также роль поренбейцев и отвердителей в огнезащитных эпоксидных связующих.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе разработки фосфатных отвердителей-антипиренов (ФОА) были получены продукты взаимодействия водной ортофосфорной кислоты (ОФК) с ангидридами кислот. В качестве сырья для синтеза ФОА применяли 85% -ную термическую ОФК, в качестве ангидридов – уксусный, малеиновый, фталевый, изометилтетрагидрофталеый, борный и др. Поскольку термическая ОФК представляет собой эквимолярную смесь кислоты и воды (0,87М кислоты + 0,83М воды), базовым соотношением вода/ангидрид было также эквимолярное. При использовании кристаллических ангидридов (малеинового, фталевого, борного) реакционная система кристаллизовалась. Постепенно кристаллизовалась реакционная система ОФК –

изометилтетрагидрофталевого ангидрида. Температура синтеза ФОА составляла 85- 95 °С. Одним из наиболее технологичных оказался фосфатный отвердитель на основе ортофосфорной кислоты и ацетангирида, поскольку продукт реакции сохранял жидкое состояние неограниченное время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными компонентами отвердителя, полученного при стехиометрическом соотношении воды и ацетангирида, являются гетеро- и гомо-ассоциаты ортофосфорной, уксусной кислот и уксуснофосфорный ангидрид [3]. Из литературы известно, что данные кислоты являются реакционно-способными по отношению к компонентам древесины. Уксусная кислота снижает температуру стеклования целлюлозы ниже комнатной и может реагировать с гидроксильными группами целлюлозы. ОФК растворяет целлюлозу и вызывает ее гидролиз – разрыв гликозидных (ацетальных) связей между звеньями макромолекул [4].

Клеточные стенки природного полимера древесины содержат смесь минимум трех биополимеров: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Фрагмент линейной полимерной молекулы целлюлозы, содержащий в звеньях α - β глюкопиранозу а) и структура мономера для ее элементарного звена – α - β -глюкопираноза б) представлены на рис. 1. На рис. 1 показаны ацетальные связи с и d нестабильные в кислой среде [5].

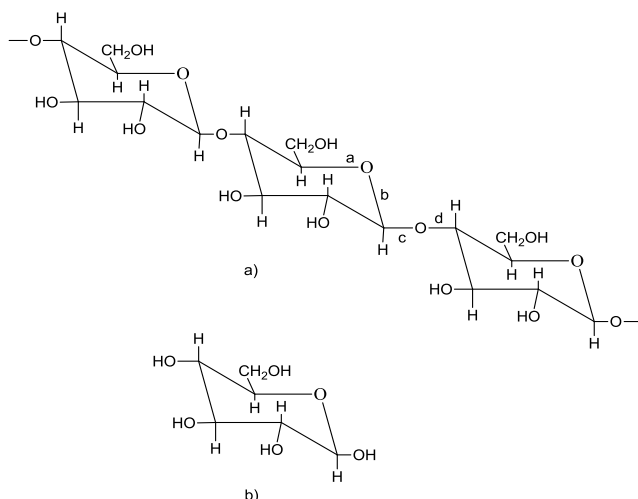


Рис. 1. Фрагмент макромолекулы целлюлозы а), α - β -глюкопираноза б)

Гидролиз целлюлозы протекает через ряд промежуточных продуктов, содержащих альдегидную функциональную группу, вплоть до образования глюкозы [6]. Альдегидная функциональная

группа продуктов гидролиза активируется в кислой среде и может быть реакционноспособной в данной системе по отношению к фенольному компоненту древесины – лигнину.

Вторым биополимером древесины является гемицеллюлоза, строение молекул которой отличается от целлюлозы, однако продуктами гидролиза ее также являются пентозы и гексозы, содержащие альдегидные группы и полуацетальные гидроксилы. При этом известно, что гемицеллюлоза гидролизуется легче целлюлозы [7].

Лигнин – обязательный компонент древесины – высокомолекулярный полимер сетчатой структуры, содержащий фенолпропановые звенья, соединенные углерод-углеродными и простыми эфирными связями [8]. В основе лигнина лежит структура кониферилового спирта и сопутствующих синапиловых и кумариловых спиртов. Основными структурными единицами лигнина являются гваяцил-, сирингил- и *n*-гидроксифенилпропановые звенья. Синтез полимера в растениях происходит из трех «строительных блоков» – фенолпропановых предшественников: синапилового (синапового), кониферилового и *n*-кумарилового спиртов. Образуется лигнин по механизму окислительной дегидроконденсации. Между лигнином и гемицеллюлозами существуют ковалентные связи. Лигнин является воспроизводимым сырьем и на его основе могут быть получены разнообразные полимерные композиты, в том числе фенолоформальдегидные [9].

Наши эксперименты показали, что целлюлоза со степенью очистки от лигнина 90% («папка» из древесных волокон - полупродукт производства вискозного волокна) и хлопок в виде ровницы не окрашивается ФОА. Следовательно, участие в образовании цветных соединений принимают фенольные компоненты лигнина.

Схему основных реакций, вызывающих выявление текстуры древесины по месту расположения лигнина в древесине, при обработке поверхности ФОА, можно представить в виде ряда последовательных стадий.

На первой стадии (рис. 2) происходит кислотный гидролиз целлюлозы до ее фрагментов с альдегидной группой и конечного продукта – глюкозы:

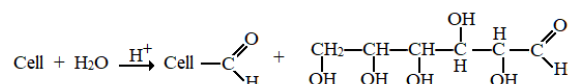


Рис. 2. Кислотный гидролиз целлюлозы (стадия 1)

На следующих стадиях (рис. 3) образовавшиеся альдегидные группы, благодаря полярности

карбонильной связи, в кислой среде активируются протоном к электрофильной реакции замещения в ароматическом ядре фенольных фрагментов (*орто*- и *пара*- положения) лигнина. Промежуточным соединением в реакции электрофильного замещения является σ -комплекс.

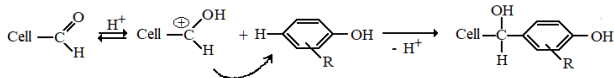


Рис. 3. Конденсация гидролизата древесины и лигнина (стадия 2)

На следующих стадиях метилольные производные, образовавшиеся на стадии электрофильного замещения, протонируются с дальнейшим отщеплением воды и образованием карбкатиона. В результате электрофильного замещения карбкатионом водорода в *о*- или *п*- положениях фенольных ядер образуется лейкоформа дифенилметанового красителя, в реакции окисления которой появляется цветная хиноидная структура в форме фенилметановых красителей [10].

Следует отметить, что наиболее интенсивная окраска наблюдается по месту расположения лигнина в первичной и вторичной клеточных стенках и в средней ламелле древесины [7].

В результате дегидратации глюкозы в избытке ацетангида образуется α -гидроксиметилфурфурол, альдегидная группа которого также активируется в кислой среде и в той же последовательности взаимодействуют с фенольными ядрами лигнина по механизму электрофильного замещения (рис. 4.)

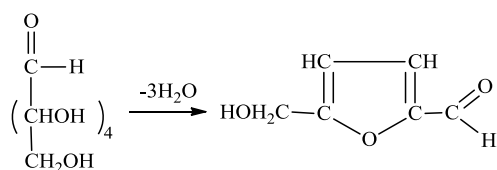


Рис.4 Образование α -гидроксиметилфурфуrolа

Метилольные производные также активируются в кислой среде к электрофильной реакции замещения в фенольных ядрах с образованием метиленовых связей или подвергаются гомоконденсации с образованием диметиленэфирных связей по механизму образования фенольных олигомеров в кислой среде [11.12]. Однако, образование метиленовых связей более предпочтительно, поскольку конденсация происходит в избытке лигнина.

Учитывая то, что в отсутствие кислорода под слоем эпоксидного лака, по данным нашего эксперимента, окраска не образуется, можно утвер-

ждать, что промежуточные соединения представляют собой лейкооснования, характерные для схемы образования арилметановых красителей [10,13]. В результате окисления и дальнейших превращений, включающих дегидратацию, образуется система сопряженных двойных связей – фрагменты замещенного *п*- и *о*-бензохинона, ответственная за появление желто-коричневой окраски. Не исключена также возможность окисления фенольных компонентов, в результате которого также появляется желтое окрашивание за счет образования *орто*- и *пара*-хиноидных структур.

Интересно отметить, что древесина хвойных пород (ель, сосна, лиственница) окрашивается сильнее, чем древесина лиственных пород (рис. 5), поскольку содержание лигнина в древесине хвойных пород больше.

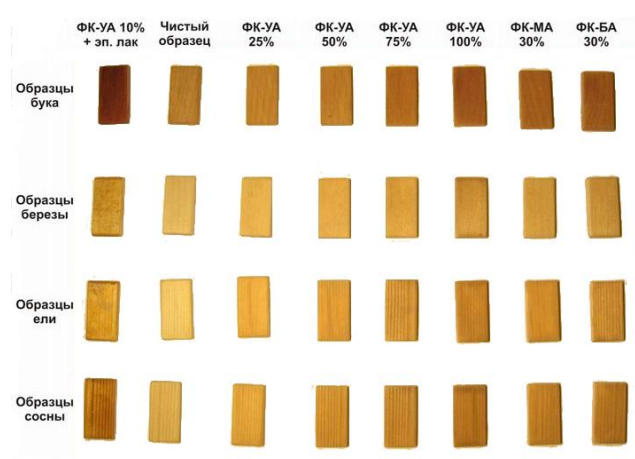


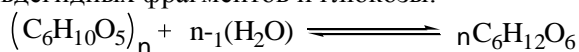
Рис. 5. Образцы различных пород древесины, обработанные водными растворами фосфатных отвердителей – антипиренов: ФК-УА – ортофосфорная кислота – уксусный ангидрид; ФК-МА – ортофосфорная кислота – малеиновый ангидрид; ФК – БА – ортофосфорная кислота – борный ангидрид; ФК – УА с последующим покрытием эпоксидным лаком

Кроме того, в них мономерным звеном лигнина является кониферилловый спирт, а в лиственных преобладает гваяцилсирингильный лигнин.

Интенсивность цветных соединений в обоих случаях неравномерная по всей площади поверхности, а сконцентрированная на линиях расположения лигнина в структуре древесины. Цветность растет с увеличением концентрации ФОА. Способностью выявлять текстуру древесины обладают и другие ФОА, получаемые в системах ортофосфорная кислота – малеиновый или борный ангидрид.

Полную схему реакций, ответственных за появление цветных структур в текстуре древесины в присутствии ФОА, можно представить в виде следующих стадий:

а) кислотный гидролиз целлюлозы до ее альдегидных фрагментов и глюкозы:



б) реакции альдегидных фрагментов гидролизованной целлюлозы с *o*- и *n*- положениями фенольных ядер лигнина с образованием промежуточных метилольных производных, их протонированных форм, дающих карбокатион и бесцветные лейкооснования на их основе, которые легко окисляются под действием кислорода воздуха и дегидратируются с образованием цветных соединений типа арилметановых красителей, привитых к молекуле целлюлозы, как показано на рис. 6.

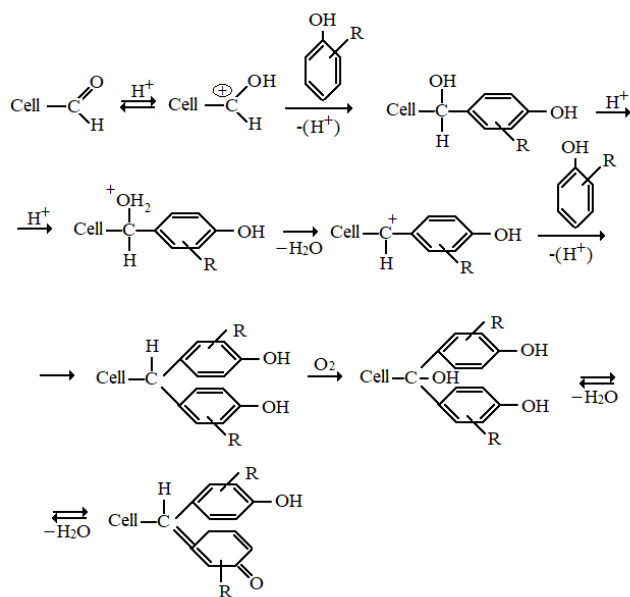


Рис. 6. Схема последовательно-параллельных реакций, ответственных за появление цветных структур в текстуре древесины в присутствии ФОА

Конечный продукт превращений по данной схеме - арилметановые производные, окраска которых обусловлена наличием в их структуре замещенных *n*- и *o*-бензохинонметидных фрагментов.

Кроме этой схемы, фенольные соединения окисляются до более высокомолекулярных веществ, содержащих хиноидные структурные элементы, которые также обуславливают окраску. Однако данный процесс менее вероятен, поскольку протекает по механизму окислительной деструкции и предполагает применение озона.

Интересно отметить, что способ окрашивания за счет реакций лигнина практикуется и в других работах [14].

ОФК – основной компонент ФОА, выполняет функцию антипирена. Очевидно, что при воздействии пламени на древесину в присутствии ФОА могут быть реализованы два конкурирующих

механизма термического распада молекулы целлюлозы. Если рвется связь а или б (рис. 1), длина полимерной цепи не изменяется, образуется углистый остаток. Если рвутся связи с или d, то рвется и звено полимерной цепи, а в летучих продуктах обнаруживается левоглюкозан [5].

В присутствии ФОА преимущественно реализуется механизм распада целлюлозы с разрывом связей (а) или (b), в результате которого образуется преимущественно углистый остаток. Об этом свидетельствуют наши экспериментальные данные, полученные при обработке бумаги ватман ФОА и последующем сжигании образцов [15], на основании которых сделан вывод о катализе процесса коксообразования и увеличении выхода кокса при сгорании целлюлозных материалов.

Известно, что процесс горения древесины классифицируется как псевдодиффузионный, поскольку, несмотря на разное агрегатное состояние древесины (твердое горючее вещество) и кислорода воздуха (окислитель – газ), горение происходит в газовой фазе и такой процесс является гомогенным. По данной причине ФОА являются универсальными, поскольку изолируют поверхность от окислителя и ингибируют радикальные процессы в газовой фазе, обеспечивая высокий выход углистого остатка.

Другими, не менее интересными продуктами полифункционального назначения, предназначенными для отверждения эпоксидных систем и снижения горючести, являются олигоэфирфосфаты – аддукты эпоксидных олигомеров и ортофосфорной кислоты, которые, в зависимости от среды, в которой проведен синтез [16] и состава дисперсной фазы обладают термореактивностью и способностью к образованию полимерных сетчатых структур [15 - 18].

Технология синтеза эпоксидных олигоэфирфосфатов, в том числе сетчатой структуры, образующихся при взаимодействии эпоксидного лака с древесиной, обработанной ФОА, разрабатывается на базе кинетических исследований модельных реакционных систем и квантово-химических расчетов [19].

ВЫВОДЫ

Предложена технология огнезащитно-декоративной прозрачной отделки древесины, основой которой является применение фосфатных отвердителей-антипиренов (ФОА) для грунтования и отверждения финишных эпоксидных лаковых слоев в системе покрытия.

Получены разнообразные ФОА – продукты реакций ангидридов кислот (уксусного, фталевого,

малеинового, изометилтетрагидрофталевого, борного и др.) с термической 85% - ной ортофосфорной кислотой-эквимольярной смесью вода-кислота.

Показана целесообразность применения ФОА в качестве грунтовок – антипиренов – поренбейцев, выявляющих естественную текстуру древесины за счет реакций продуктов гидролиза целлюлозы с фенольными компонентами лигнина.

Предложена совокупная схема реакций образования окрашенных структур на поверхности древесины, включающая стадии характерные для синтеза трифенилметановых красителей.

В качестве финишного лакового полимерного покрытия предложены эпоксидные связую-

щие на основе низкомолекулярных эпоксидных олигомеров и ФОА, выполняющие роль сшивающих отвердителей и антипиренов.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность профессору Козлову В.А за проявленный интерес к данной работе и помощь, оказанную при обсуждении механизма выявления текстуры древесины.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребнева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. – Санкт-Петербург.: ЦОП Профессия. 2020. 576 с.
2. Жуков Е.В., Онегин В.И. Технология защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: Учебник для вузов. - М.: Экология. 1993. 304 с.
3. Николаев П.В., Николаева Е.П. Синтез фосфатного отвердителя-антипирена и реокинетика эпоксидных композитов с его применением. Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып.5. С. 860 – 864.
4. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., Лесная пр-сть. 1973. 399 с.
5. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров. М.: Стройиздат. 1990. 424 с.
6. Геллер А.А., Геллер Б.Э. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров. Л.: Химия. 1972. 200 с.
7. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А. Изучение кислотного гидролиза полисахаридов древесины лиственницы для получения кристаллической глюкозы. Химия растительного сырья. 2009. № 3. С.31.
8. Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В. Карбонизация полимеров. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 296 с.
9. Медведева Е.Н., Бабкин В.А. Использование лигнина для синтеза фенолоформальдегидных смол. *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996. Т.4. № 4-5. С. 333-342.
10. Гаулман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия. 1979. 832 с.
11. Сорокин М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов. М.: Химия. 1981. 448 с.
12. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия. 1983. 280 с.
13. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 592 с.
14. Логинава В.А., Чешкова А.В., Фролова Т.С. Получение окрашенных азолигнинов на ферментативно модифицированном льянном котонине. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т.63. Вып. 2. С. 64-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.

REFERENCES

1. Chursova L.V., Panina N.N., Grebneva T.A., Kutergina I.Yu. Epoxy resins, hardeners, modifiers and binders based on them. - St. Petersburg.: PSC Profession. 2020. 576 p.
2. Zhukov E.V., Onegin V.I. Technology of protective and decorative coatings of wood and wood materials: Textbook for universities. - M.: Ecology. 1993. 304 p.
3. Nikolaev P.V., Nikolaeva E.P. Synthesis of phosphate hardener-flame retardant and reokinetics of epoxy composites with its application. *Journal of applied chemistry*. 2005. V. 78. N 5. P. 860-864 (in Russian).
4. Bogomolov B.D. Chemistry of wood and fundamentals of chemistry of high-molecular compounds. M.: Lesnaya prom. 1973. 399 p.
5. Drysdale D. Introduction to the dynamics of fires. M.: Stroiizdat. 1990. 424 p.
6. Geller A.A., Geller B.E. Practical guide to the physical chemistry of fiber-forming polymers. 1972. 200 p.
7. Trofimova N.N., Babkin V.A. Study of acid hydrolysis of larch wood polysaccharides for obtaining crystalline glucose. *Chemistry of plant raw materials*. 2009. N 3. P. 31 (in Russian).
8. Sazanov Yu.N., Griбанov A.V. Carbonization of polymers. SPb.: Scientific foundations and technologies. 2013. 296 p.
9. Medvedeva E.N., Babkin V.A. The use of lignin for the synthesis of phenol-formaldehyde resins. *Chemistry for sustainable development*. 1996. V. 4. N 4-5. P. 333-342 (in Russian).
10. Hauptman Z., Grefe Yu., Remane H. Organic chemistry. M.: Chemistry. 1979. 832 p.
11. Sorokin M.F. Chemistry and technology of film-forming substances: textbook. for higher education institutions. M.: Chemistry. 1981. 448 p.
12. Knop A., Sheib V. Phenolic resins and materials based on them. M.: Chemistry. 1983. 280 p.
13. Stepanov B.I. Introduction to chemistry and technology of organic dyes. M.: Chemistry. 1984. 592 p.
14. Loginova V.A., Cheshkova A.V., Frolova T.S. Preparation of dyed azolignins on linen cotTonin modified by enzymes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 64–70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.

15. Николаев П.В., Константинова Е.П. Возможности регулирования кислородного баланса и состава огнетушащего аэрозоля эпоксидных полимерных твердотопливных элементов в средствах пожаротушения. Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 4. С.505 - 508.
16. Константинова Е.П., Николаев П.В., Лантеева Н.В. Активные растворители в синтезе олигоэфирацильных производных эпоксидных олигомеров и неорганических кислот. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 80 – 85.
17. Константинова Е.П., Филиппова Е.В., Николаев П.В. Низкотемпературные способы синтеза эпоксиэфиров, модифицированных аминами и кислотами. Лакокрасочная промышленность. 2017. № 4 С.31-32.
18. Константинова Е.П., Голицина О.Е. Эпоксидные олигоэфирфосфатфталаты – катализаторы и ингибиторы отверждения порошковых высоконаполненных фенолоформальдегидных связующих. Лакокрасочная промышленность. 2015. № 6. 36 с.
19. Николаев П.В., Исляйкин М.К. Кинетические и квантово-химические исследования раскрытия α -оксидного цикла кислотами. Журнал общей химии. 2003. Т.73. Вып. 1. С. 103 - 109.
15. Nikolaev P.V., Konstantinova E.P. Possibilities of regulating the oxygen balance and composition of the fire extinguishing aerosol of epoxy polymer solid fuel elements in fire extinguishing media. Journal of applied chemistry. 2014. V. 87. N 4. P. 505-508 (in Russian).
16. Konstantinova E.P., Nikolaev P.V., Lapteva N.V. Active solvents in the synthesis of oligoesteracil derivatives of epoxy oligomers and inorganic acids. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2011. V. 54. N 9. P. 80-85 (in Russian).
17. Konstantinova E.P., Filippova E.V., Nikolaev P.V. Low-temperature methods of synthesis of epoxy ether modified by amines and acids. Paint and varnish industry. 2017. N 4. P. 31-32 (in Russian).
18. Konstantinova E.P., Golitsina O.E. Epoxy oligoetherphosphatephthalates-catalysts and inhibitors of curing of powder high-filled phenol-formaldehyde binders. Paint and varnish industry. 2015. N 6. P. 36 (in Russian).
19. Nikolaev P.V., Islaykin M.K. Kinetic and quantum-chemical studies of the opening of the α -oxide cycle by acids. Journal of General chemistry. 2003. V. 73. N 1. P. 103-109 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.11.2021
Принята к опубликованию (Accepted) 27.12.2021