

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



**Сиротин Игорь Сергеевич**

**Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми  
и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих  
композиционных материалов с пониженной горючестью**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н., профессор Киреев В.В.

Москва – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор литературы .....	10
1.1 Фосфазены .....	10
1.1.1 Синтез и превращения хлорфосфазеновых прекурсоров .....	12
1.1.2 Органофосфазены .....	19
1.1.3 Функционализированные органофосфазены .....	22
1.1.4 Химическая и термическая стойкость фосфазенов .....	25
1.1.5 Полимеры на основе фосфазенов .....	28
1.1.6 Эпоксидные олигомеры и фосфазены .....	31
1.1.7 Направления практического применения фосфазенов.....	44
1.2 Бензоксазины .....	45
1.2.1 Основные сведения о бензоксазинах и их классификация .....	45
1.2.2 Синтез бензоксазиновых мономеров .....	51
1.2.3 Полимеризация бензоксазиновых мономеров .....	59
1.2.4 Катализ полимеризации бензоксазинов.....	70
1.2.5 Фосфор- и фосфазенсодержащие бензоксазины.....	91
1.2.6 Водородные связи в полибензоксазинах .....	96
1.2.7 Коммерчески-доступные бензоксазины .....	98
1.2.8 Принципы создания связующих и материалов на основе бензоксазинов.....	100
1.2.9 Применение материалов на основе бензоксазинов .....	103
1.3 Кинетика и реология отверждения термореактивных систем.....	106
1.4 Горючесть полимерных материалов и подходы к ее понижению.....	110
1.5 Выбор и обоснование направлений исследований .....	114
Глава 2. Синтез прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых циклофосфазенов .....	117
2.1 Синтез хлорциклофосфазеновых прекурсоров в присутствии цинковых катализаторов.....	117
2.2 Синтез арилокси- и ариламинофосфазенов .....	121
2.3 Синтез гидроксиарилоксифосфазеновых (ГАрФ) прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых фосфазенов.....	124

Глава 3. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров .....	137
3.1 Двухстадийный синтез эпоксифосфазенов эпоксидированием эвгенольных циклофосфазеновых производных (ЭФ-Э) .....	137
3.2 Двухстадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров взаимодействием эпихлоргидрина и предварительно полученных ГАрФ на основе ГХФ и смесей хлорциклофосфазенов .....	138
3.3 Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров .....	140
3.3.2 Эпоксифосфазены на основе бисфенола А (ФЭО-А) .....	142
3.3.3 Эпоксифосфазены пониженной функциональности .....	150
3.3.4 Эпоксифосфазены на основе резорцина (ФЭО-Р) .....	158
3.3.5 Эпоксифосфазены на основе бисфенола F (ФЭО-F) .....	169
3.3.6 Обобщение основных закономерностей одностадийного синтеза эпоксифосфазенов ..	171
Глава 4. Синтез бензоксазиновых мономеров и полимеров .....	175
4.1 Синтез монобензоксазинов .....	175
4.2 Синтез бензоксазинов на основе моноаминов, дифенолов и ГАрФ .....	176
4.2.1 Синтез дибензоксазинов типа А – на основе дифенолов .....	176
4.2.2 Синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов .....	180
4.3 Синтез дибензоксазинов типа Б – на основе ароматических диаминов и фенола .....	185
Глава 5. Термореактивные фосфазенсодержащие эпоксидные и бензоксазиновые полимеры .....	190
5.1 Реокинетика и особенности отверждения композиций «эпоксифосфазен»-«аминный отвердитель» .....	190
5.1.1 Системы холодного отверждения .....	191
5.1.2 Системы горячего отверждения .....	204
5.1.3 Выводы к разделу 5.1 .....	213
5.2 Особенности образования и структура полибензоксазинов .....	214
5.2.1 Полимеры на основе монобензоксазинов .....	214
5.2.2 Полимеризационная способность дибензоксазинов и свойства полимеров на их основе .....	220

5.2.3	Закономерности образования и химическая структура полибензоксазинов .....	227
5.2.4	Выводы к разделу 5.2 .....	237
5.3	Полимеризация бензоксазинов в присутствии фосфазенов и эпоксидных олигомеров .	239
5.3.1	Полимеризация фосфазеносодержащих бензоксазинов .....	239
5.3.2	Полимеризация бензоксазинов в присутствии фенокси- и ариламинофосфазенов .....	241
5.3.3	Сополимеризация бензоксазинов и эпоксидных олигомеров .....	251
5.3.4	Выводы к разделу 5.3 .....	256
5.4	Взаимосвязи между строением и составом компонентов и свойствами фосфазеносодержащих и бензоксазиновых реактопластов .....	257
Глава 6.	Экспериментальная часть .....	264
6.1	Синтез фосфазенов и бензоксазинов .....	264
6.1.1	Характеристика исходных веществ для синтеза .....	264
6.1.2	Синтез фосфазеновых исходных и промежуточных соединений .....	268
6.1.3	Синтез эпоксифосфазенов .....	272
6.1.4	Синтез бензоксазинов .....	277
6.2	Характеристики компонентов, получение и отверждение композиций .....	286
6.2.1	Характеристики эпоксидных компонентов композиций .....	286
6.2.2	Характеристики отвердителей .....	287
6.3	Методы анализа .....	287
6.3.1	Методы анализа синтезированных продуктов .....	287
6.3.2	Анализ процессов отверждения и физико-химических свойств полимеров .....	289
6.3.3	Определение физико-механических свойств материалов .....	290
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	292
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	297
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	299
	БЛАГОДАРНОСТИ .....	358
	Приложение А .....	359

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Полимерные композиционные материалы (ПКМ) и компоненты для них входят в число основных приоритетов Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации и национального проекта технологического лидерства «Новые материалы и химия». В таких высокотехнологичных отраслях как авиация, космос, транспорт, электроника и энергетика применяют, в основном, эпоксидные связующие, ПКМ на основе которых отличаются высокими прочностными свойствами, способностью к низко- и высокотемпературному отверждению, низкой объемной усадкой и перерабатываемостью различными методами. Известными подходами к понижению горючести ПКМ являются введение в их состав антипиренов или использование ограниченно горючих или полностью негорючих связующих. К числу последних относятся, прежде всего, полифосфазены и полибензоксазины. Расширение возможных областей применения полимерных материалов на основе фосфазенов требует разработки усовершенствованных и новых методов синтеза исходных мономеров и олигомеров с боковыми органическими заместителями, содержащими различные функциональные группы, прежде всего эпоксидные. Регулирование свойств и функциональности за счет введения различных ароматических заместителей в фосфазенах открывает широкие возможности в области синтеза и модификации полимеров на их основе. Однако, синтез указанных фосфазенов зачастую является многостадийным и трудно поддается масштабированию, что требует разработки соответствующих подходов.

Другой многообещающий класс связующих основан на бензоксазинах – гетероциклических соединениях, способных при повышенных температурах полимеризоваться с раскрытием цикла с переходом в неплавкое и нерастворимое состояние без выделения летучих побочных продуктов и с незначительной усадкой. В сравнении с эпоксидными полимерами, полибензоксазины отличаются более высоким модулем упругости, низким водопоглощением (сопоставимым с цианат-эфирными связующими), огнестойкостью, низкими выделениями дыма и токсичностью продуктов горения. Однако, в чистом виде бензоксазины почти не применяют ввиду высоких температур их переработки. На практике в состав композиций на основе бензоксазинов обычно вводят добавки: катализаторы полимеризации, эпоксидные разбавители, антипирены. Задача уменьшения негативных эффектов от этих добавок (понижение эксплуатационных свойств – механических, огнестойких) на настоящий момент также не решена.

Несмотря на успехи в синтезе функциональных фосфазенов и бензоксазинов, объем исходных данных для их применения в качестве связующих все еще недостаточен. В этой связи, исследования, направленные на расширение спектра доступных для использования в качестве

компонентов негорючих связующих функциональных фосфазеновых и бензоксазиновых соединений являются актуальными и востребованными высокотехнологичными отраслями.

**Степень разработанности темы.** Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева синтезированы негорючие эпокси фосфазены (ЭФ) с высоким содержанием фосфора на основе эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена. Введение до 20 мас. % указанных ЭФ в качестве модифицирующих добавок к промышленным эпоксидным связующим (на основе ЭД-20, ЭХД и др.) позволяет получать самозатухающие или ограниченно горючие ПКМ при сохранении их физико-механических свойств.

Несмотря на значительные успехи в химии бензоксазинов и продолжения их коммерциализации, механизм полимеризации этих соединений все еще недостаточно изучен, что затрудняет научно-обоснованные практические разработки. В России системных исследований в области бензоксазинов до настоящей работы не проводилось.

**Цель диссертации:** разработка технологически приемлемых методов синтеза фосфазеновых и бензоксазиновых олигомеров и полимеров для использования в составе связующих полимерных материалов пониженной горючести.

**Задачи работы.** Достижение указанной общей цели потребовало решения конкретных задач:

- Синтез прекурсоров для последующего получения функциональных мономеров и олигомеров – хлорциклофосфазенов и продуктов их взаимодействия с дифенолами, выявление способов регулирования функциональности, состава и строения образующихся при этом гидроксикарбонциклофосфазенов (ГАрФ);
- Разработка технологичного и приемлемого для дальнейшего масштабирования метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров;
- Нахождение оптимальных условий синтеза бензоксазиновых мономеров и фосфазенсодержащих олигомерных бензоксазинов;
- Выявление закономерностей образования полимеров на основе синтезированных олигофосфазенов и бензоксазинов, определение их технологических характеристик и выдача рекомендаций по методам их переработки;
- Оценка эффективности использования разработанных олигофосфазенов и бензоксазинов в качестве связующих для ПКМ различного назначения.

**Научная новизна** диссертации состоит в установлении основных закономерностей реакций синтеза фосфазенсодержащих олигомеров по цепи превращений хлорциклофосфазены → функциональные арилксициклофосфазены → олигоэпокси фосфазены и олигобензоксазины → связующие для ПКМ:

1. Установлена высокая активность цинковых катализаторов в реакции частичного аммонолиза  $PCl_5$ , достигнут повышенный выход хлорциклофосфазенов (ХЦФ), с содержанием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) до 75%.
2. Разработаны двух- и одностадийные one-pot методы синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), позволяющие регулировать содержание эпоксидных групп в пределах 5 – 25 %, молекулярную массу от 800 до 2 000 и содержание фосфора до 5% и выше.
3. На основании результатов калориметрии и реометрии эпоксидно-аминных систем, содержащих ФЭО, установлены температурно-временные режимы их отверждения и признаки микроглобулярного механизма этого процесса.
4. Впервые обнаружена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов.
5. Синтезирован ряд бензоксазинов, в том числе 7 ранее не описанных мономеров на основе ароматических диаминов, из которых 4 после полимеризации являются полностью негорючими. Выявлено, что наличие электронодонорных заместителей в *мета*-положениях ароматического кольца амина способствует понижению температуры и скорости полимеризации и повышению температуры стеклования, образующихся полимеров. Заместители в *орто*- и *пара*-положениях, напротив, дезактивируют мономеры.
6. На основании данных  $^{13}C$  твердотельной ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом подтверждено две известные (а,б) и выявлено две ранее не описанные (в,г) ключевые стадии отверждения моно- и дибензоксазинов: а) формирование полифеноксистой структуры; б) перегруппировка цепи с формированием мостиков Манниха; в) дезаминирование, генерация хинонметидов, образование фенол-фенольных метиленовых мостиков; г) формирование полииминной цепи. Предложены возможные схемы указанных процессов и побочных реакций.
7. Показано, что введение функциональных фосфазенов повышает адгезию эпоксидных композиций к различным поверхностям, а также увеличивает прочность при изгибе, стойкость к ударным нагрузкам при сохранении необходимой жесткости.
8. На основании реокинетических исследований и испытаний экспериментальных партий показана применимость синтезированных соединений в качестве компонентов связующих, установлена возможность их переработки в полимерные композиционные материалы существующими методами.
9. Найдены взаимосвязи структура-свойство новых эпоксифосфазеновых и бензоксазин-фосфазеновых полимеров. Максимум физико-механических свойств эпоксидных систем достигается при 5-10 %-м, а полная негорючесть при 30-50 %-м содержании функционализированного фосфазенового модификатора в эпоксидном компоненте композиции.

Полибензоксазины на основе дифенолов являются полностью негорючими при 10-20 %-м содержании фосфазена.

10. Методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF и газовой и ВЭЖХ хромато-масс-спектрометрии установлены состав и строение более 50 основных компонентов в ГАрФ, ФЭО и бензоксазинов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработаны оригинальные методы одностадийного синтеза бензоксазиновых олигомеров и эпоксифосфазеновых смол, в том числе с использованием производимых в стране исходных компонентов. Для реализации разработанных методов синтеза создана опытная установка мощностью до 10 кг/сутки, работа которой показала хорошую технологичность и возможность масштабирования с использованием типового химического оборудования.

Установленные закономерности образования полимеров на основе моно- и дибензоксазинов значительно расширяют существующие представления о термической и каталитической полимеризации гетероциклов, в частности о протекающих побочных реакциях, изменяющих строение образующихся полимеров.

Физико-механические характеристики матриц на основе фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых связующих не уступают немодифицированным материалам и в зависимости от содержания фосфора в пределах от 2 до 5 % являются ограниченно горючими и самозатухающими, а при  $P > 5\%$  - негорючими (по стандарту UL-94). Полимеры на основе некоторых дибензоксазинов на основе ароматических диаминов являются негорючими без введения фосфора.

**Методология и методы исследования, степень достоверности результатов** основаны на воспроизведении полного цикла синтеза технологичными методами специальных мономеров и реакционноспособных олигомеров – эпоксифосфазенов и бензоксазинов и оценке их полимеризационной способности и технологических свойств, а также проверке возможности достижения негорючести конструкционными полимерными матрицами, образованными указанными гетероциклическими соединениями. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных методов анализа: гельпроникающей хроматографии (ГПХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ(ВЭЖХ)-МС), ИК и ЯМР-спектроскопии (в т.ч. твердотельной  $^{13}\text{C}$  с вращением под магическим углом), MALDI-TOF масс-спектропии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), ротационной вискозиметрии и динамической осцилляционной реометрии, а также иных и стандартизованных методик определения эксплуатационных свойств.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Каталитические методы синтеза хлорфосфазенов с различными размерами цикла.
2. Разработка технологичных методов синтеза эпоксифосфазенов.
3. Синтез ряда новых бензоксазинов, в том числе фосфазенсодержащих.
4. Результаты исследования строения эпоксифосфазенов и бензоксазинов, их закономерности полимеризации и свойства.
5. Рекомендации по использованию эпоксифосфазенов и бензоксазинов в качестве компонентов связующих негорючих полимерных композиционных материалов.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в 8 докладах на всероссийских и международных конференциях, в том числе на: Baekeland-2019 VII International Baekeland Symposium (Испания, г. Таррагона, 2019 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Тайланд, г. Бангкок, 2024 г.); Международной конференции «Олигомеры-2019» (г. Нижний Новгород, 2019 г.); VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Россия, г. Туапсе, 2023 г.); XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2024 г.); I и II Коршаковской конференции (г. Москва, 2018 и 2021 гг.); Девятой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2024» (г. Москва, 2024 г.).

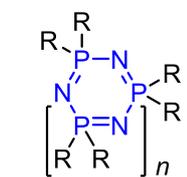
**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 27 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных научного цитирования Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts, из них 9 входят в 1 квартиль согласно Scimago Journal Ranking (SJR). Получено 5 патентов РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, списка сокращений и условных обозначений, заключения, приложения. Общий объем работы 360 страниц, включая 100 рисунков, 54 таблицы, библиографию из 693 наименований.

## Глава 1. Обзор литературы

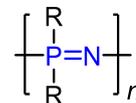
## 1.1 Фосфазены

Фосфазены – циклические (1-I) и линейные (1-II) олигомеры и полимеры, основная цепь которых сформирована повторяющимися звеньями  $\equiv\text{P}=\text{N}-$  [1–3]. В низкомолекулярных циклических фосфазенах число таких звеньев может составлять от 3 до нескольких десятков, а в линейных – от 1 до ~15 000 [4]. Стабильные соединения типа мономера  $\text{N}\equiv\text{PR}_2$  или димера  $[\text{N}=\text{PR}_2]_2$  пока не описаны. В каждом  $\text{P}=\text{N}$ -звене при атоме фосфора присутствует два неорганических или органических заместителя R.



$n$  от 1 до ~100

1-I



$n$  до ~15 000

1-II

Хотя термическая стабильность PN-каркаса хорошо известна [1, 3, 5], природа его валентной ненасыщенной связи остается плохо изученной. Органический полисопряженный полимер с чередующимися одинарными и двойными связями, например, такой как полиацетилен является жесткоцепным из-за перекрытия  $\pi$ - $\pi$  орбиталей. Полисопряженные полимеры являются электропроводящими, окрашены и характеризуются металлическим блеском. Олиго- и полифосфазены не обладают ни одним из этих свойств, они прозрачны во всем видимом диапазоне и вплоть до области 220 нм УФ-области (если не окрашены заместители при атоме фосфора). Электронная проводимость вдоль основной цепи фосфазенов отсутствует. Барьер вращения вокруг основных связей чрезвычайно низок, поэтому температуры стеклования линейных полифосфазенов достигают  $-100$  °С. Для объяснения этой аномалии были предложены различные теории.

Связь P-N характерно короткая в фосфазенах (около 1,58 Å) по сравнению со связями в аналогичных валентно-насыщенных фосфазанах (около 1,77 Å), причем самые короткие связи обнаружены в соединениях с сильно электроотрицательными заместителями, такими как фтор [1]. Короткие длины связей вместе с отсутствием чередования длин связей в циклических фосфазенах и в меньшей степени в полифосфазенах также указывают на кратность связей. Традиционно связь в фосфазенах интерпретировалась с использованием модели Дьюара [6], которая предполагает, что делокализация образована  $d\pi_p$ - $p\pi_N$  «островами» электронной плотности над единичными P-N-P узлами (рисунок 1.1) [7–9].

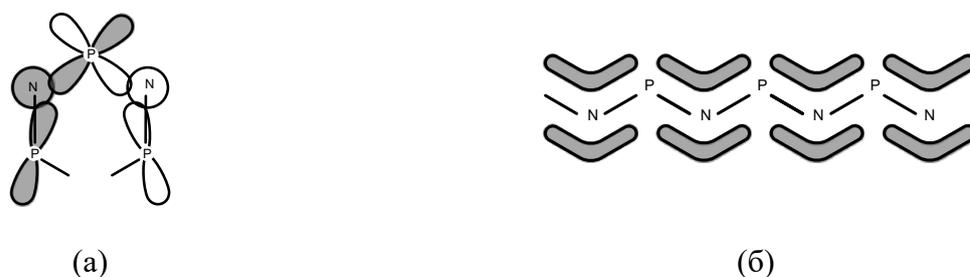


Рисунок 1.1 – Модель делокализации по трёхцентровым «островам»  $d\pi$ - $p\pi$  типа в циклотрифосфазенах (а) и полифосфазенах (б)

Топологический анализ электронной плотности циклотрифосфазенов [10] свидетельствует в пользу преимущественно ионного характера фосфазеновой связи, указывая на возможную репрезентативность классической цвиттерионной модели (1.1) [1]:



В настоящее время, после точных *ab initio* исследований, общепризнано, что валентные  $d$ -орбитали играют небольшую роль в образовании связи [7, 8, 11] и, по-видимому, служат в большей степени функциями поляризации [12–14]. Наиболее правдоподобной альтернативой островной модели Дьюара является предположение [15–19] о том, что кратный характер связей и гипервалентность  $P$ -центров объясняются отрицательной гиперконъюгацией [7, 8, 11]. Впоследствии модель гиперконъюгации была подтверждена расчетами [13, 14, 20–22] и было показано, что ее вклад в образование фосфазеновой связи составляет порядка 15% [23]. На примере  $N_3P_3Cl_6$  и  $N_4P_4Cl_8$  методом прецизионного рентгеноструктурного анализа с мультипольным уточнением в рамках модели Хансена–Коппенса [24] (рисунок 1.2) подтверждены [25] отрицательная гиперконъюгация и отсутствие ароматичности, предложены электронные схемы, соответствующие DFT-расчетам и экспериментальным измерениям.

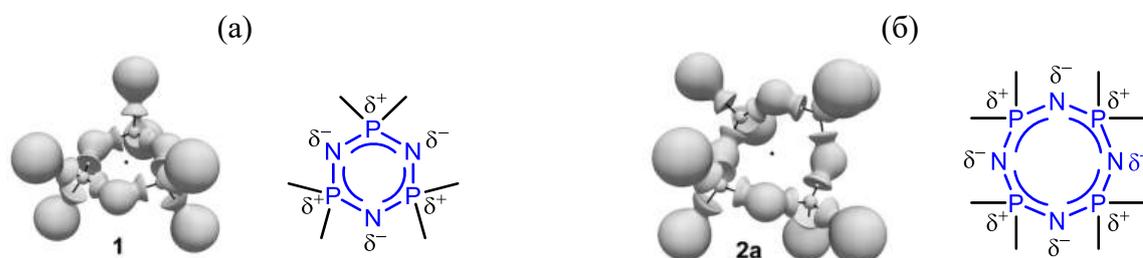
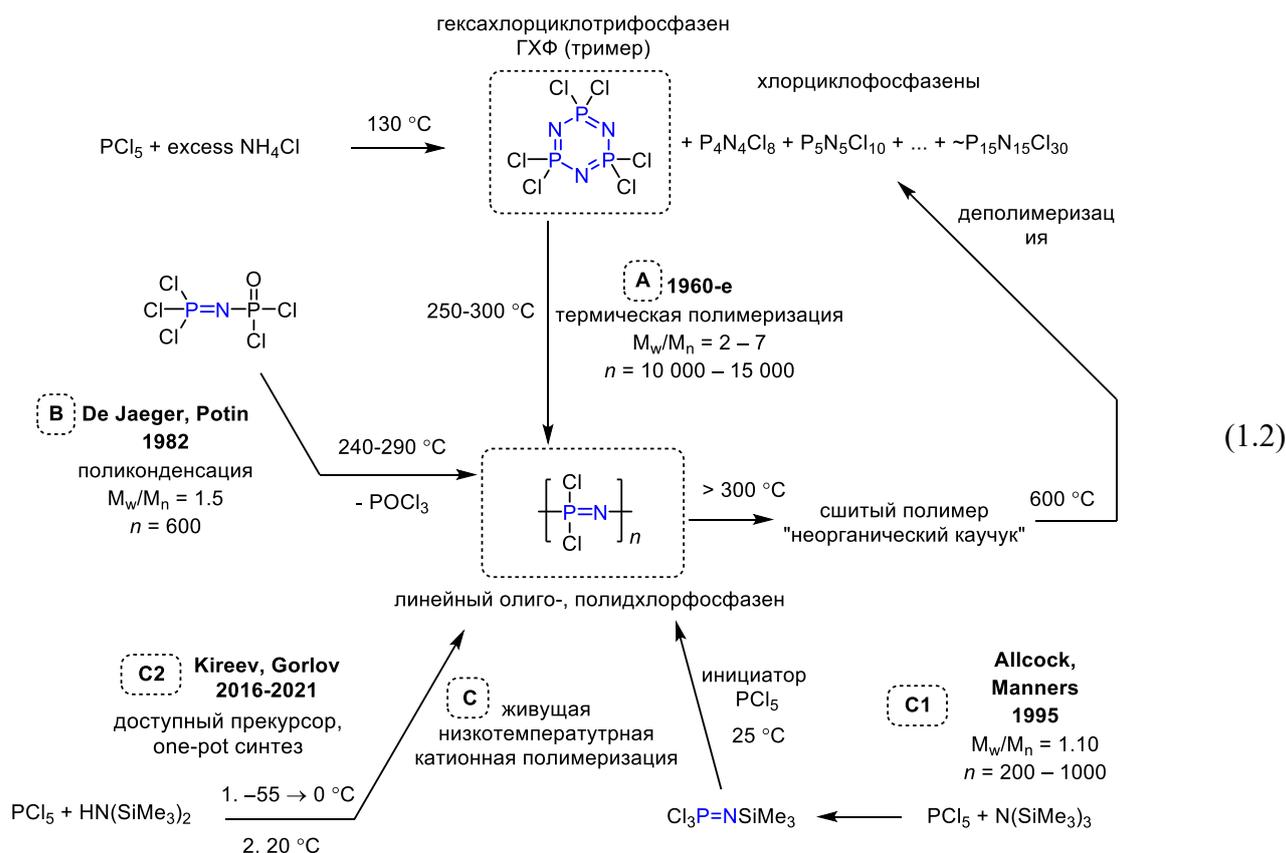


Рисунок 1.2 – Визуализация лапласиана электронной плотности (слева) и электронная структура с учетом отрицательной гиперконъюгации (справа) гексахлорциклотрифосфазена (а) и октахлорциклотрифосфазена в конформации «кресло» (б)

Таким образом, несмотря на внешнее сходство структуры, например, низших циклофосфазенов, с ароматическими углеводородами, фосфазены не являются полисопряженными системами [25]. Несмотря на эти результаты, «островная» модель по-прежнему встречается в литературе [26–30].

### 1.1.1 Синтез и превращения хлорфосфазеновых прекурсоров

На схеме (1.2) показаны основные способы синтеза хлорфосфазенов циклического и линейного, олигомерного и полимерного строения – прекурсоров практических для всех прочих фосфазеновых соединений и материалов.



Наиболее широко используемый в качестве исходного реагента и хорошо изученный циклофосфазен гексахлороциклотрифосфазен (ГХФ, тример фосфонитрилхлорида) впервые был описан еще в XIX веке в классических работах Юстуса фон Либиха [31], а затем Стокса [32]. Последний выделил и описал также его высшие циклические гомологи.

Becke-Goehring предложила [33–36] вероятный механизм (1.3) образования хлорфосфазенов [33]. Иницирование реакции происходит за счет того, что пятихлористый фосфор присутствует в системе в ионизированной форме  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ , а хлорид аммония диссоциирует на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ . На первой стадии в результате взаимодействия  $[\text{PCl}_4]^+$  и молекулы аммиака (схема (1.3)-а) образуется монофосфазен  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ , который выступает формирующимся *in situ* мономером, и в дальнейшем реагирует с другой ионной парой  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  (схема (1.3)-

б).  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  является высокореакционноспособным соединением и, хотя его существование доказано теоретическими расчетами [37], не выделенным на текущий момент в чистом виде, но относительно устойчивым в растворе [38–40] согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии. Гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  – промежуточный линейный хлорфосфазеновый гомолог, образующийся на начальной стадии процесса, является устойчивым в безводной среде, выделен в чистом виде [34], однако плохо растворим в неполярных растворителях, в результате чего процесс роста фосфазеновой цепи становится гетерофазным и замедляется после стадии (1.3)-б. По мере роста цепи по схеме аналогичной (1.3)-б и увеличения длины катиона его растворимость возрастает. Циклические продукты образуются при циклизации линейных олигофосфазенов под действием аммиака (хлорида аммония) по схеме (1.3)-в [35, 41].

В работе Emsley и сотр. [40] представлена альтернативная схема (1.4) циклизации растущих фосфазеновых цепей, не требующая участия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и сопровождающаяся отщеплением катиона  $[\text{PCl}_4]^+$ . Эта схема плохо согласуется [41] с результатами исследований Paddock и сотр. [42], которые указывают на строгую зависимость выхода циклических продуктов реакции от наличия избытка хлорида аммония в системе и на возможность увеличения выхода циклофосфазенов путем поддержания избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в реакционной массе за счет постепенного введения пентахлорида фосфора. Emsley и сотр. [40] также обнаружили, что образование гексамера  $(\text{N}=\text{PCl}_2)_6$  происходит до появления в системе пентамера и на основании этого предположили, что образование высших циклических фосфазенов при высоких температурах происходит не путем внутримолекулярной циклизации, а в результате межмолекулярного взаимодействия двух циклов меньшего размера:  $2 (\text{N}=\text{PCl}_2)_3 \rightarrow (\text{N}=\text{PCl}_2)_6$  и  $2 (\text{N}=\text{PCl}_2)_4 \rightarrow (\text{N}=\text{PCl}_2)_8$ . В пользу механизма, предложенного Бекке-Геринг, свидетельствуют также более поздние исследования Олкока [43], в которых чистое соединение  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  кипятили в дихлорметане в течение 24 ч и образование ГХФ не происходило, поэтому циклизация по схеме (1.4) маловероятна [41, 44].

Существенное влияние на ход синтеза оказывают условия реакции (природа растворителя, температура реакции, соотношение и порядок прибавления реагентов) [34–36, 40, 41, 44–51]. Реакция частичного аммонолиза может быть проведена как в присутствии растворителя [44], так и без него [51], однако с низким выходом. Начиная с работ Шенка и Рёмера [52], взаимодействие пентахлорида фосфора и хлорида аммония как правило осуществляли в растворителе. Реакция протекает при температуре не менее  $120^\circ\text{C}$ , поэтому обычно используют сравнительно высококипящие растворители, такие как *симм*-тетрахлорэтан, нитробензол [35, 40, 49, 53], хлорбензол [54]. Для полного завершения взаимодействия  $\text{PCl}_5$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в среде кипящего хлорбензола ( $131^\circ\text{C}$ ) необходимо 25-30 часов, а в случае использования *симм*-тетрахлорэтана



В качестве катализаторов реакции частичного аммонолиза  $\text{PCl}_5$  используются в основном третичные амины (пиридин, хинолин) [50] и различные кислоты Льюиса, как правило, хлориды переходных металлов [40, 45, 57, 58]. Также используют сами переходные металлы в свободной форме, при этом катализ происходит за счет образования хлоридов в условиях реакции частичного аммонолиза. Часто катализаторы используют не только для ускорения реакции, но и для увеличения относительного содержания циклических [44] или линейных продуктов в продукте реакции [45, 46]. Проведение реакции в безводном пиридине, выступающем одновременно в роли растворителя и акцептора  $\text{HCl}$ , позволяет сократить продолжительность реакции до 1 часа при выходе целевого ГХФ порядка 70-80% [41, 44].

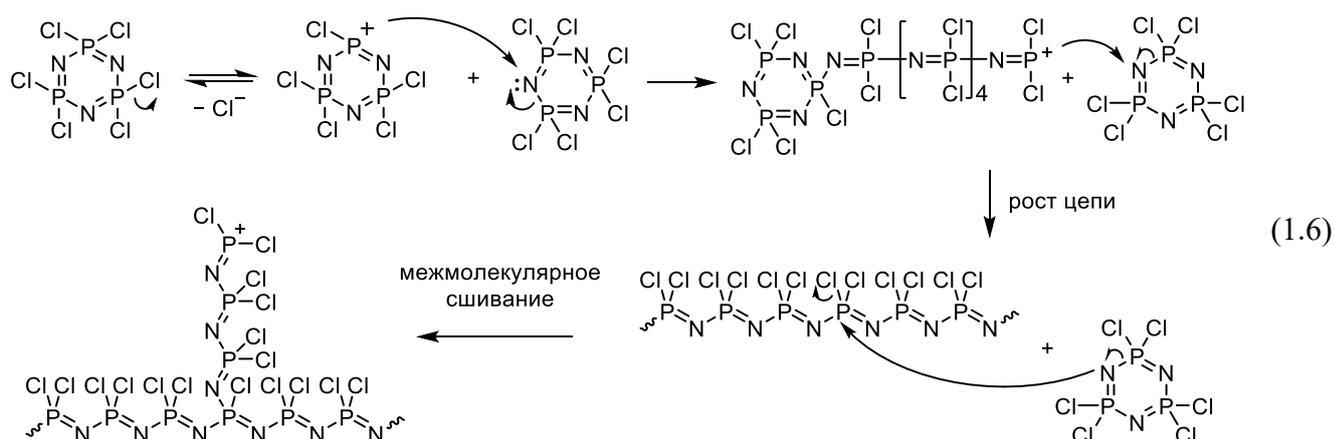
De Jaeger с сотр. [59] показали возможность получения циклических фосфазенов путем взаимодействия предварительно синтезированных и выделенных циклических линейных гомологов  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  и  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$  с гексаметилдисилазаном (ГМДС). Авторы полагали, что процесс роста фосфазена начинается с замены концевой катиона  $-\text{PCl}_3^+$  растущей цепи на связь  $=\text{N}-\text{SiMe}_3$ . Последующая конденсация образовавшихся линейных олигомеров может происходить как межмолекулярно, так и внутримолекулярно с образованием, соответственно, линейных полифосфазенов и циклических соединений [41, 44].

Важнейшим прекурсором полиорганосфосфазенов является линейный полидихлорфосфазен. На схеме (1.2) показаны (реакции А,В,С) основные вехи развития способов получения важнейшего прекурсора полиорганосфосфазенов – линейного полимера полидихлорфосфазена. Впервые полидихлорфосфазен (ПХФ) получен термической полимеризацией ГХФ в 1965 г. Олкоком (схема (1.2)-А). De Jaeger в 1982 г. предложил альтернативный способ синтеза ПХФ поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) при температуре 240–290°C с выделением  $\text{POCl}_3$  [60] (схема (1.2)-В).

В 1995 г. Олкоком и Мэннерсом был открыт [61–63] и затем развит Киреевым и Горловым с сотр. в 2016 г. [41, 64] низкотемпературный процесс «живущей» катионной полимеризации трис(триметилсисил)фосфоранимина по схемам (1.2) С1 и С2. По этим схемам может быть синтезирован полидихлорфосфазен с узким молекулярно-массовым распределением, но более низкой в сравнении с термической полимеризацией молекулярной массой [62]. Разработанный Киреевым и Горловым с сотр. метод прямого синтеза  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  из гексаметилдисилазана и  $\text{PCl}_5$  при ступенчатом повышении температуры от -55 до 0 °C [41, 64] сделал мономер гораздо доступнее по сравнению с ранними трудоемкими способами [43, 65, 66].

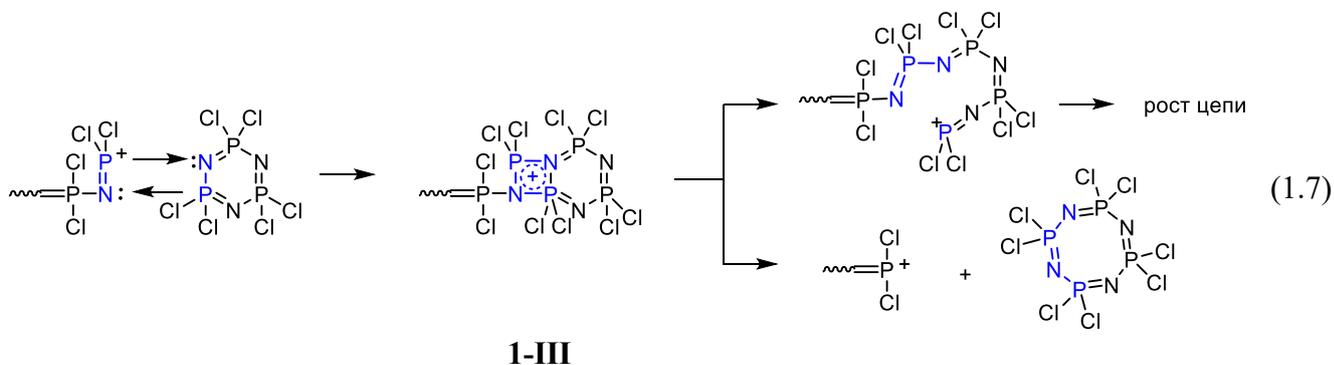
Среди превращений циклических хлорфосфазенов одним из важнейших попрежнему остается термическая полимеризация гексахлорциклотрифосфазена с раскрытием цикла (1.2)-А при температуре 200–300°C [44]. Полидихлорфосфазен устойчив до 600°C, при дальнейшем нагревании образуется смесь хлорциклофосфазенов с преимущественным содержанием

гексахлорциклотрифосфазена [67]. Образование активных центров при термической полимеризации ГХФ обусловлено высокой полярностью  $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}$ -связей и легкостью гетеролитического разрыва  $\text{P}-\text{Cl}$ -связи [68, 69]. Затем циклический фосфониевый катион атакует другую молекулу ГХФ с образованием циклолинейного катиона азофосфония. Последний участвует в продолжении роста цепи по схеме (1.6) [44]. При этом на любом участке цепи также возможно отщепление  $\text{Cl}$  и образование катиона, что приводит к широкому молекулярно-массовому распределению и образованию большой доли сшитого полихлорфосфазена [60, 70], контроль процесса затруднен и сильно зависит от примесей [60].



Полимеризация циклов происходит и во время синтеза хлорфосфазенов по реакции частичного аммонолиза без растворителя [51]. Циклогалогенфосфазены [71–74], а также некоторые циклоорганфосфазены [71, 75–77] подвержены различным превращениям, фрагментации и олигомеризации [44] в условиях масс-спектрометрии [72, 78]. Предложена гипотеза о возможном удвоении размера цикла  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  с образованием  $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12}$ , которое происходит в процессе реакции частичного аммонолиза [40].

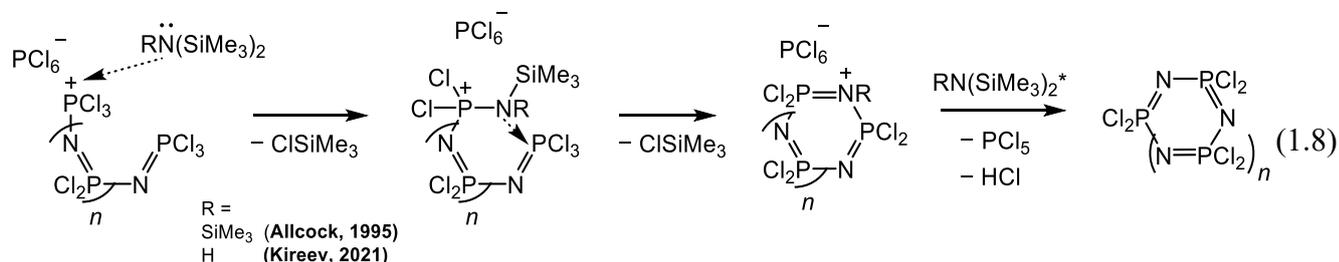
Размер цикла ГХФ наращивается на звено  $\text{NPCl}_2$  во время его термической полимеризации по схеме (1.7) [46, 67] в результате обменной реакции, сопровождающейся образованием четырехчленного циклического переходного состояния 1-III [68].



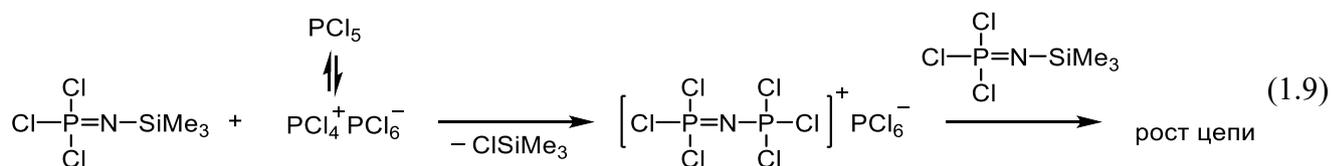
Источником дополнительных структурных элементов, расширяющих хлорфосфазеновые циклы, являются растущие макрокатионы, которые в результате взаимодействия с циклическими

молекулами по схеме (1.7) укорачиваются на одно звено, которое «встраивается» в атакуемый цикл [44, 67].

Важной вехой, как уже было отмечено выше, стало открытие метода «живущей» полимеризации трис-триметилсиллилфорсфоранимина  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  под действием кислот Льюиса, который позволил получать линейные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением при комнатной температуре [61, 63]. В развитие этой работы 1999 году Оллок и сотр. [43] предложили методы получения ГХФ и его высших гомологов, также основанные на предварительном синтезе линейных циклических гомологов. Циклические продукты получали согласно схеме (1.8) из предварительно синтезированных олигохлорфосфазенов с различной длиной цепи, вводя дополнительное количество трис-(триметилсил)амин  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  [43] или, как позднее предложено Горловым и Сиротиным с сотр., более доступный ГМДС [39].

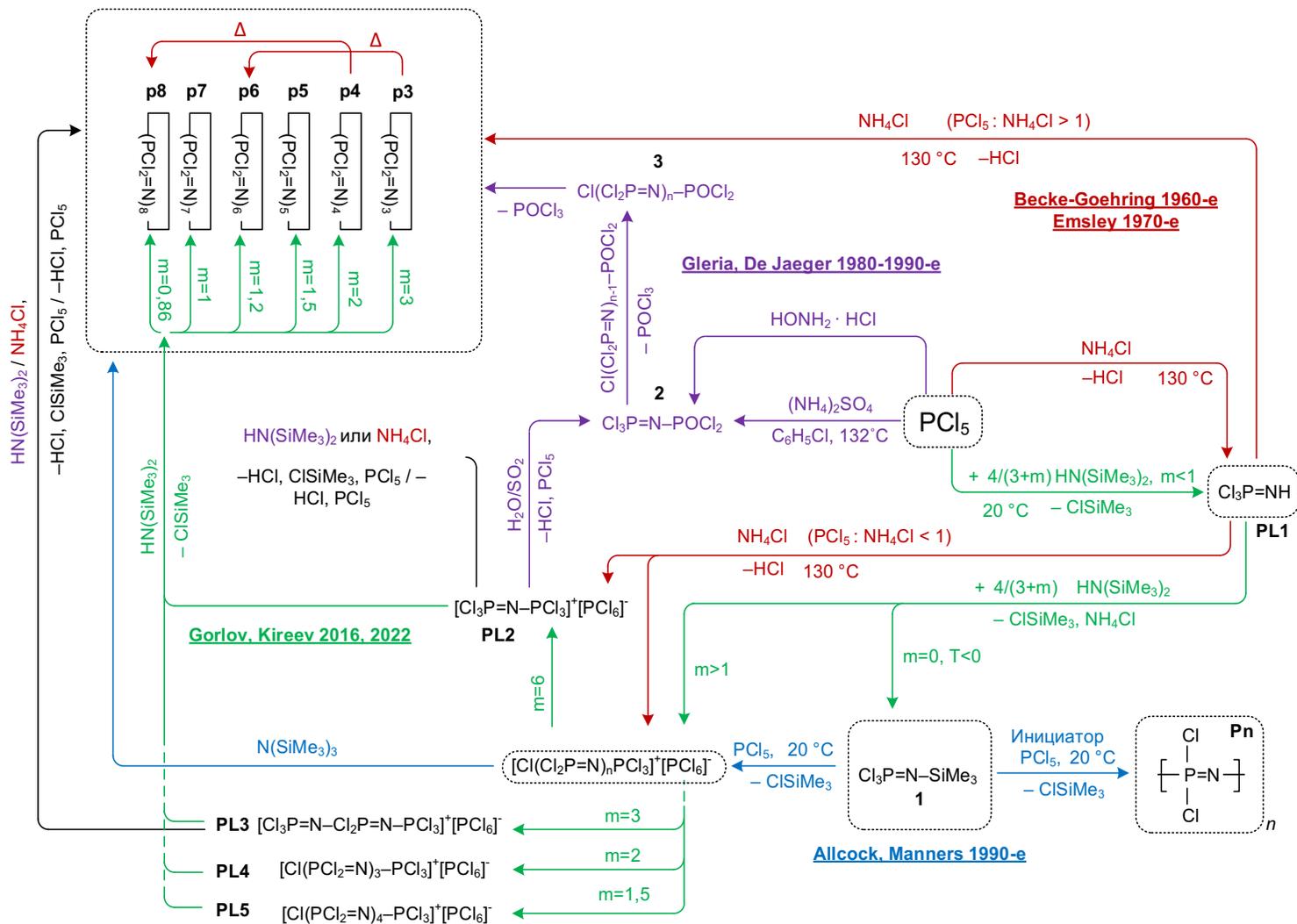


При иницировании  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  реагирует с двумя молекулами  $\text{PCl}_5$  с образованием промежуточного соединения  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  по схеме (1.9). Дальнейший рост цепи происходит при взаимодействии этого соединения с  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  [41, 44].



Далее в зависимости от условий и стехиометрического соотношения исходных реагентов могут образоваться олигомерные или полимерные линейные соединения [44]. При малом количестве  $\text{PCl}_5$  он выполняет роль инициатора, а продуктом является высокомолекулярный полимер. При значительных количествах  $\text{PCl}_5$ , продуктами являются низшие линейные гомологи. Циклизация в данном случае происходит в качестве побочного процесса или, как было описано выше, при дополнительно вводимых агентах циклизации после исчерпания  $\text{PCl}_5$ .

На схеме (1.10) обобщены описанные выше способы синтеза хлорфосфазенов, их метаморфозы, а также приведены данные  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии [79, 80] продуктов и промежуточных соединений – основного метода их идентификации.



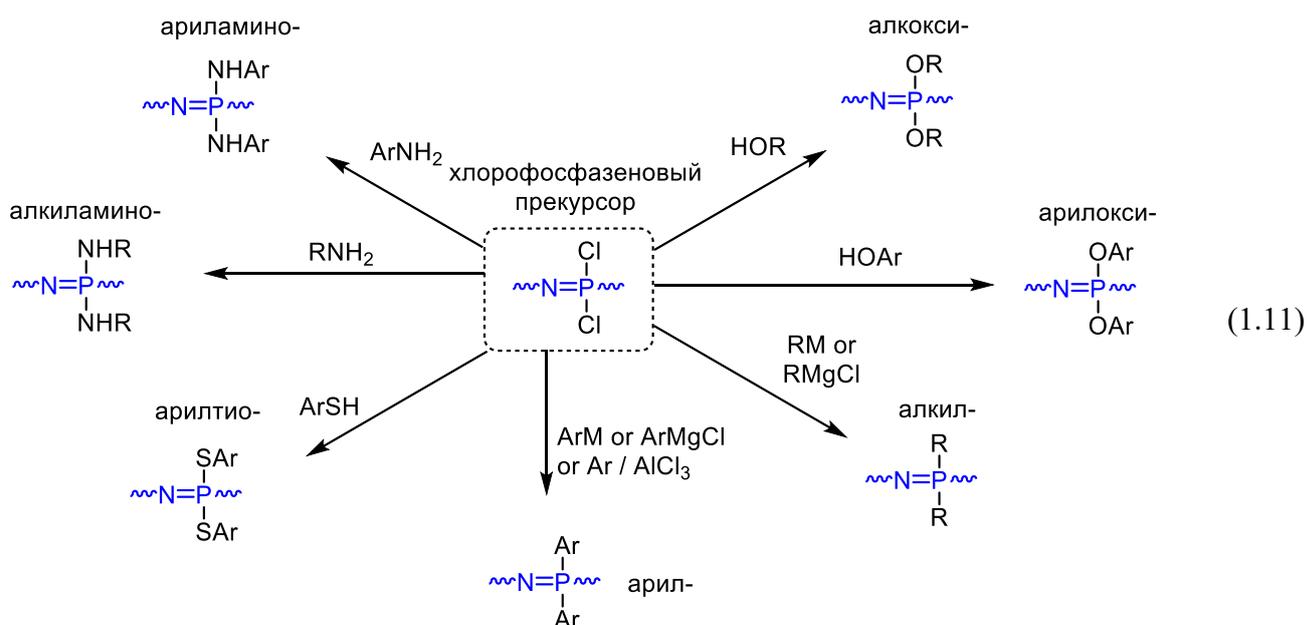
**ЯМР ( $^{31}\text{P}$ ), м.д.**

$\text{PCl}_5$	-80
1	-55,6 ( $^{13}\text{C}$ 1,9)
2	-14,2; -0,1
3	n=1 -13,4; -20; -7,1 n=2 -11,5; -20; -15
PL1	3,8
PL2	$\text{PCl}_3$ 21,4 (21,3; 22,4) $\text{PCl}_6$ -293,6
PL3	$\text{PCl}_3$ 12,7 (12,4; 14,6) $\text{PCl}_2$ -13,8 (-14,1; -10,5) $\text{PCl}_6$ -293,6
PL4	$\text{PCl}_3$ 11,3 (9,6) $\text{PCl}_2$ -13,5 (-13,1) $\text{PCl}_6$ -293,6
PL5	$\text{PCl}_3$ 11,5 $\text{PCl}_2$ -13,4 $\text{PCl}_6$ -293,6
P3	19,7 (19,3; 19,9; 20,7)
P4	-6,7 (-7,4; -6,5; -6; -7,1)
P5	-17 (-16,7; -17,1)
P6	-16 (-14,8; -16,1)
P7	-18 (-18,4)
P8	-18
Pn	-17,4 (-17,5)
$\text{PCl}_2=\text{N}-$	-17
$\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+$	-15
$\text{PCl}_3^+$	9

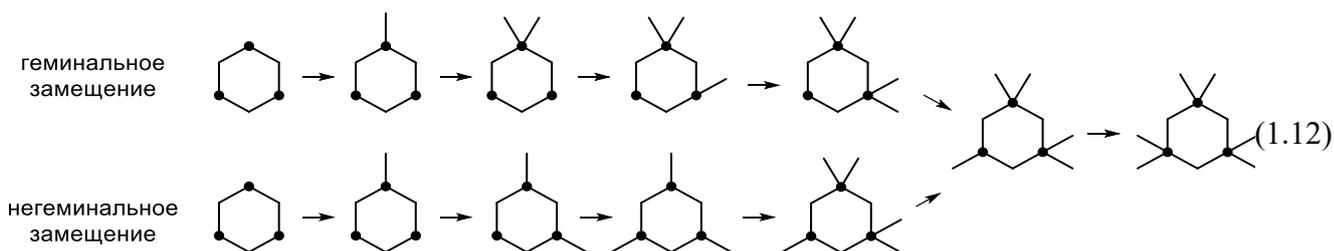
(1.10)

## 1.1.2 Органофосфазены

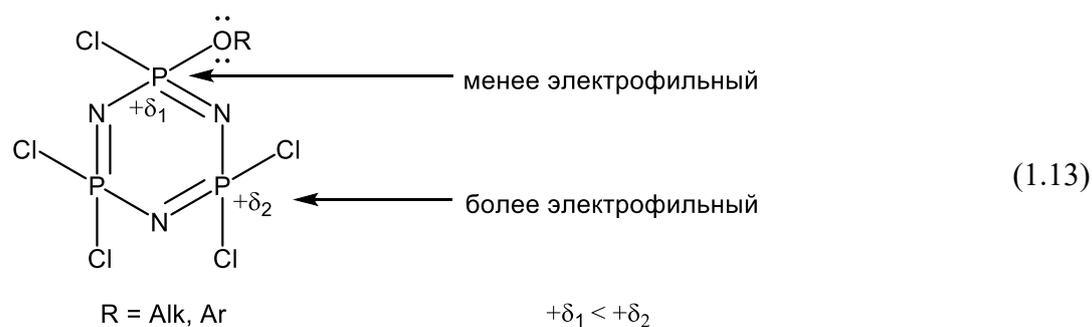
Почти вне зависимости от структуры исходного галогенфосфазенового прекурсора, атом галогена легко замещается на органический радикал при взаимодействии с нуклеофильными агентами и по реакции Фриделя-Крафтса с образованием алкокси-, арилокси-, алкил-, арил-, арилтио-, алкиламино- и ариламиноорганопосфазенов по схеме (1.11).



Замещение хлорфосфазенов может протекать геминально или негеминально по схеме (1.12). В первом случае атомы галогена замещаются последовательно сначала у одного атома хлора, затем у второго и т.д. Во втором – сначала замещается по одному атома хлора во всех атомах фосфора и лишь затем начинают замещаться вторые атомы Cl.

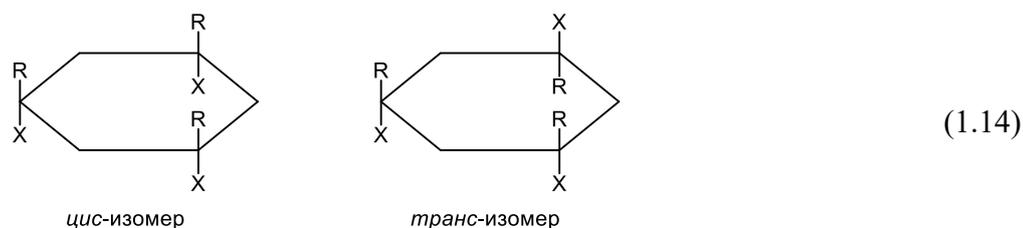


Алкоголиз и фенолиз хлорфосфазенов в общем случае протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$  с преобладанием негеминальной схемы. Наблюдаемая региоселективность обусловлена комбинацией стерических факторов и  $\pi$ -донорно-акцепторным взаимодействием неподеленных электронных пар кислорода, которое дезактивирует уже замещенные атомы P (схема (1.13)).



Геминальное замещение характерно при получении арилфосфазенов по реакции Фриделя-Крафтса вследствие электрофильного механизма замещения, а также в реакции с некоторыми аминами в сильно основной среде. Также геминально замещают алкитиолят-ионы, несмотря на более низкую электроотрицательность алкилмеркаптогрупп по сравнению с атомами хлора, что может быть обусловлено более высокой поляризуемостью фрагмента Cl–P–SR в сравнении с Cl–P–Cl.

Для 2,4-ди-, 2,4,6-три- (пример на см. на схеме (1.14)) и 2,2,4,6-тетразамещенных циклических тримеров (а также высших гомологов) характерна *цис-транс* стереоизомерия. Количественно соотношение *цис*- и *транс*-замещения не установлено, однако оно определяется, по-видимому, преимущественно стерическими и статистическими факторами. При образовании негеминальных бис- и трис-продуктов *транс*-изомер является кинетически предпочтительным. *Цис*-изомер, который образуется непосредственно в меньшем количестве, но предположительно возникает (по крайней мере частично) в результате процессов изомеризации.

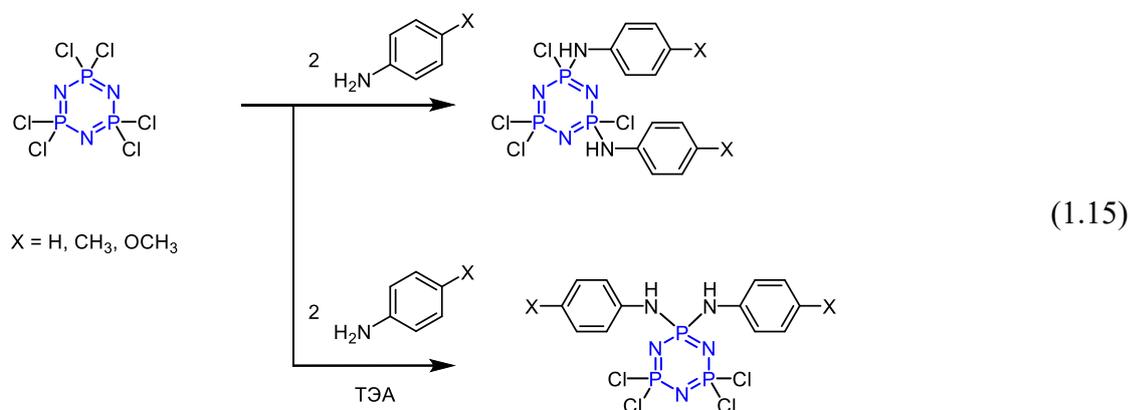


Спирты и фенолы даже в большом избытке сами по себе обычно не реагируют с хлорфосфазенами. Поэтому алкоголиз (фенолиз) проводят в присутствии акцепторов HCl или посредством предварительного перевода в алкоголятную (фенолятную) форму. Примерами гетерогенных акцепторов являются карбонаты щелочных металлов, гомогенных – третичные амины. При этом назначение этих соединений как «акцептора хлороводорода» строго не доказано, поэтому более корректно рассматривать основания в качестве катализатора для облегчения ионизации спирта или фенола до алкоголят- или фенолят-иона, которые являются нуклеофильными реагентами. Алкоголяты и феноляты могут быть получены как предварительно (взаимодействием с Na, K, Cs), так и *in situ*, например в присутствии гидридов Na. Синтез полностью замещенных органофосфазенов часто осложнен кинетическими факторами, особенно

в случае объемистых заместителей, а также слабонуклеофильных реагентов. Облегчает замещение увеличение полярности среды (растворителя), поскольку нуклеофильным реагентом выступает не сама соль ROM, а ион RO<sup>-</sup>. Увеличение кислотности арилокси-заместителя способствует повышению скорости реакции нуклеофильного замещения.

Многие реакции, описанные для гексахлорциклотрифосфазена, в равной степени применимы к циклическим тетра-, пента-, гексамерам, иным высшим гомологам и высокомолекулярным полифосфазенам. Поэтому соединения на основе ГХФ часто рассматривают в качестве модельных и получают их перед тем, как провести аналогичные превращения в полимере. Скорости замещения тетрамерных фосфазенов значительно выше, а стерео- и региоселективность выражена в меньшей степени в сравнении с ГХФ. При равном размере кольца скорости замещения коррелируют с легкостью разрыва связи фосфор-галоген, т.е. PBr > PCl > PF [81].

Характер замещения аминами не однозначен (таблица 1.1). Например, при взаимодействии N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> с анилином и его производными NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R (R = H, Me, OMe) взятых в мольном соотношении 1:2 в растворителях от диэтилового эфира до ацетонитрила образуются негеминальные производные, 2,4-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>, но при добавлении в реакцию среду триалкиламинов получают соответствующие геминальные производные (схема (1.15)). Негеминально замещают хлор в фосфазенах а также в большинстве вторичных аминов.



В качестве возможного объяснения геминального замещения аминами на примере *трет*-бутиламина предложен [82] альтернативный механизм замещения второго атома хлора в звене Cl–P–NHR – отщепление протона при участии основания В с последующим присоединением согласно схеме (1.16):

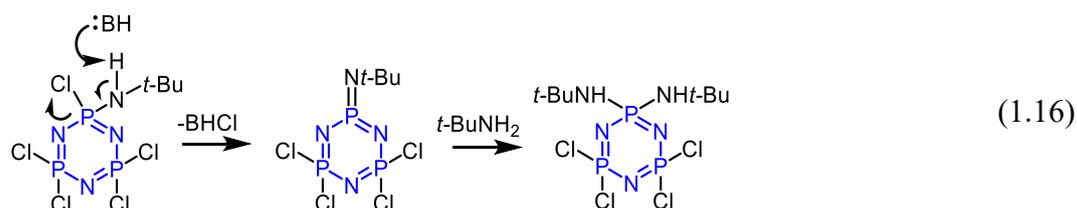
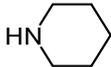
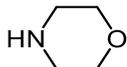


Таблица 1.1 – Характер реакций частичного аминолита  $N_3P_3Cl_6^*$ 

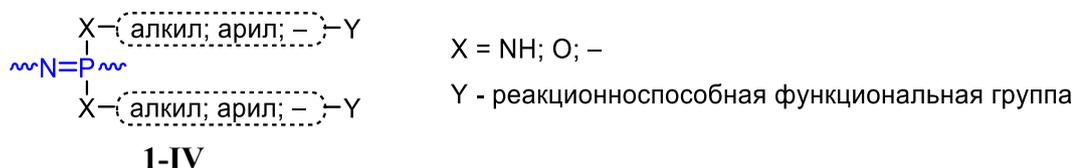
амин	$N_3P_3Cl_{6-n}(NRR^1)_n^*$			ссылка
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	
$NH_3$	г			[83, 84]
$NH_2CH_3$	т > ц			[85, 86]
$NH_2C_2H_5$	т > ц	с	г	[87]
$NH_2C_2H_4Cl$ (диэтиловый эфир)	г	с	г	[88]
(ацетонитрил)	г > нг	с	г	[88]
$NH_2C_2H_4OCH_3$	нг	с	г	[88]
$NH_2CH(CH_3)_2$	т > ц, г		г	[87, 89]
$NH_2CH_2C_6H_5$	г > нг		г	[90]
$NH_2CH_2C_6H_4p-X$ (R = H, Me, OMe)	нг	г ≈ нг	г	[91]
$NH_2CH_2CO_2C_2H_5$	г		г	[92]
$NH_2C(CH_3)_3$	г		г	[82]
$NH(CH_3)_2$	т > ц	т > ц, г	нг	[93–96]
$NH(C_2H_5)_2$	т > ц	т > ц, г	т > ц, г	[97]
	г ≈ нг	г ≈ нг	г ≈ нг	[98]
	т > ц	нг, г	ц	[99]
	т > ц	нг, г	ц > т	[85, 100]
	т > ц	с	с	[85, 101]
$NH(CH_3)C_6H_5$	т ≈ ц	ц, г		[102]
$NH(C_6H_{12})_2$	нг			[103]
$NH(CH_2C_6H_5)_2$	нг			[90]

\* г – геминально, нг – негеминально, ц – цис, т – транс, с – следовое количество.

### 1.1.3 Функционализированные органофосфазены

Функционализированные органофосфазены за счет свободных реакционноспособных функциональных групп обеспечивают возможность получения фосфазенсодержащих полимеров и материалов.

Молекулярный дизайн низкомолекулярных функционализированных органофосфазенов:



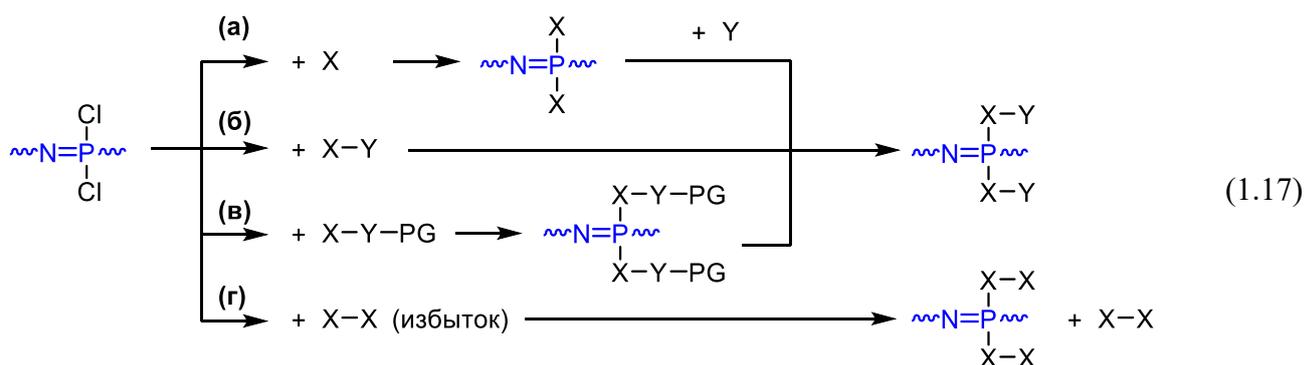
основан на реакциях галогенфосфазенов с соединениями, имеющими по меньшей мере две группы, одна из которых обеспечивает замещение хлора в P-Cl-связи, а вторая непосредственно или в результате последующих превращений обеспечивает необходимую функциональность. Предложены способы синтеза органофосфазенов с функциональными группами, позволяющие в дальнейшем получать фосфазенсодержащие полимеры практически всех основных классов,

включая сополимеризацию с мономерами и олигомерами – прекурсорами термореактивных полимеров и связующих (рисунок 1.3).

амино-	$\sim\text{NH-R}$ $\sim\text{NH}_2$	[104–137]	основание Шиффа		[138–147]
гидроксил		[148–151]	фенолы		[130, 152–157]
циано-, фталонитрил	$\sim\text{C}\equiv\text{N}$	[117, 158–160];	бензоксазин		[161–166]
акрилат, метакрилат		[167–173]	циановый эфир	$\sim\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$	[109, 174–176];
эпоксиды (из аллилов, алкенов)		[157, 177, 178]	эпоксид (глицидил)		[154, 157, 179–187]
амид		[188–190]	карбонил		[191–194]
карбамат, карбамид		[195, 196]	карбоксил		[193, 197–201]
аллил, металлил		[177, 202–205, 205–212]	пропаргил		[213–215]
винил		[216, 217, 217–228]	винилен		[229, 230]

Рисунок 1.3 – Возможные функциональные группы Y в фосфазенах 1-IV.

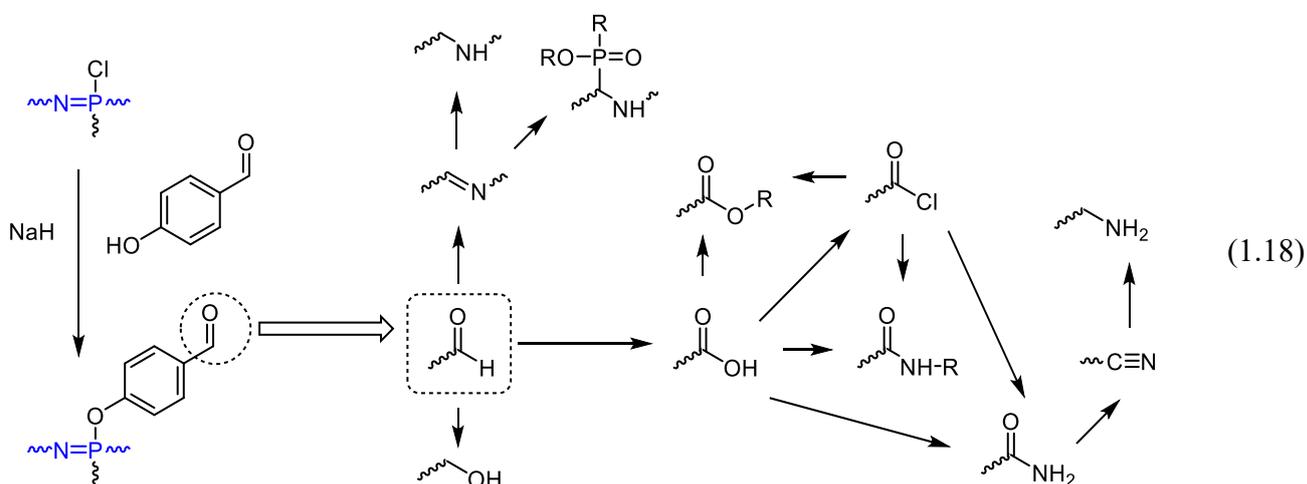
Обобщая перечисленные работы, можно выделить четыре основных синтетических подхода, показанных на схеме (1.17):



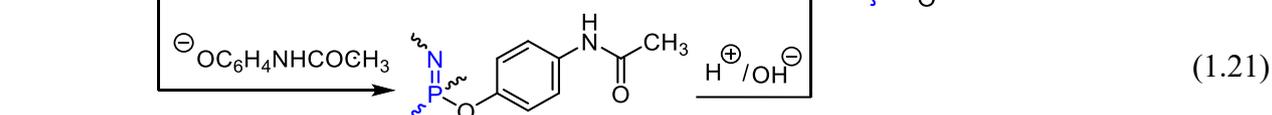
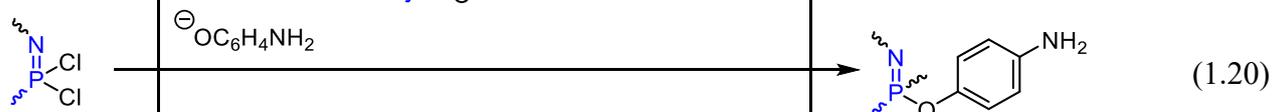
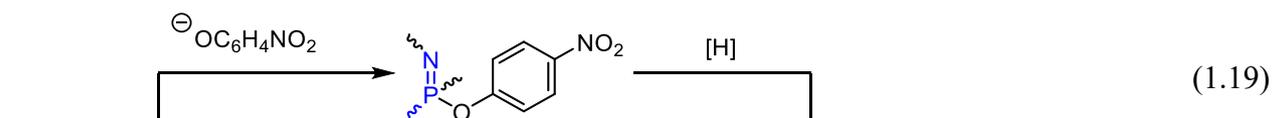
**Подход (а)** заключается в реакции хлорфосфазена с монофункциональным соединением X с образованием промежуточного продукта  $[\text{NP}(\text{X})_2]_n$  и его последующую модификацию по радикалу X с образованием функциональной группы Y. Примером подхода является реакция с фенолом, алкилфенолами. Ввиду высокой химической стабильности продуктов, фосфазеновое ядро в них является практически инертным, поэтому боковые группы могут быть модифицированы большинством реакций, типичных ароматических соединений. Однако ввиду

жестких условий такой модификации и/или статистического характера замещения в нескольких фенильных заместителях, данный подход используется редко.

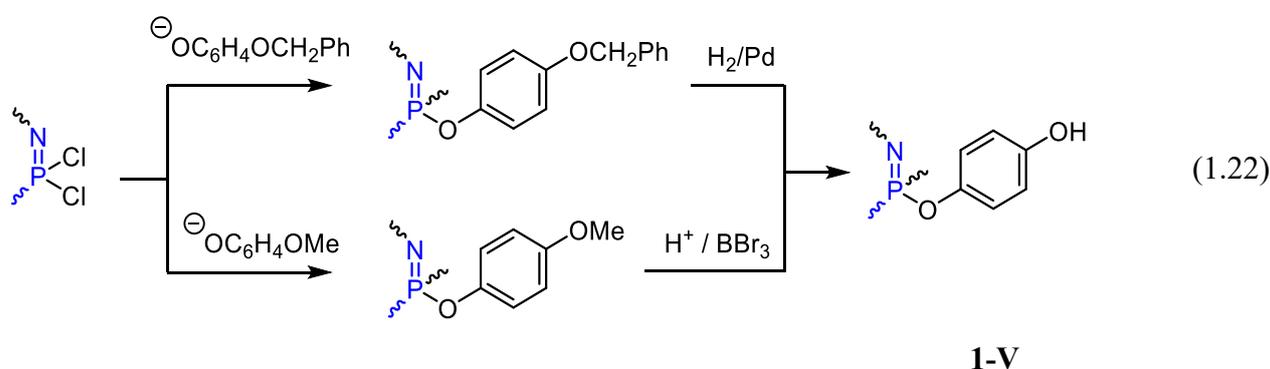
В подходе (б) функционализация фосфазенов происходит непосредственно в результате нуклеофильного замещения атомов галогена при использовании би- и полифункциональных соединений X-Y, у которых только группы X могут вступать в реакцию с галогенфосфазеном [231]. В отдельных случаях функциональные группы Y могут непосредственно соединяться с атомом P, например в результате реакций хлорфосфазенов с аммиаком, аллиловым спиртом, алиламином, енолятом лития  $\text{LiOCH}=\text{CH}_2$ . Важнейшим примером данного подхода является реакция хлорфосфазенов с гидроксibenзальдегидами [191–194], поскольку ее продукт открывает широкие возможности дальнейших превращений по формильной группе (1.18), которая в дальнейшем может быть восстановлена до метилольной, окислена до карбоксильной, присоединять первичный амин с образованием основания Шиффа:



С использованием метода (б) также получают один важный класс функциональных фосфазенов – аминоарилорксифосфазены (ААрФ). Например, 4-аминофеноксифосфазен с количественным выходом можно получить восстановлением 4-нитрофеноксифосфазена [232, 233] по схеме (1.19). Альтернативой является замещение хлорфосфазена 4-аминофенолятом натрия по схеме (1.20), однако в этом случае продукт содержит примесь 4-гидроксиариламинофосфазена [118].



**Подход (в)** основан на использовании соединений типа X-Y-PG, где реакционноспособная группа Y защищена группой PG, которую после замещения хлора в фосфазене удаляют. Например, 4-аминофеноксифосфазен может быть получен деацетилированием производного XФ и 4-ацетамидофенола [109, 136] по схеме (1.21). Другим примером является синтез гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ), в частности 4-гидроксиарилоксифосфазенов 1-V, которые не могут быть получены непосредственным взаимодействием хлорфосфазена с гидрохиноном из-за образования межциклических связей (конденсации). Поэтому их получают по схеме (1.22) с использованием защищенных гидрохинонов, например, 4-метоксиферола или 4-бензилоксифенола, с последующим снятием метильной (бензильной) защитной группы [234, 149].



**Подход (г)** допускает использование бифункционального реагента X-X, в котором обе функциональные группы могут замещать хлор в P-Cl-связи. При этом возможное образование межциклических связей (конденсацию) предотвращают за счет различной реакционной способности функциональных групп (например, согласно схеме (1.20)), либо значительного избытка реагента X-X.

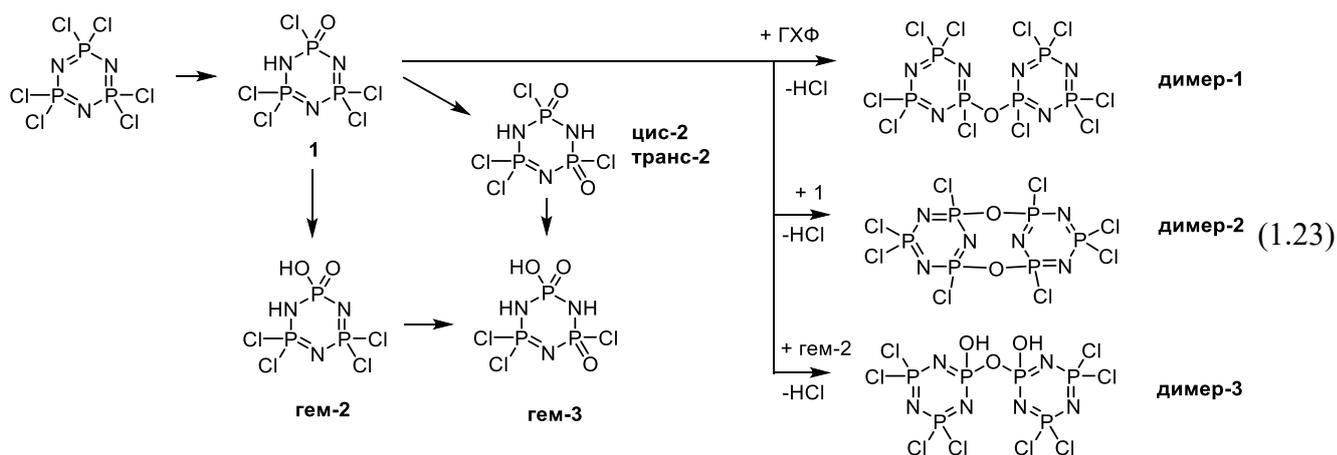
Более подробно синтез функциональных органофосфазенов рассмотрен в разделах книг и обзорах [235–238]. В контексте настоящей диссертации наибольший интерес представляют арилоксифосфазены с гидрокси- и аминогруппами (ГАрФ и ААрФ), поскольку они характеризуются наибольшей термостойкостью и химической стойкостью среди иных функционализированных фосфазенов [236, 237, 239] и являются потенциальными отвердителями и/или исходными веществами для синтеза эпоксидных смол и бензоксазинов.

### 1.1.4 Химическая и термическая стойкость фосфазенов

Скелетная P=N-связь в цикло- и полиорганфосфазенах сравнительно устойчива к гидролизу, однако хлорфосфазены, получаемые по реакции аммонолиза, являются гидролитически нестойкими [44]. Низшие хлорциклофосфазены (ХЦФ) в твердом состоянии инертны к воде и влаге воздуха, а ГХФ даже может быть перегнан с водяным паром [44]. Однако

в гидрофильных органических растворителях ХЦФ легко гидролизуются [55]. Быстрее гидролиз протекает в щелочной среде. При этом в нейтральной среде, например в растворе ТГФ, ХЦФ могут быть устойчивы к гидролизу в течение 48 часов.

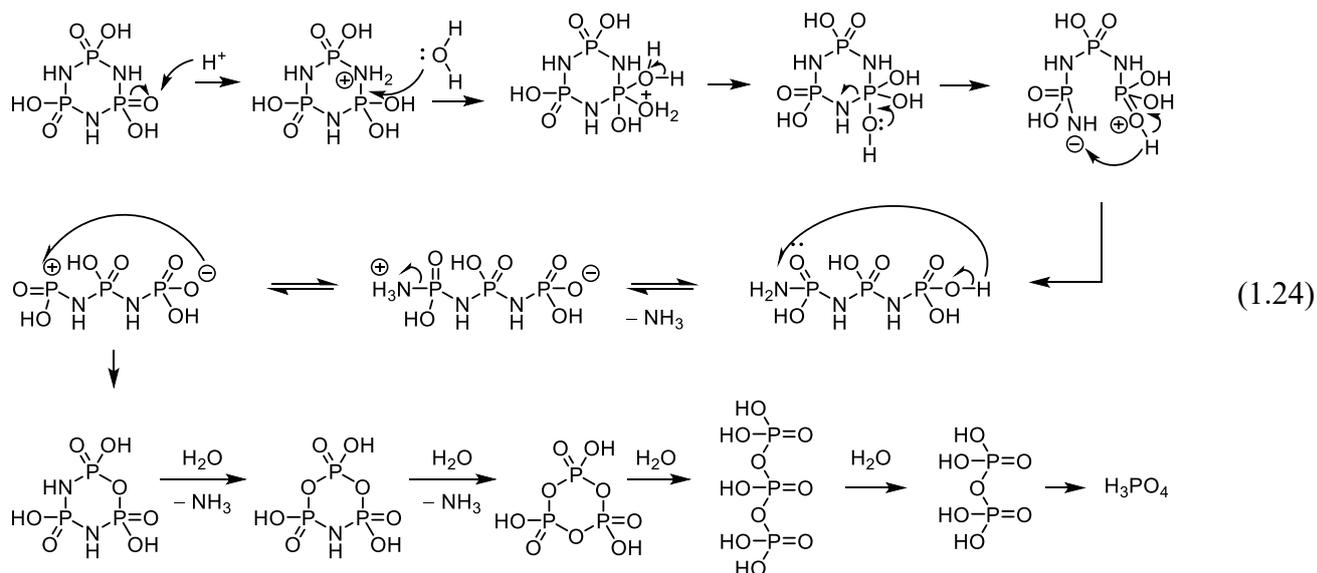
На начальных стадиях гидролиза ГХФ в результате его взаимодействия с молекулой воды происходит замещение связей P–Cl на OH-группу, затем быстро происходит перенос протона и фосфазен-фосфазеновая перегруппировка с образованием оксофосфазанов [240] по схеме (1.23). Параллельно образуются димеры с одним и двумя мостиками. Таким образом, вода способствует сшиванию хлорфосфазенов [68].



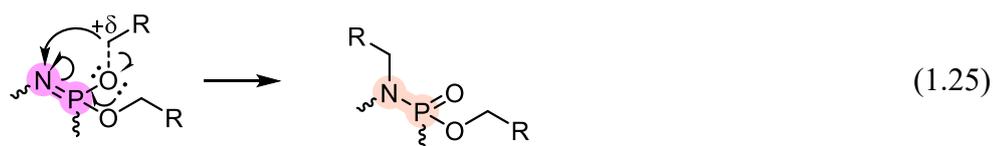
По мере дальнейшего гидролиза все атомы Cl замещаются и образуются гидроксидофосфазаны. В кислой среде по схеме (1.24) идет последовательное протонирование оксогрупп, на атоме P появляется избыточный положительный заряд, который компенсируется образованием донорно-акцепторной связи с новой молекулой воды, что приводит к отщеплению протона и образованию трех геминальных гидроксигрупп. Затем происходит перераспределение электронной плотности и разрыв P–N-связи, протонирование амидной группы и отщепление молекулы NH<sub>3</sub> с замыканием цикла и формированием P–O–P-связи. Этот процесс повторяется до образования триметафосфорной кислоты, которая затем гидролизуеться до линейной, триполифосфорной кислоты. Последняя затем гидролизуеться до диполифосфорной и ортофосфорной кислоты. Таким образом, полный гидролиз гексахлорциклотрифосфазена приводит к фосфату аммония. Высшие хлорциклофосфазены гидролизуются тем легче, чем больше размер их цикла. Октахлорциклотетрафосфазен также гидролизуеться легче тримера, однако только его продукт гидролиза (тетрагидрокситетраоксофосфазен) устойчив [50], может быть выделен в виде бесцветного кристаллического дигидрата [44, 241].

Тримерные и тетрамерные гидроксидофосфазаны проявляют слабые кислотные свойства [50], способны образовывать устойчивые соли щелочных металлов и координационные соединения переходных металлов [53].

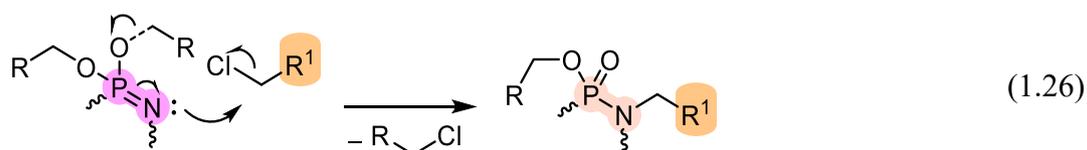
Гидролиз органохлорциклофосфазенов протекает аналогично гидролизу хлорфосфазенов, однако при гидролизе большинства хлорфосфазенов, а также алкиламино-, алкоксифосфазенов основная цепь легко разрушается, а в случае соответствующих ариламино-, арилоксифосфазенов он обычно сохраняет устойчивость. Таким образом, гидролитическая устойчивость определяется природой органических заместителей при атоме фосфора. Наиболее устойчивыми к гидролизу являются арилокси-, ариламино- и ароксифосфазены [44].



Алкоксифосфазены устойчивы только при пониженных температурах, а при нагревании и даже при нормальных условиях – подвержены фосфазен-фосфазановой группировке [242, 243], сопровождающейся миграцией алкильного радикала от атома кислорода к атому азота основной цепи [244, 245] по схеме (1.25).

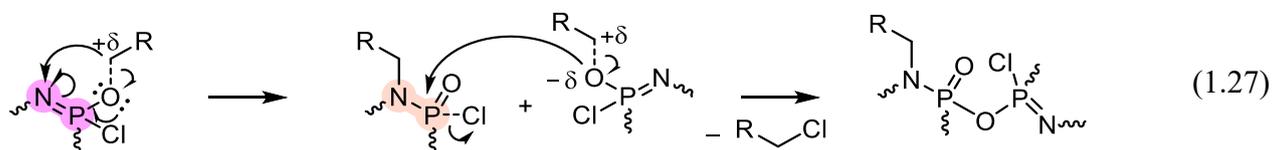


Перегруппировку катализируют алкилгалогениды [245], одновременно способствуя замене мигрирующего от О к N алкильного радикала по схеме (1.26).



Фторалкоксифосфазены  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$  не подвержены перегруппировке, устойчивы к действию концентрированных соляной и азотной кислот, а также к водным растворам щелочей, деструкция происходит только в среде горячих спиртовых растворах щелочей. Тримерные и тетрамерные алкоксифосфазены  $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ , где R = Me, Et, изо-Pr, Bu не гидролизуются водой,

однако разлагаются горячей 10%-ой соляной кислотой [1, 44]. Хлоралкоксифосфазены очень уязвимы к влаге, а также самопроизвольно сшиваются из-за конденсации оксофосфазановых звеньев с алкоксифосфазановыми по схеме (1.27) с выделением алкилгалогенида в качестве побочного продукта [246]. В следствие последнего перегруппировка хлоралкоксифосфазенов является автокаталитической [44].



Устойчивость арилоксифосфазенов к нуклеофильным реагентам возрастает в ряду:  $N_3P_3(C_6H_5O)_6 > N_3P_3(n-FC_6H_4O)_6 > N_3P_3(n-ClC_6H_4O)_6 > N_3P_3(n-NO_2C_6H_4O)_6 > N_3P_3(m-CF_3C_6H_4O)_6 > N_3P_3(C_6F_5O)_6$ . Щелочной гидролиз  $N_3P_3(n-XC_6H_4O)_6$ , где  $X = H, F, Cl$  протекает только в жестких условиях ( $\sim 150^\circ C$ , избыток щелочи, водный диэтиленгликоль) [44]. В результате реакции образуются кислые пентаарилоксициклофосфазены  $N_3P_3(OH)(n-XC_6H_4O)_5$ , устойчивые к дальнейшему гидролизу, что объясняется делокализацией отрицательного заряда аниона по фосфазеновому кольцу. Скорость гидролиза органооксициклофосфазенов возрастает с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей. Негеминальные гексафенилдихлорциклотетрафосфазен и пентафенилхлорциклотрифосфазен гидролизуются в системе вода-пиридин с образованием фенилоксифосфазенов, не перегруппировывающихся в фосфазаны.

### 1.1.5 Полимеры на основе фосфазенов

Полимеры на основе фосфазенов (рисунок 1.4) подразделяются на:

- линейные полигалогено- и полиорганосфазены (рисунок 1.4 а, б) в качестве основной цепи, блока в ее составе (рисунок 1.4 б) или в качестве привитой боковой цепи (рисунок 1.4 з);
- звездообразные полимеры и дендримеры (рисунок 1.4 в, г);
- линейные или сетчатые полимеры, содержащие ковалентно-связанный линейный или циклический фосфазеновый фрагмент (рисунок 1.4 д, е);
- цикло-матричные полифосфазены (рисунок 1.4 и);
- супрамолекулярные и координационные фосфазеновые соединения.

Последние, благодаря удобству введения в связующие, являются основным объектом рассмотрения в настоящей диссертации. Целью введения фосфазенов в структуру полимера чаще всего ставят понижение горючести, а также, для отдельных классов полимеров (прежде всего

алкиламинофосфазенов) – получение биоматериалов [247, 248]. Влияние вводимых в структуру полимера фосфазенов на механические свойства полимеров мало изучено.

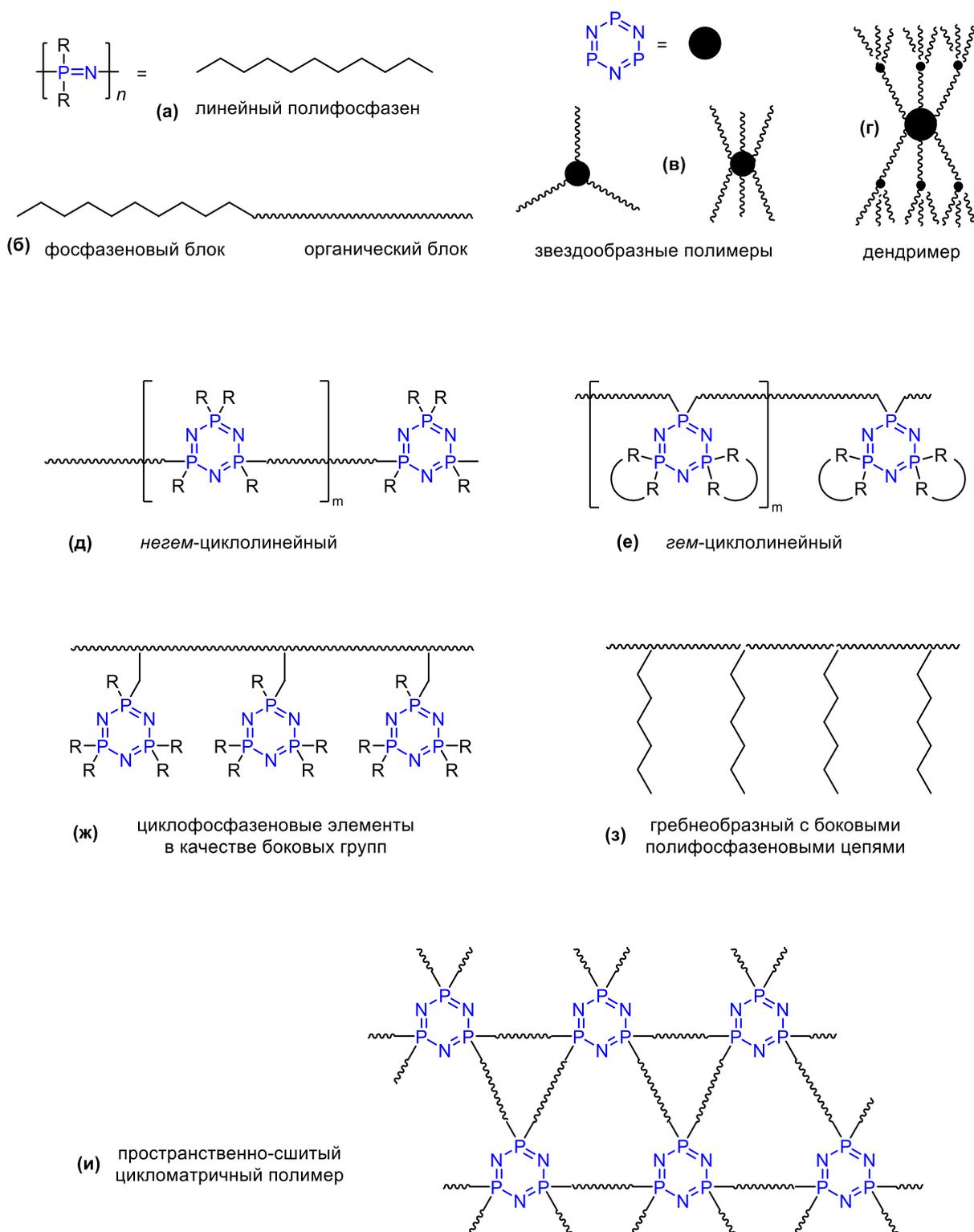


Рисунок 1.4 – Основные виды фосфазеносодержащих полимеров

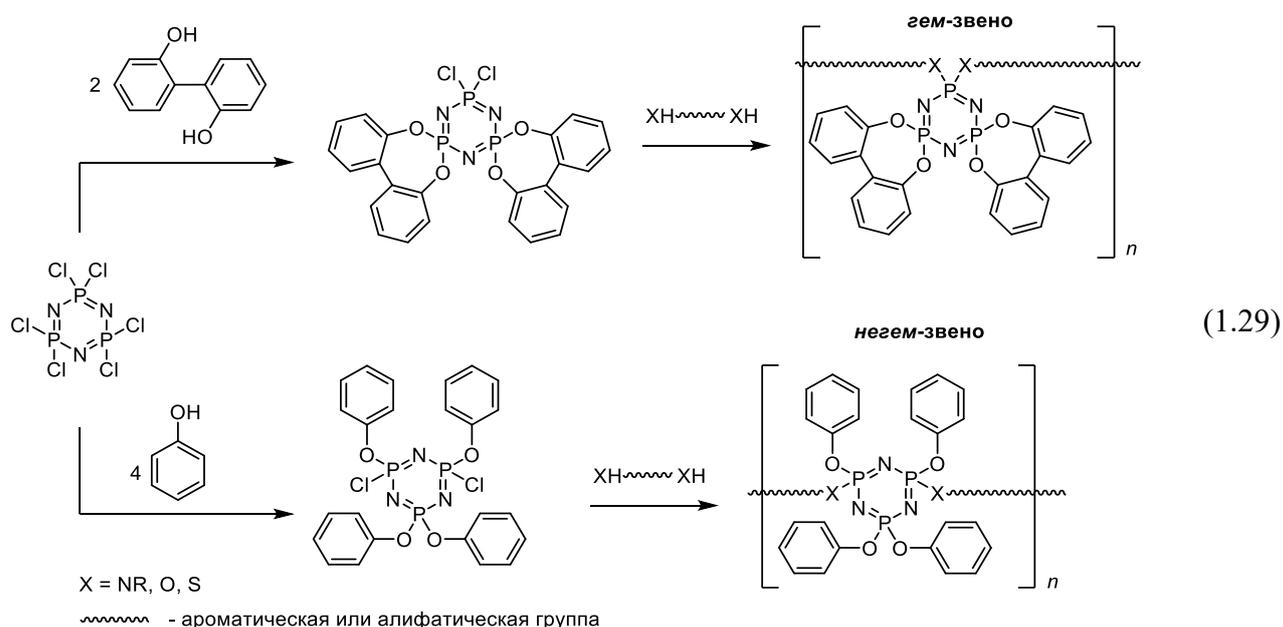
Синтез циклофосфазеновых полимеров основан на закономерностях взаимодействия галогенфосфазенов, би- и полифункциональными реагентами – дифенолами, диолами, диаминами, аминспиртами и т.д. (схема (1.28)). В случае близкого расположения функциональных групп в нуклеофильном реагенте реакция протекает быстрее, а в качестве

продукта образуются *спиро*- и/или *анса*-производные с замещением атомов хлора при одном и том же или при разных атомах фосфора в пределах одного фосфазенового цикла соответственно [249]. При этом межциклическая конденсация не происходит. Для большинства же прочих дифенолов, диаминов и др. бифункциональных нуклеофилов при их значительном избытке образуется органофосфазен со свободными функциональными группами (с открытой цепью), при эквивалентном соотношении P-Cl-связей и нуклеофильных групп образуется сетчатый цикло-матричный полимер, а при избытке P-Cl образуются димеры с мостиком, образованным бифункциональным реагентом.



Цикломатричные фосфазены нерастворимы в растворителях [116, 233], смолах и полимерах, но могут с ними совмещаться за счет ковалентных и/или надмолекулярных связей, что обусловило их применение в качестве огнезащитных добавок [233, 250–253].

Для получения растворимых циклолинейных [216] или слабо разветвленных полимеров с *гем*-включением и *негем*-включением фосфазенового цикла в линейную цепь функциональность исходного хлорциклофосфазена понижают введением инертных заместителей. В первом случае используют, например, 2,2'-дигидроксибифенила с образованием спирто-замещенных, во втором – фенола, замещающего негеминально (схема (1.29)).



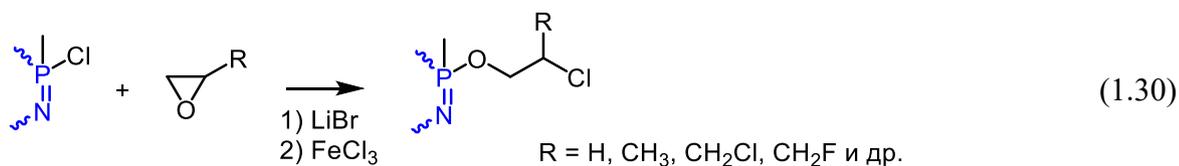
Полимеры с циклофосфазенами в боковой цепи получают [216, 217] сополимеризацией виниловых мономеров с функционализированными циклофосфазенами (1.61), содержащими винильные, 2-пропенильные, метакриловые и стирольные группы. При наличии в фосфазене только одной такой группы, их гомо- и сополимеризация протекают без выраженных особенностей [217].

### 1.1.6 Эпоксидные олигомеры и фосфазены

Эпоксидные олигомеры (ЭО) все чаще используются в различных технологических областях в качестве связующих для полимерных композитов, красок, покрытий, диэлектрических материалов и для других целей [254–256].

Несмотря на все преимущества коммерческих фосфорсодержащих антипиренов, например, алкилфосфатов, 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO), 10-(2,5-дигидроксилфенил)-9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO-HQ), ароматических полифосфатов и даже синтезированных на их основе эпоксидных смол, все они уступают по тепло- и термостойкости арилоксифосфазенам [257–259] как минимум на 25-50 °С, поэтому антипирены на основе фосфазенов в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные промышленные антипирены нового поколения [260], обеспечивая при этом наилучшие (по сравнению с другими фосфорсодержащими антипиренами) тепло-, термо- и огнестойкость, а также предоставляя широкие синтетические возможности для получения реакционноспособных антипиренов для всех возможных классов полимеров, в частности эпоксидов. В последние годы успешно развивается направление, связанное с синтезом ограниченно горючих и даже полностью негорючих фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) с молекулами группы  $\equiv\text{P}=\text{N}-$  [254].

Сами по себе исходные хлорфосфазены инертны по отношению к эпоксидным соединениям (включая эпоксидные смолы) [131], однако они способны раскрывать оксирановый цикл в присутствии катализаторов – кислот Льюиса [261, 262] или галогенидов лития [263], образуя полностью замещенные  $\beta$ -хлоралкокси-производные фосфазенов за 24-108 ч (схема (1.30)). О попытках последующего восстановления эпоксидного цикла в продуктах присоединения эпигалогидринов не сообщается, однако с учетом того, что реакция (1.30) осложнена [263] полимеризацией эпоксида и фосфазен-фосфазановой перегруппировкой, очевидно, что рассматривать ее для получения эпоксидов бесперспективно.

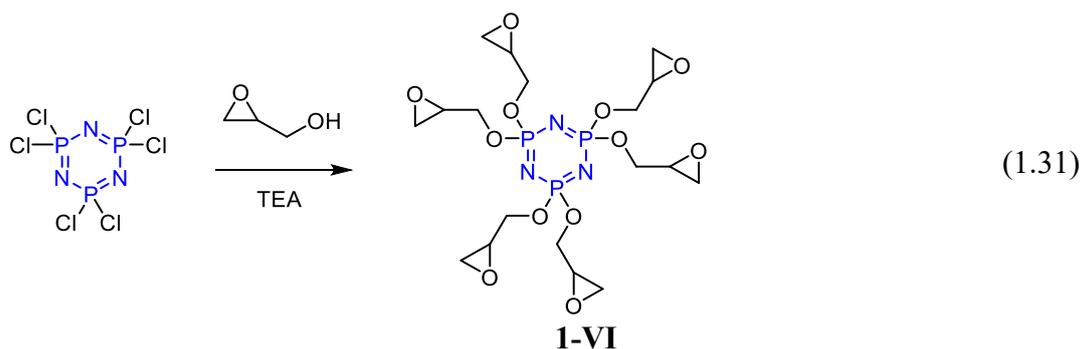


Известно два основных синтетических подхода [44], позволяющих получать функционализированные фосфазены, способные образовывать ковалентные связи с эпоксидными матрицами: синтез органофосфазенов с реакционноспособными эпоксидными группами для присоединения к эпоксидному компоненту и синтез органофосфазенов с реакционноспособными аминогруппами для использования в качестве отвердителя [264]. Однако в настоящее время большинство описанных в литературе процессов синтеза функциональных эпоксифосфазенов представляют, прежде всего, научный интерес из-за сложности их масштабирования и большого количества промежуточных стадий [264]. В работах [177, 178, 265] сравнивались несколько методов синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) окислением эвгенольных производных циклофосфазенов и эпоксидированием гидроксиарилоксициклофосфазена (ГАрФ) эпихлоргидрином [241]. Синтез исходного ГАрФ взаимодействием хлорциклофосфазенов с дифенолами осложнен высокой функциональностью системы и необходимостью использования значительного избытка дифенола, последующее разделение которого является сложной, трудоемкой задачей [241, 266]. Для понижения функциональности дифенолов предложено использовать защитные группы, чаще всего применяется *p*-метоксифенол.

Ниже будут рассмотрены основные подходы к синтезу олигомерных эпоксифосфазенов в контексте их практической применимости для создания материалов с пониженной горючестью и перспектив масштабирования их производства. Также будут рассмотрены существующие реакционноспособные отвердители и антипирены на основе фосфазенов.

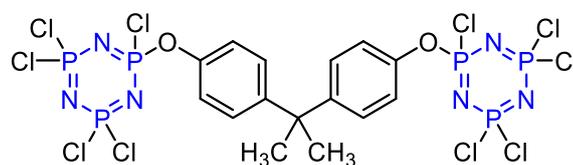
### 1.1.6.2 Синтез эпоксидов реакцией хлорфосфазенов с глицидолом

С середины прошлого века группой предпринимались попытки синтезировать фосфазенсодержащие соединения реакцией (1.31) гексахлорциклотрифосфазена с глицидолом [267, 268].



Однако из-за неоднозначности протекания этой реакции и нестабильности образующихся глицидилоксифосфазенов, в частности, фосфазен-фосфазановой перегруппировки [246] и других возможных превращений с участием эпоксидных групп, это направление не получило дальнейшего развития со стороны других исследователей [254]. Тем не менее, в последние 15 лет группа El Gouri развивала исследования реакции (1.31) и ее продуктов [179–186]. Сообщается об образовании 1-VI с выходом 70-80% за 45–48 ч в толуоле при комнатной температуре в присутствии триэтиламина [180, 185, 186]. Авторы заявляют о хороших характеристиках модификатора, а именно хорошей термостойкости, растворимости в растворителях и базовых эпоксидных смолах, и предлагают его в качестве перспективного компонента для разработки огнестойких материалов, композитных систем и современных материалов. Однако дальнейшие исследования [185] показали, что продукты реакции (1.31) согласно ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии содержат не более 20-30% целевого гексаглицидилоксициклотрифосфазена 1-VI и свидетельствуют о протекании фосфазен-фосфазановой перегруппировки и о частичной деградации фосфазенового кольца с вероятным образованием связей  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{OH}$  и  $\text{P}-\text{NH}$  после 48 часов реакции при комнатной температуре. Возможно, деструкция начинается именно с фосфазен-фосфазановой перегруппировки [246].

Логично предположить, что эти превращения при хранении продуктов реакции (схема (1.31)) и при последующей эксплуатации (особенно в составе термических) будут протекать более глубоко [254]. Тем не менее, данные продукты, содержание эпоксидных групп в которых авторы [179, 184] не сообщают, хорошо совместимы с традиционными эпоксидными смолами на основе бисфенола А (DER-331, Epon-828, DER-732) и после отверждения 4,4'-диаминодифенилметаном образуют реактопласты с пониженной горючестью (UL-94 V0), чему, по-видимому, способствует наличие в смеси фосфор-азотсодержащих соединений. Это предположение коррелирует с данными анализа состава газов и твердого остатка, образующихся при нагревании до  $600^\circ\text{C}$  [182]. По данным ТГА существенного влияния содержание продуктов реакции (1.31) в композициях в пределах 5-20 мас. % на массу твердого остатка при  $600^\circ\text{C}$  не отмечено [182], хотя температура начала потери массы в фосфазенсодержащих образцах понижается из-за разрушения менее устойчивых фосфазеновых соединений с органическими радикалами. Температура стеклования отвержденных образцов с указанным количеством добавок фосфазенового компонента [182], как и величина модуля упругости [183], также незначительно изменяются. Некоторое улучшение механических и диэлектрических свойств композиций с 5-10 мас.% продуктов реакции (1.31) авторы [179] связывают с оптимальным распределением органической смолы и

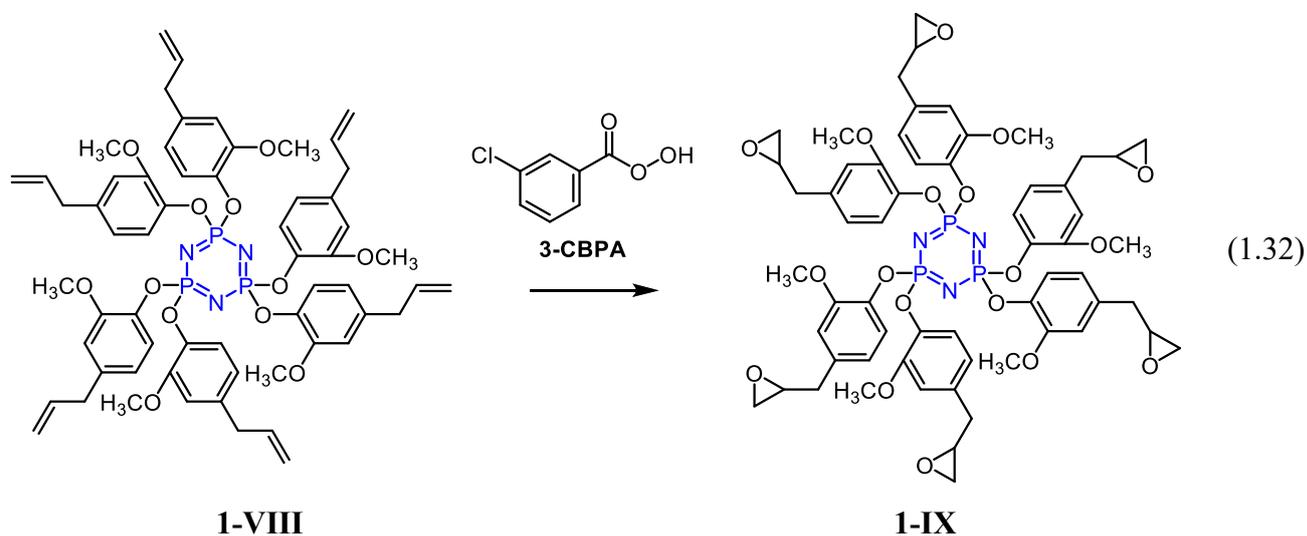


1-VII

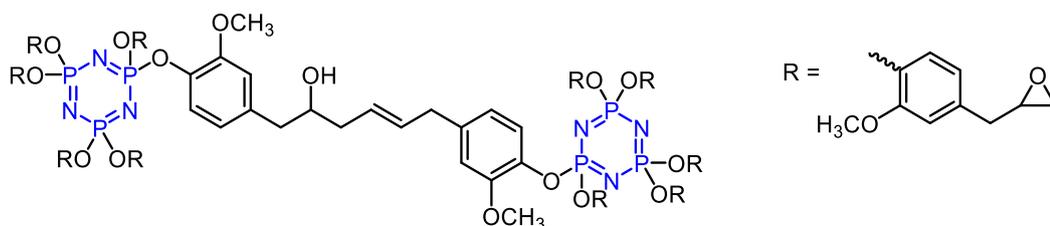
фосфорсодержащих добавок. При использовании в реакции с глициолом вместо гексахлорциклотрифосфазена его производного с двумя циклами 1-VII [187] получено соединение с 10 эпоксидными группами и эпоксидным эквивалентом  $EEW = 628$  г/экв (расчетное 613 г/экв). Структура этого соединения подтверждена данными  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$ -ЯМР-спектроскопии. Однако его срок годности и долговременная стабильность материалов, полученных с его использованием, в этой работе не обсуждались [254].

### 1.1.6.3 Эпоксифосфазены, получаемые окислением

Рассмотрим теперь известный метод синтеза эпоксидных соединений, заключающийся в окислении олефиновых связей надуксусной, надбензойной и другими пероксикислотами, а также пероксидом водорода. Аллильные группы в органических радикалах, связанные с атомами фосфора в органофосфазенах, легко окисляются [157] с образованием оксиранов. В связи с низкой устойчивостью алкоксифосфазенов для синтеза эпоксидных PN-содержащих олигомеров, в частности, эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена и высших циклов, в основном используют арилоксифосфазены [254]. Так, в [265] синтезировано гексааллильное соединение 1-VIII которое после обработки *m*-хлорнадбензойной (*m*-ХНБК) кислотой в  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре в течение 48 ч с выходом 74%, переходит в белый твердый гексаэпоксид 1-IX (реакция (1.32)).



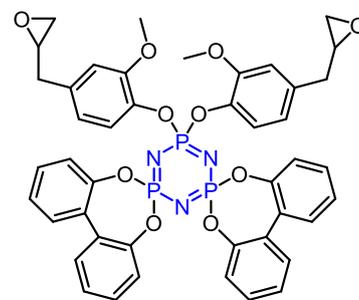
Соединение 1-VIII было выделено в кристаллической форме с  $T_{пл} = 82 \pm 1^\circ C$ ; его окисление в указанных выше условиях привело к образованию гексаэпоксида 1-IX в смеси с его димерным производным [265, 269] с предполагаемой структурой 1-X.



1-X

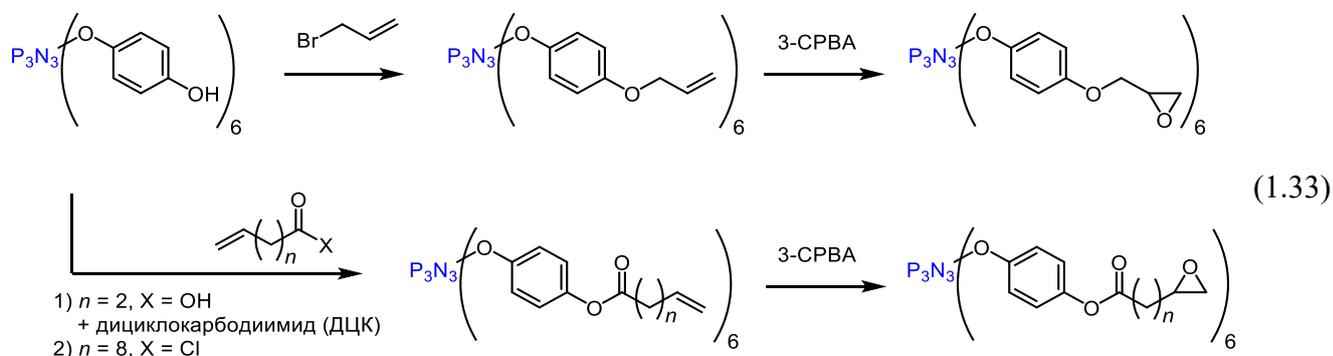
Как предполагают авторы, 1-X образуется при взаимодействии енольной формы эпоксидной группы одной молекулы III с эпоксидной группой другой молекулы этого соединения. Образование димера 1-X подтверждается его масс-спектром MALDI-TOF, который характеризуется наличием второго пика с удвоенным значением  $m/z = 2422$  наряду с пиком  $m/z = 1211$ . По соотношению интенсивностей пиков, а также по значению эпоксидного числа 20,1% (расчет для 1-IX – 21,3%) содержание димера в продукте эпоксицирования составляет ~ 30% [254].

Циклоспиротрифосфазен, в котором 4 атома хлора заменены на 2,2'-дигидроксибифенил, а два других – на эвгенол, был использован для синтеза ФЭО окислением аллильных двойных связей [177]. Диэпоксид 1-XI, полученный окислением этого соединения, использовался для смешивания с полиамидом-6 или полибутилтерефталатом с улучшенными реологическими, морфологическими и механическими свойствами [270].



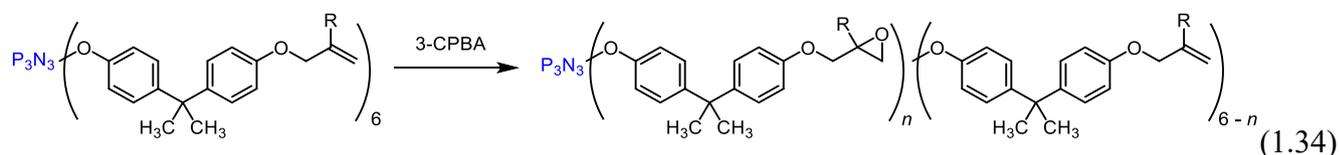
1-XI

Gleria [157] предложил процесс эпоксицирования *m*-ХНБК аллилового эфира, пентенольных и ундеценольных сложно-эфирных производных (схема (1.33)) гексакис-(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, а также его полимерного аналога. Во всех случаях продукты не содержали остаточных двойных связей по данным ЯМР-спектроскопии.



Позднее Киреевым и Чистяковым была предпринята попытка [152] эпоксицирования с использованием 3-хлорнадбензойной кислоты аналогичного продукта (схема (1.34),  $R = \text{H}$ ), ранее полученного взаимодействием моноаллилового эфира бисфенола А и ГХФ. Однако в этом случае

максимальная степень эпоксицирования составила всего 60%, а молекулы продукта содержали 2–6 эпоксидных групп, что свидетельствует о статистическом и кинетически затрудненном характере процесса [254]. Металлилный радикал легче поддается эпоксицированию за счет электронодонорного эффекта метильной группы [271], а полное эпоксицирование двойных связей в гексакис-4-(2-(4-((β-металлил)окси)фенил)пропан-2-ил)феноксциклофосфазене протекает в течение 72 ч (схема (1.34), R = Me).

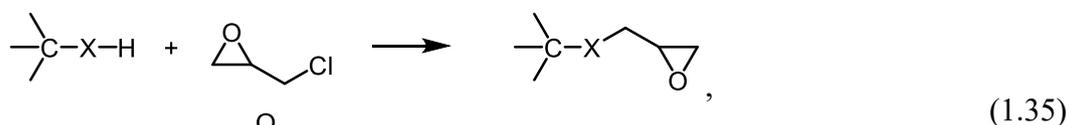


R	n	Эпоксидное число (wt%)
H	2-5	6
Me	6	14

К сожалению, получение ФЭО по реакциям эпоксицирования связано либо с использованием непромышленных исходных реагентов и/или является сложным многостадийным процессом, иногда с низким выходом. Вероятно, этим объясняется ограниченный объем данных о свойствах этих эпоксифосфазенов как компонентов материалов. ФЭО, полученные окислением эвгенольных производных хлорциклофосфазенов, содержат до 15–20 % эпоксидных групп, отверждаются обычными для органических эпоксидов отвердителями с образованием интумесцентных самозатухающих или негорючих композиций [178, 272]. Однако практическая реализация этого метода затруднена из-за многостадийности процесса, его длительности и необходимости использования нестабильных окислителей [254].

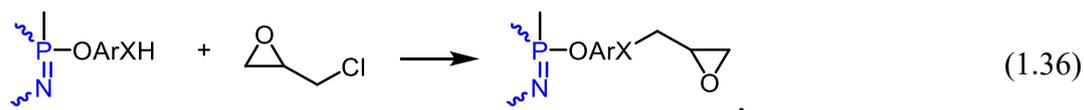
#### 1.1.6.4 Эпоксифосфазены, получаемые реакцией с эпихлоргидрином

Реакция (1.35) эпихлоргидрина (ЭХГ) с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (чаще всего фенолов и аминов, реже – спиртов и карбоновых кислоты) лежит в основе наиболее распространенных методов синтеза эпоксидных олигомеров [254–256].



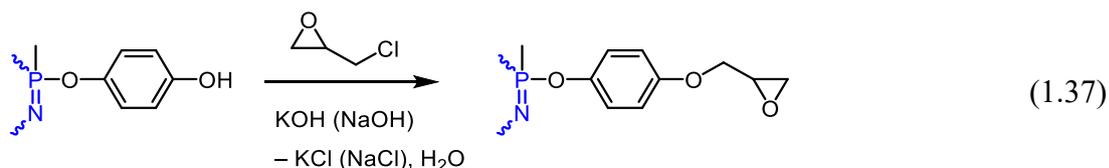
здесь и на схеме (1.36): X = O, NH, 

Что касается ФЭО, то для их получения исходными реагентами в реакции (1.36) с эпихлоридрином обычно используют гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ), их метил-, карбоксил-, аминсодержащие аналоги.



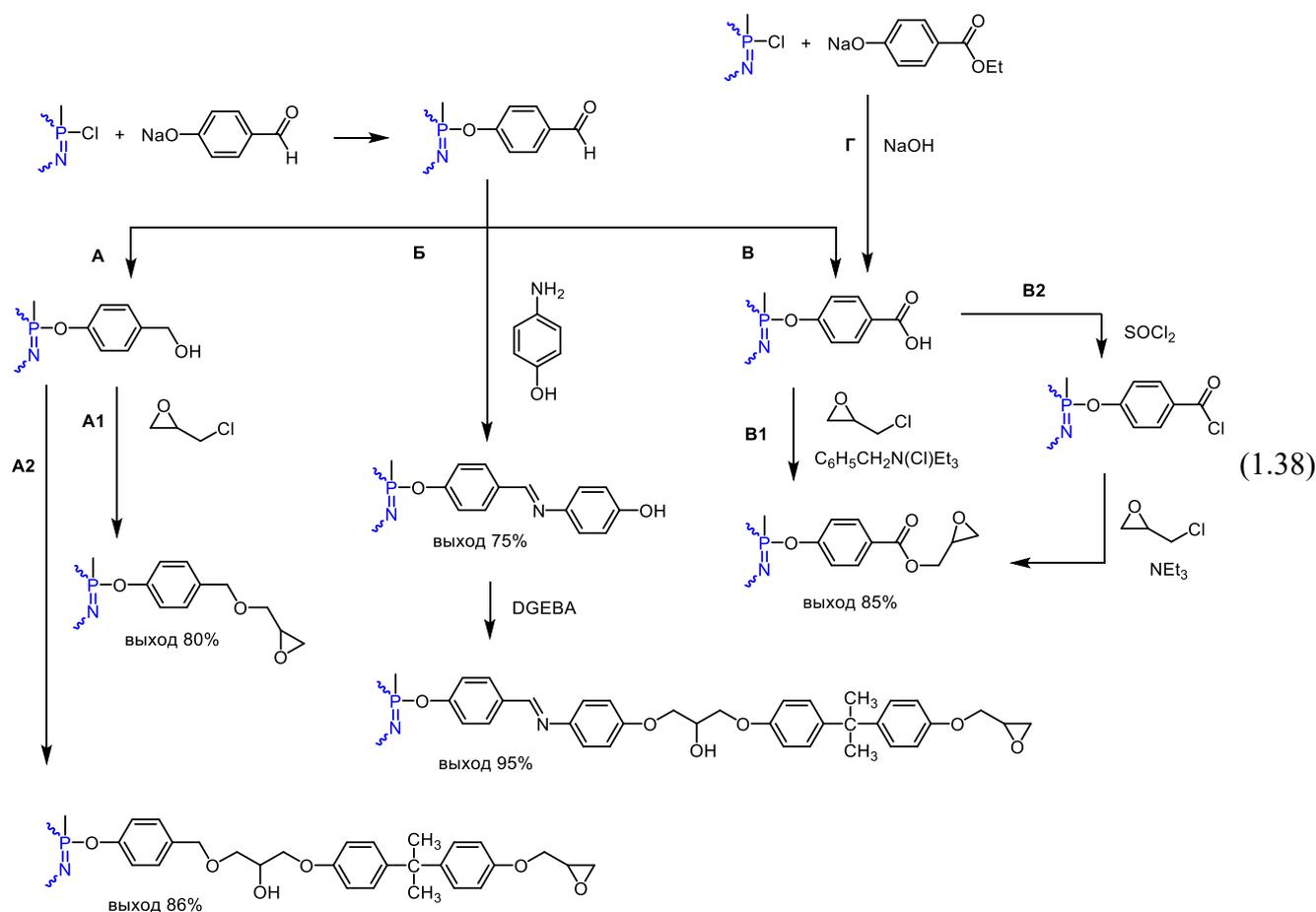
В случае наиболее доступного и промышленно производимого гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), для исключения гелеобразования из-за высокой функциональности хлорфосфазена при его взаимодействии с дифенолами, используют те же основные подходы, что и для прочих функционализированных фосфазенов (см. раздел 1.1.3) и/или понижают функциональность ГХФ замещая часть атомов хлора на инертные заместители. Рассмотрим конкретные практики применения этих подходов на примере ФЭО.

Подход, основанный на использовании защитных групп реализован на примере предварительного получения производных *n*-метоксифенола [272, 273] и этил-*para*-гидроксibenзоата [274] с последующим удалением метильной [272, 273] (в соответствии с описанной ранее схемой (1.22)) или этильной [274] (схема (1.38), путь В) защитных групп и дальнейшим получением эпоксидов по схемам (1.37) [272, 273] или (1.38) (путь Г-В2 [274]) соответственно.

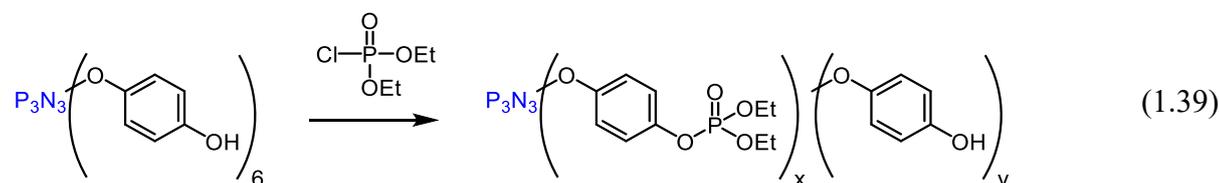


На основе промежуточных производных *n*-гидроксibenзальдегида ФЭО синтезировали тремя способами (схема (1.38), пути А-В): через метилольные (схема (1.38), путь А) [275, 276], гидроксиарилоксиазометиновые [277] (схема (1.38), путь Б) и карбоксильные [278] (схема (1.38), путь В-В1) производные феноксифосфазенов. В последнем случае эпоксидные производные могут быть получены как непосредственно реакцией с эпихлоргидрином в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида [278] или через предварительное получение хлорангирида и его взаимодействие с глициолом [274]. ФЭО синтезированные в [273–275, 277, 278] охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. После их отверждения ароматическими диаминами в основном получают материалы с категорией сопротивления горению V-0 (реже V-1) согласно стандарту UL-94 и кислородным индексом 30-34. Полученный способом [278] гексаэпоксид также позволил улучшить реологические, механические свойства и понизить горючесть полиамида-6 [279]. К сожалению, в большинстве работ не представлены значения эпоксидного эквивалента, в соответствии с которыми авторы рассчитывали необходимое количество отвердителей [254]. Вероятно, по причине различных отвердителей, их количества и условия отверждения, приведенные сведения о влиянии на тепло- и термостойкость являются противоречивыми, однако в большинстве случаев можно отметить незначительное влияние на

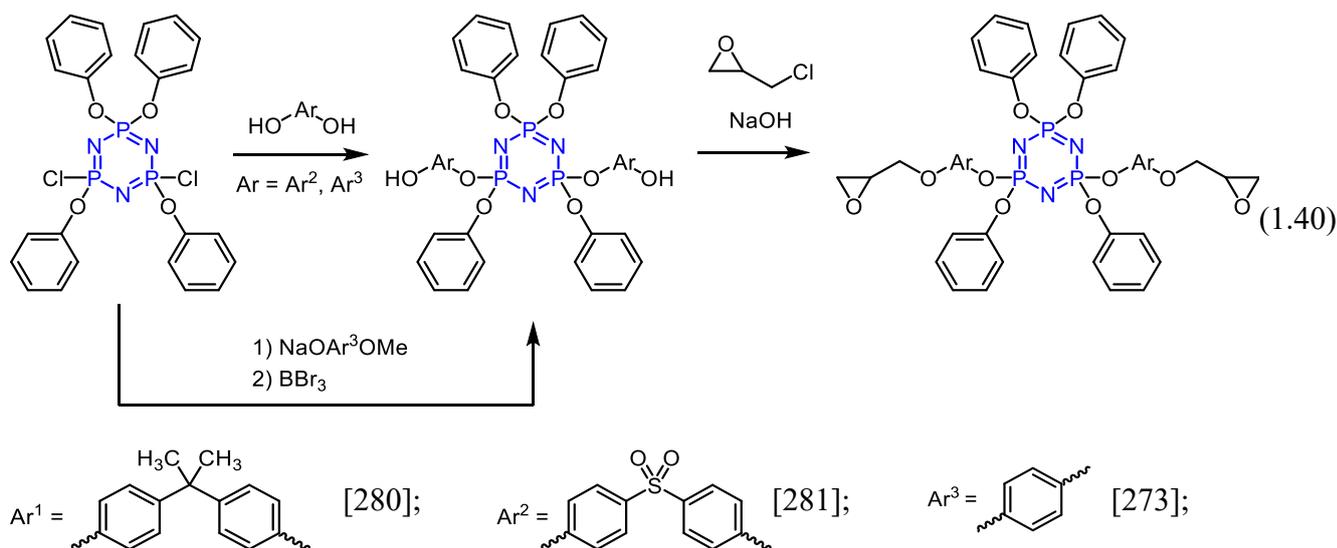
температуру стеклования, а в отношении термогравиметрических данных – повышение массы остатка при некотором понижении температуры начала потери массы [254].



При необходимости перед обработкой эпихлоргидрином функциональность промежуточного функционального фосфазенового соединения может быть понижена, например дериватизацией *гексаксис*-(4-гидроксифенокси) циклотрифосфазена с использованием бис-(этоксид)хлорфосфата по схеме (1.39) [272]:



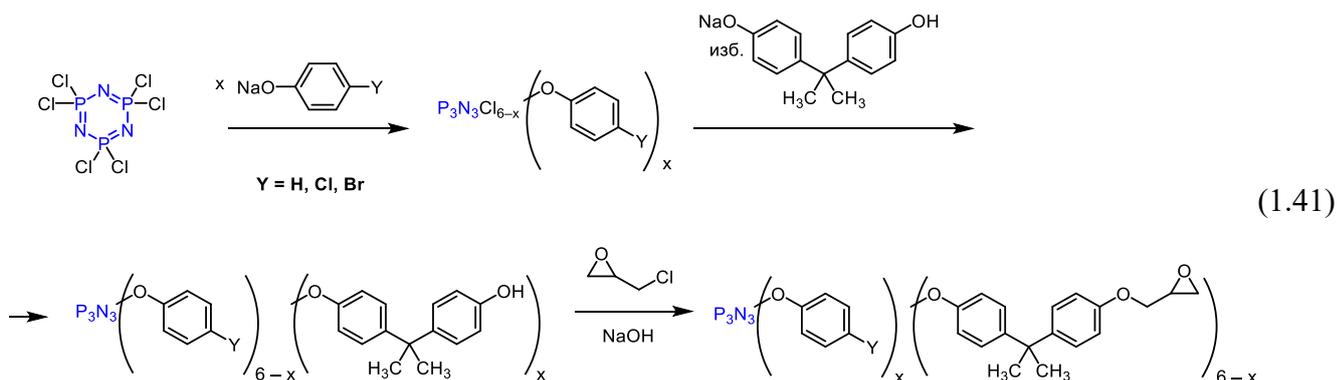
Однако чаще всего синтез ГАрФ и ФЭО на их основе осуществляется предварительной частичной заменой атомов хлора в ГХФ инертными радикалами [254]. Например, при взаимодействии тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена с бисфенолом А [280] или бисфенолом S [281], а также с *n*-метоксифенолом [41] (после снятия метильной защитной группы) [273] образуются соответствующие тетрафенокси-ди-(гидроксиарилокси)-циклотрифосфазены, эпексидирование которых эпихлоргидрином дает диэпоксиды (схема (1.40)).



Согласно [273, 280, 281], эти продукты содержат до 90% соединений вышеуказанной формулы и характеризуются значениями ЕЕВ от 500 до 600 г/экв. К сожалению [254], первоначальные  $P_3N_3(OPh)_4Cl_2$  в не были охарактеризованы с точки зрения содержания соединений и различной степени замещения атомов хлора; соответственно, точный состав полученных ФЭО не был определен [254].

Известны примеры [250], когда поперечных сшивок не пытались избежать, например в реакции ГХФ и бисфенола S были сначала получены наночастицы цикло-матричного полимера, которые затем были функционализированы эпоксидными группами посредством обработки эпихлоргидрином в присутствии водной щелочи. При введении в состав композиции на основе стандартной эпоксидно-диановой смолы и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана 0,05–2 масс. % указанных нанодисперсного наполнителя ударная вязкость возрастала на величину до 75%, а прочность при растяжении – на 25% при содержании модификатора 0,01 масс. %. При этом незначительно возрастали выход кокса и понижались тепло- и термостойкость. При содержании 0,5-2% характеристики значительно ухудшались, что авторы объясняют агломерацией наночастиц.

В [154, 282] ФЭО получены при различных молярных соотношениях ГХФ :  $x$   $n$ -НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X ( $x = 2-4$ , X = H, Cl, Br) по схеме (1.41).

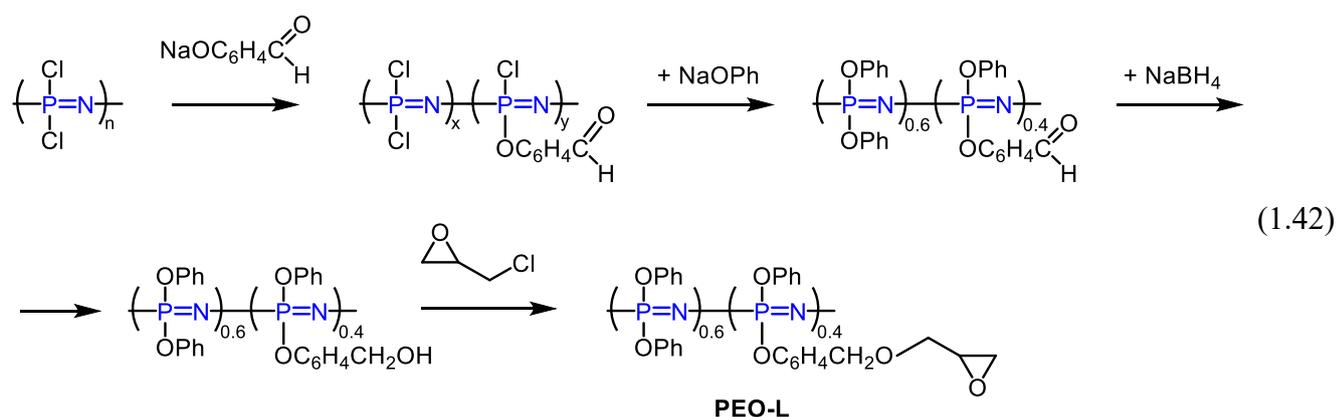


Продукты содержали несколько компонентов, из которых основные определялись заданным соотношением реагентов (40-46%). Всего полученные ГАрФ содержали 3-4 соединения с 2-4 ОН-группами. После обработки эпихлоргидрином производных с  $x = 4$  и 3 реакционная смесь содержала также 4 продукта, а в случае  $x = 2$  уже более семи соединений, содержащих от 1 до 4 эпоксидных групп. Такой сложный состав РЕО, основанный на частично замещенном арилоксихлорциклотрифосфазенах, не влияет на их способность к отверждению, но, очевидно, повлияет на параметры результирующей трехмерной полимерной сетки [254]. Содержание эпоксидных групп в продукте составило:

x	X = Cl			X = Br			X = H		
	4	3	2	4	3	2	4	3	2
ЭЧ, мас. %									
найдено	5.6	7.2	8.2	5.1	6.7	7.9	6.9	7.8	8.7
вычислено	7.1	9.4	11.3	6.3	8.7	10.7	8.1	10.3	11.9

Отверждение полученных по схеме (1.41) ФЭО аминами или ангидридами кислот приводит к образованию самозатухающих композитов. Включение ФЭО в количестве 5–75 мас. % в промышленные эпоксидные смолы с последующим их отверждением приводит к образованию композитов с превосходной негорючестью или способностью к самозатуханию, а также хорошими диэлектрическими, термостойкими и механическими свойствами.

Хотя большинство ФЭО получают на основе гексахлорциклотрифосфазена, в [276] линейный полиэпоксифосфазен синтезировали из линейного полидихлорфосфазена, предварительно понижая функциональность последнего, в соответствии со схемой (1.42):

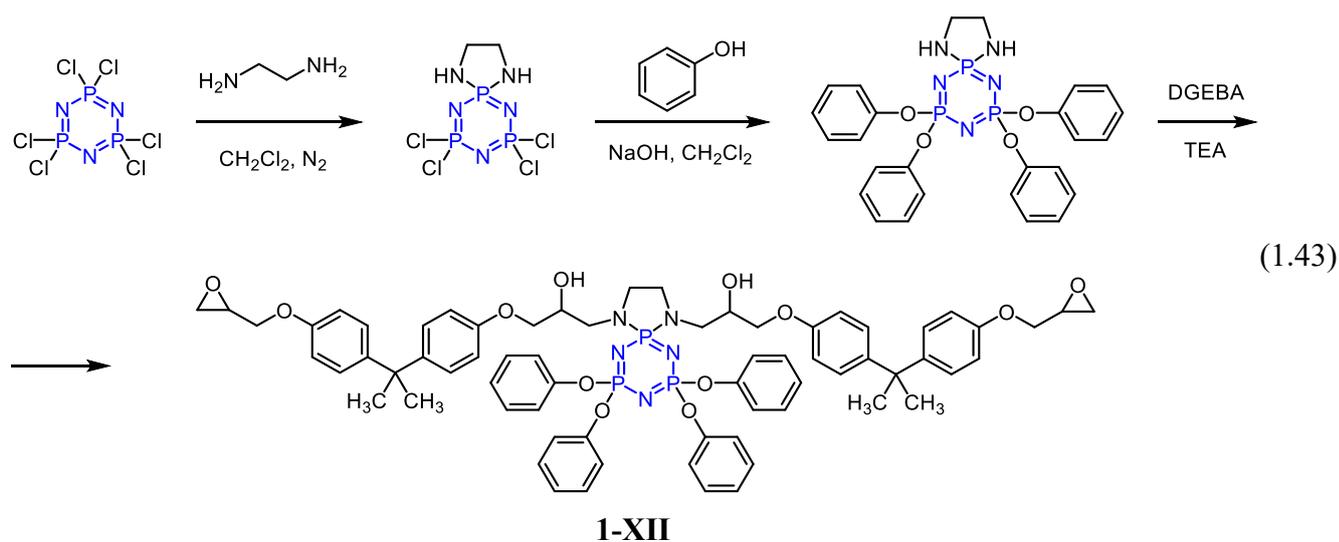


Согласно данным ГПХ, РЕО-L имеет средние молекулярные массы  $M_n = 186 \times 10^3$ ,  $M_w = 374 \times 10^4$  и эпоксидный эквивалент  $EEW = 671$  г/экв, что не соответствует рассчитанному значению 264 г/экв при данном соотношении звеньев (0,6 и = 0,4) [254]. В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР РЕО-L неожиданно обнаруживается два сигнала в области  $\delta_p = -17$  и  $-20$  м.д. Маловероятно, что присутствие метиленоксиглицидильного фрагмента в фенокси-радикалах, удаленных от атомов фосфора, могло бы сильно повлиять на энергию перехода между уровнями магнитной энергии

ядер атомов фосфора с различными арилокси-заместителями [254]. Эволюция спектров  $^{31}\text{P}$ -ЯМР полидихлорфосфазена ( $\delta_{\text{P}} = \sim 18.2$  м.д.) по мере частичного замещения атомов хлора на *n*-формилфенокси группы также выглядит нетипичной. Спектр частично замещенного полихлорфосфазена демонстрирует терминальные группы  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$  и  $\text{POCl}_2$ , концентрация которых, в соответствии с интенсивностью сигналов, довольно высока и не соответствует молекулярной массе исходного полидихлорфосфазена  $101 \times 10^3$ . Возможно, что во время реакции последнего с фенолятом *p*-формилфенола происходят боковые деструктивные процессы. Тем не менее, РЕО-Л являются эффективным модификатором обычного олигоэпоксида типа диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). При введении 10-30 мас.% РЕО-Л скорость отверждения композиции увеличивается в 2,5 раза, ударная вязкость увеличивается более чем в 2 раза, хотя прочности на растяжение и изгиб уменьшаются. Значения LOI на 30% содержания РЕО-Л увеличиваются до 32, композиция становится самозатухающей (V-0 в соответствии с UL-94) [254].

Линейные полифосфазены, содержащие эпоксидные группы, также были получены еще Gleria в одной из первых работ по эпоксифосфазенам [157], однако об их свойствах в составе отвержденных композитов не сообщается.

Возможным альтернативным использованию эпихлоргидрина способом синтеза ФЭО является получение аддуктов ДГЭБА, например с 4-метилолфеноксифосфазеном (схема (1.38), путь А2 [275]) гидроксилсодержащим азометином (схема (1.38), путь Б [277]) или, как предложено в [283], на основе 1,1-спиро(этилендиамино)-3,3,5,5-тетрафеноксициклотрифосфазена 1-ХП по схеме (1.43).



Структура полученного диэпоксида 1-ХП была подтверждена спектрами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, а эпоксидный эквивалент составил  $\text{EEW} = 674$  г/экв (расчетное значение 642 г/экв). Тем не менее, авторы не исключают присутствие в олигомере определенного количества соединений с

двумя или тремя спироциклическими фосфазеновыми фрагментами [254]. Композиции указанного диэпоксида, отвержденные ароматическими диаминами или новолаками, имеют  $T_g$  в диапазоне 157-164 °С, кислородный индекс (LOI) 31-32 и индекс V-0 (согласно стандарту UL-94) [283]. Наноккомпозиты на их основе, содержащие 0,125–0,175 об.% графена, имеют улучшенные механические свойства, обладают электрической проводимостью до  $10^{-3}$  См/м и являются самозатухающими [284]. Аддукты в сравнении с непосредственно функционализированными эпокси фосфазенами имеют большую молекулярную массу, характеризуются меньшим содержанием фосфора, поэтому требуют большего количества для достижения уровня V-0 (UL-94), поэтому менее предпочтительны [254].

### 1.1.6.5 Фосфазеновые отвердители эпоксидных смол

Попытки применения фосфазенов в качестве отвердителей предпринимались с 60-х годов XX века и на настоящее время нашли некоторое промышленное применение. Среди фосфазеновых производных можно выделить азотсодержащие и кислородсодержащие отвердители эпоксидных смол (рисунок 1.5). В свою очередь азотсодержащие отвердители можно разделить по расположению реакционноспособного азота с подвижным водородом на отвердители типа N1, в которых азот соединен непосредственно с атомом фосфора и на соединения типа N2, где атом N удален от атома P и находится в структуре органического радикала. Кислородсодержащие отвердители можно разделить на карбоксильные (тип O1) и тип O2 – полиолы (полифенолы).

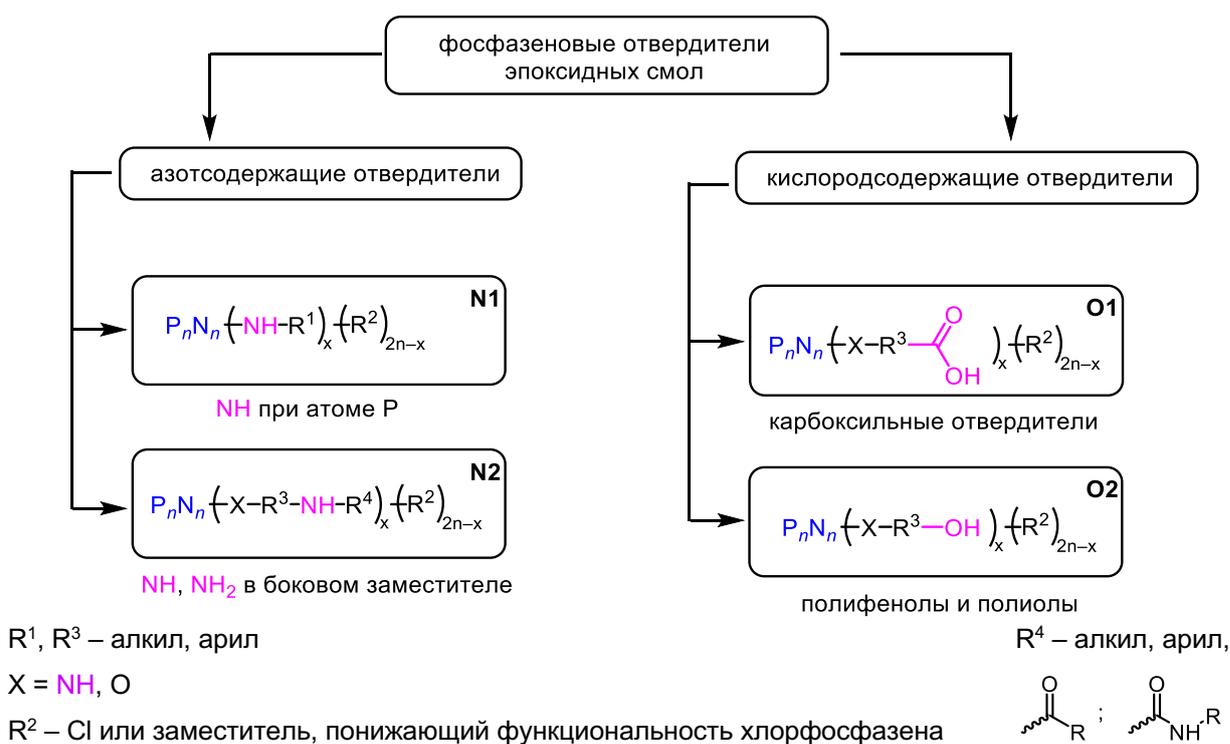


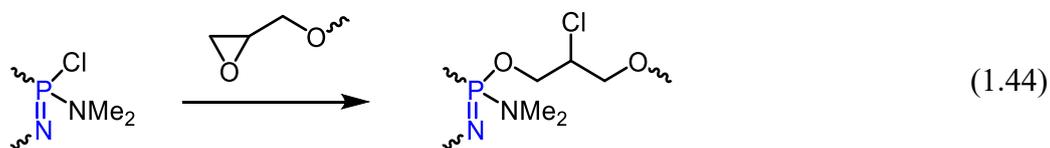
Рисунок 1.5 – Фосфазены, способные отверждать эпоксидные олигомеры

Среди отвердителей типа N1 описаны:

– продукты взаимодействия ГХФ с двумя молями аммиака и последующим замещением оставшихся 4-х атомов хлора в образовавшемся геминальном диаминофосфазене на инертный заместитель [124–129, 131, 132]. Такие отвердители позволяют получить негорючие материалы, однако в целом их свойства заметно хуже в сравнении с материалами, полученными при отверждении эпоксидных смол ароматическими диаминами;

– Ариламинофосфазены с различными заместителями в ароматическом кольце [104]. Одним из первых примененных на практике отвердителей фосфонитриланилид ( $R = H$ ) до сих пор применяется в отечественной промышленности для получения малогорючих композиционных материалов благодаря высокой термостойкости и огнестойкости получаемых материалов [137, 285–288].

Механизм отверждения эпоксидных смол соединением типа N1, в котором при заместителе в атоме азота не имеется подвижных протонов остается до конца не ясным, однако на основании зафиксированных в ИК-спектре полос поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$ , характерных для связей P-O-C, предположено [131], он происходит вследствие реакции (1.44). Однако нельзя исключить и протекания катализируемой  $\equiv\text{PNMe}_2$  анионной гомополимеризации по эпоксидным группам [289].

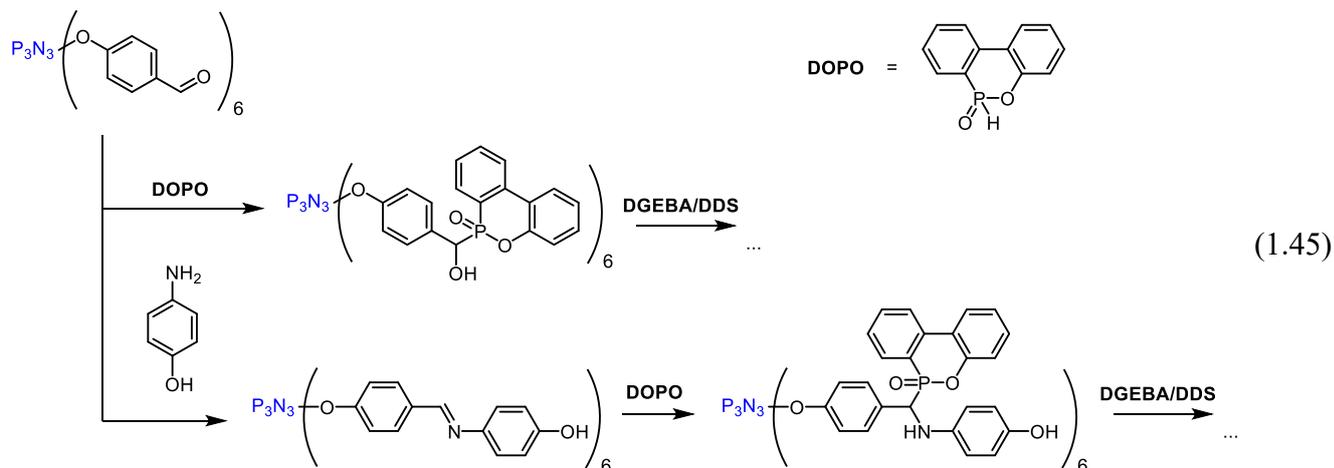


Синтез отвердителей типа N2 и O1 сводится к синтезу арилоксифосфазенов с реакционноспособными первичными, вторичными аминными или/и гидроксильными группами в боковых заместителях в соответствии с принципами, описанными ранее в разделе 1.1.3.

Большинство описанных аминных фосфазеновых отвердителей относятся к типу N2 [112, 116–118, 122, 123, 133–135, 290–294]. Эффект от введения таких отвердителей в терморезистивную эпоксидную матрицу в целом сопоставим с описанными выше эффектами от введения эпоксифосфазенов.

Предприняты попытки дополнительно увеличить содержание фосфора в фосфазенсодержащей эпоксидной матрице не только за счет собственно фосфазеновых фрагментов, например, как описано выше, вводя фосфатные терминальные группы по схеме (1.39) [272] или синтезируя производные 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO) реакциями с *n*-формилфенокси [155] или гидроксиарилоксиазометиновыми [130] производными ГХФ [130, 155, 156, 295] с образованием отвердителей типа O2. Продукты реакций (1.45) при их введении в количестве 11-14% (1.1-1.2% P) в композиции ДГЭБА и

отвердителя 4,4-диаминодифенилсульфона (ДАДФС) способствовали достижению уровня V-0 (UL-94) и кислородного индекса (LOI) 34-35%.



Основные успехи в области синтеза отвердителей типа O1 – карбоксифосфазенов опубликованы в обзоре [201]. Ввиду плохой растворимости карбоновых кислот в эпоксидных смолах потенциал их применения в качестве отвердителей ограничен. Однако их соли с аминами, например с 2-метилимидазолом [199] могут проявлять свойства латентных отвердителей.

### 1.1.7 Направления практического применения фосфазенов

Многообразие органофосфазенов и их свойств обусловлено простотой их дериватизации замещением атомов хлора в составе исходных хлорфосфазенов на различные органические заместители [44, 149, 296, 297]. Органофосфазены и полимеры на их основе характеризуются разнообразием специфических свойств [44], такими как низкая температура стеклования, высокая термостойкость, высокий показатель квадратичного электрооптического эффекта, негорючесть и огнестойкость; гибкость и эластичность при сверхнизких температурах; высокая стойкость к видимому и ультрафиолетовому свету; устойчивость к воде, растворителям, углеводородным топливам, маслам; водо- и грязеотталкивающие свойства фторалкоксипроизводных; термостойкость при температурах до 200°C и возможность получения полимеров, выдерживающих длительное воздействие и более высоких температур; растворимость некоторых аминфосфазеновых полимеров в воде; биоинертность [239]. Это открывает возможности их применения в качестве твердых полимерных электролитов и эластомерных материалов [298], светочувствительных материалов [296], газоразделительных мембран [299], жидких кристаллов [300, 301], материалов для нелинейной оптики [302], пьезоэлектрических сенсоров и актюаторов [303].

В вопросе изучения химии высокомолекулярных фосфазенов распространенным является подход, основанный на применении малых циклических моделей [304], которые при этом

интересны и в качестве самостоятельных материалов [305–308]. Имеются сведения о применении таких органофосфазенов в стоматологии [231, 309, 310], в качестве носителей биологически активных компонентов [311], биоразлагаемых и биомедицинских материалов [248]. Введение функциональных циклофосфазенов в состав терморезистивных полимеров способствует не только понижению их горючести, но и улучшению механических свойств, ударной вязкости, адгезии [105, 198], что обуславливает перспективность применения фосфазенов в качестве основного компонента, так и в качестве различных добавок для получения тепло-, термо- и огнестойких материалов, не содержащих галогенов [41, 44, 241, 297, 312].

## 1.2 Бензоксазины

### 1.2.1 Основные сведения о бензоксазинах и их классификация

Бензоксазины представляют собой молекулы, в которых оксазиновое кольцо (шестичленный гетероцикл, содержащий атомы кислорода и азота) соединено с бензольным. Известны бензоксазины с различными положениями гетероатомов (рисунок 1.6). Из них только 1,3-бензоксазины способны полимеризоваться, поэтому именно они стали одним из объектов исследования в настоящей работе, и именно они в дальнейшем в настоящей работе будут называться «бензоксазинами».

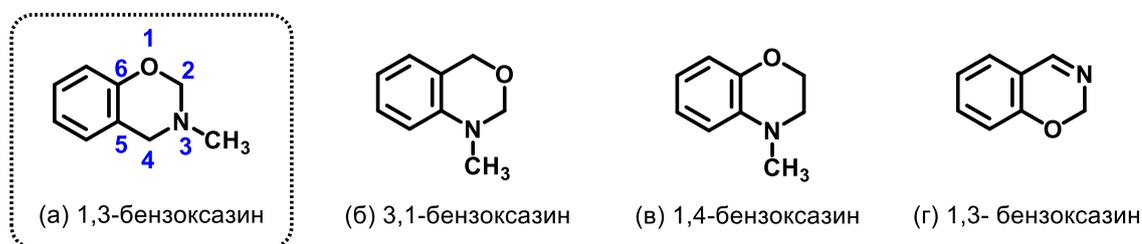


Рисунок 1.6 – Бензоксазины: (а) 3-метил-2Н,4Н-бензо[е]1,3-оксазин; (б) 1-метил-2Н,4Н-бензо[д]-1,3-оксазин; (в) 4-метил-2Н, 3Н-бензо[е] 1,4-оксазин; и (г) 2Н-бензо[е] 1,3-оксазин.

На сегодняшний день наиболее распространенным методом получения полимеризационно-способных бензоксазинов является способ, основанный на реакции, описанной Берком в 1949 году [313], заключающийся в конденсации фенола, первичных аминов и формальдегида в расплаве по реакции Манниха (1.46) [314].



Часто полные наименования бензоксазинов заменяют упрощенными неформальными сокращениями: через дефис записывают сокращенные обозначения фенольного и аминного остатка, которыми образована молекула бензоксазина. Для обозначения фенольного используют заглавную первую букву из наименования фенола, а для обозначения аминного остатка – строчную первую букву или аббревиатуру от наименования амина. Примеры представлены на рисунке 1.7.

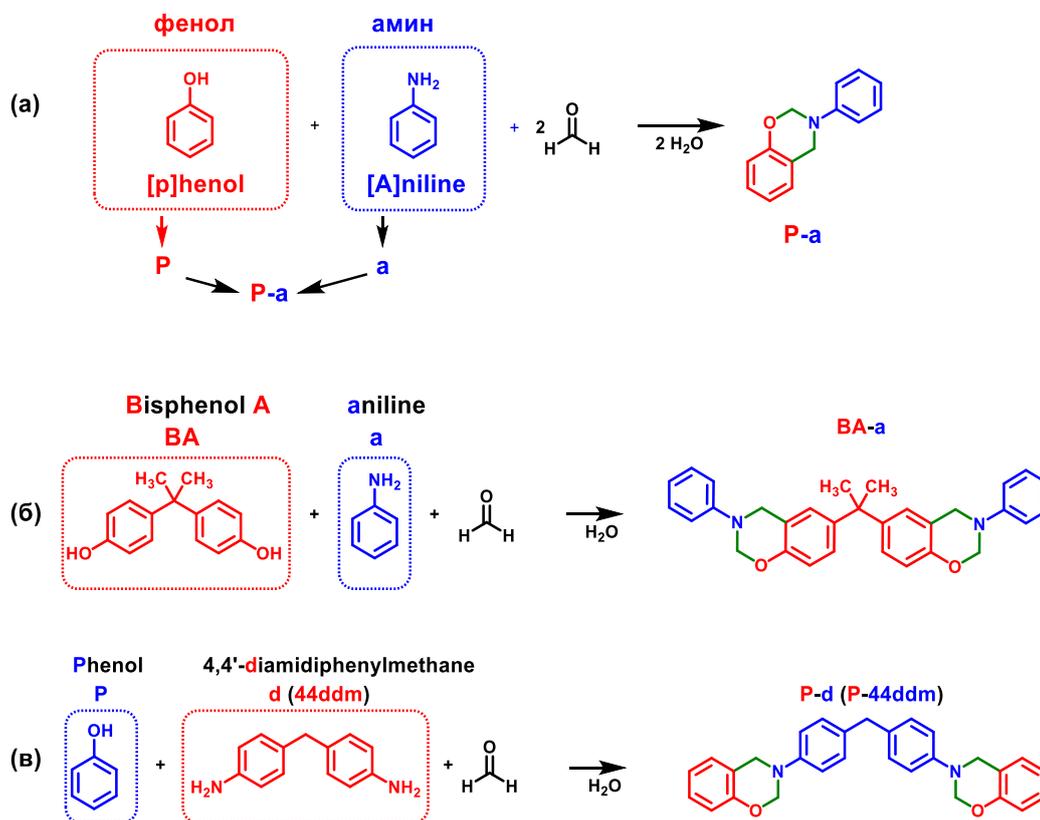


Рисунок 1.7 – Схемы синтеза и упрощенная номенклатура бензоксазиновых мономеров: 3-фенил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]1,3-оксазин – **P-a** (а); 6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин) – **BA-a** (б) и 4,4'-фенилметан(3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин) – **P-d** (в)

По функциональности, числу бензоксазиновых циклов и структуре мономеры классифицируют (рисунок 1.8) на монофункциональные (с одним оксазиновым циклом) монобензоксазины и бифункциональные (с двумя или более оксазиновыми циклами в молекуле) дибензоксазины, а также на полифункциональные бензоксазины с циклами в боковой цепи или в основной цепи бензоксазинового олигомера (форполимера). Среди би- и полифункциональных бензоксазинов выделяют три типа: тип А (на основе дифенолов), тип В (на основе диаминов) и тип С (на основе дифенолов и диаминов). Последний в отличие от всех прочих бензоксазиновых не относится к низкомолекулярным соединениям, а является циклолинейным олигомером или полимером с бензоксазиновыми циклами в структуре основной цепи.

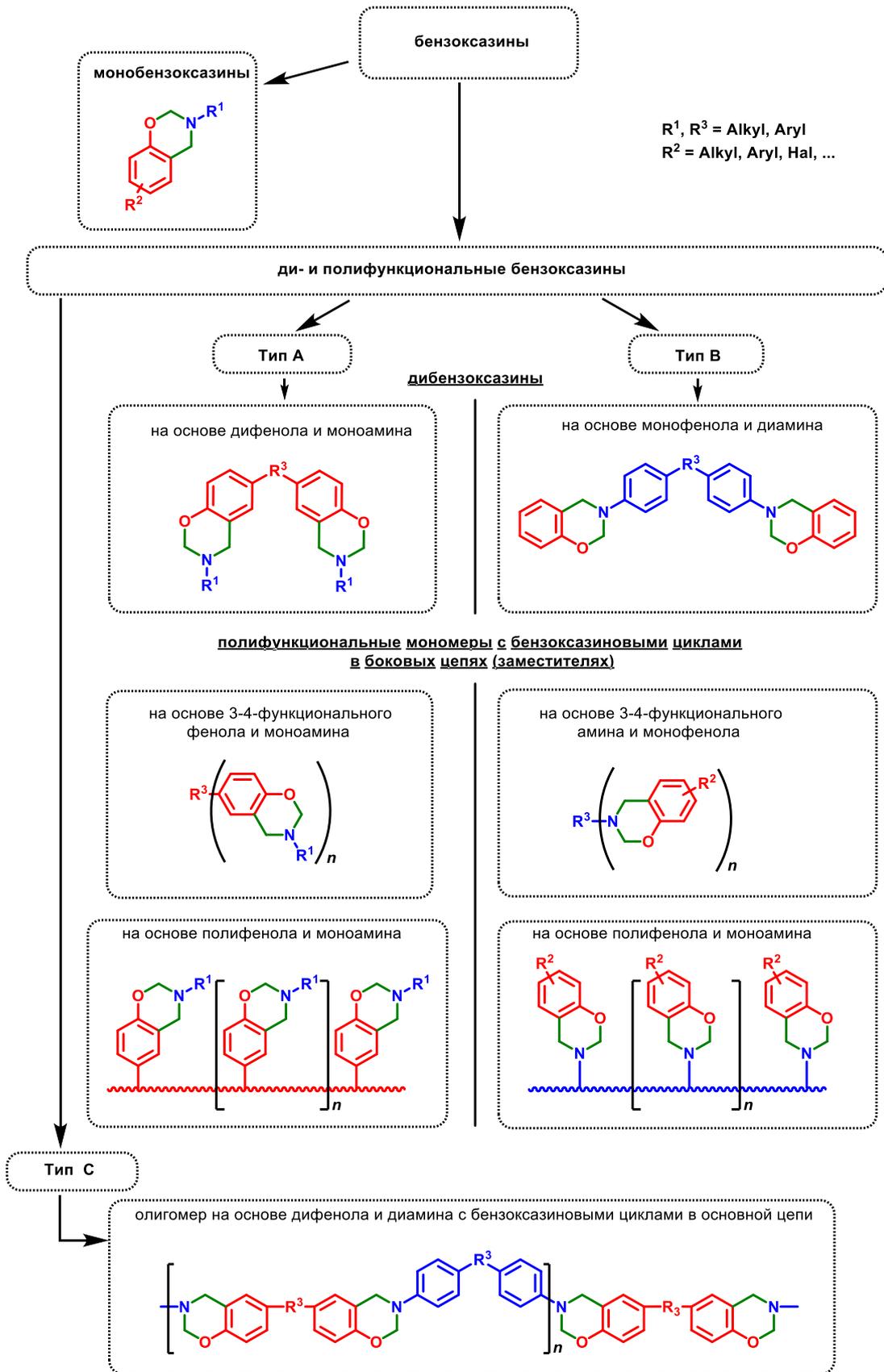
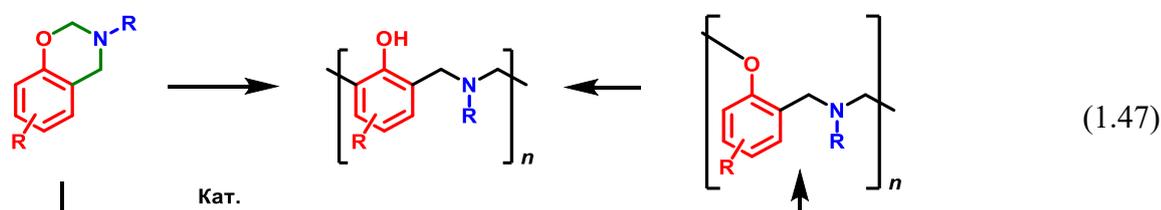
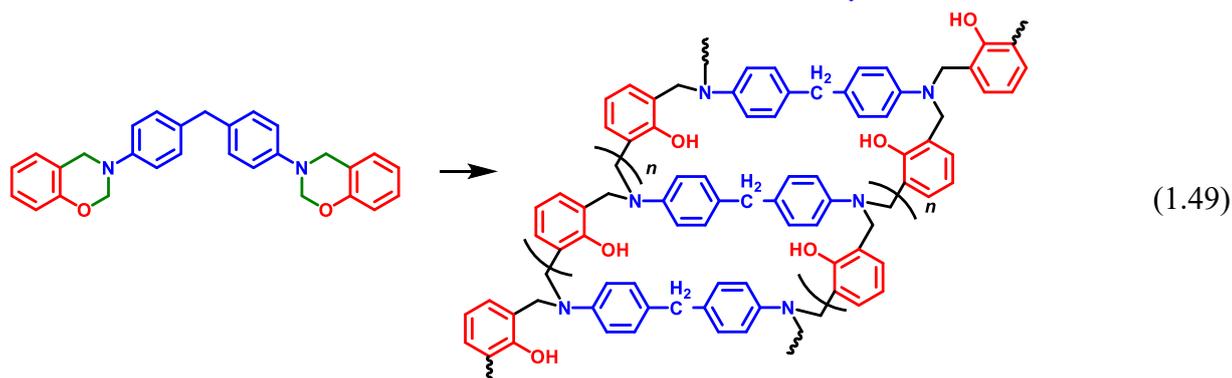
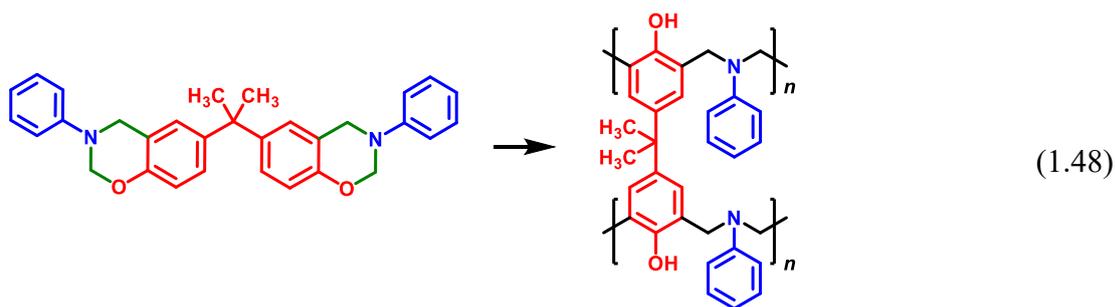


Рисунок 1.8 – Бензоксазиновые мономеры: классификация по функциональности и структуре

Монобензоксазины при полимеризации с раскрытием оксазинового цикла по схеме (1.47) в общем случае образуют термопластичные линейные олигомеры и полимеры полифенольной или полиэфирной (полифенокси-) структуры, причем последняя при нагревании может перегруппировываться в полифенольную. Независимо от функциональности мономера, схема раскрытия бензоксазинового цикла (инициирования) при полимеризации зависит главным образом от используемого катализатора (см. раздел 1.2.3) и может происходить по термическому (без катализатора), нуклеофильному, катионному и смешанному механизмам. При высокотемпературной (свыше 180°C) полимеризации в качестве продукта преобладает чаще всего полифенольная структура, а при более низкой температуре и использовании некоторых катализаторов – полифенокси-структура, которая при дальнейшем нагревании перегруппировывается в полифенольную.

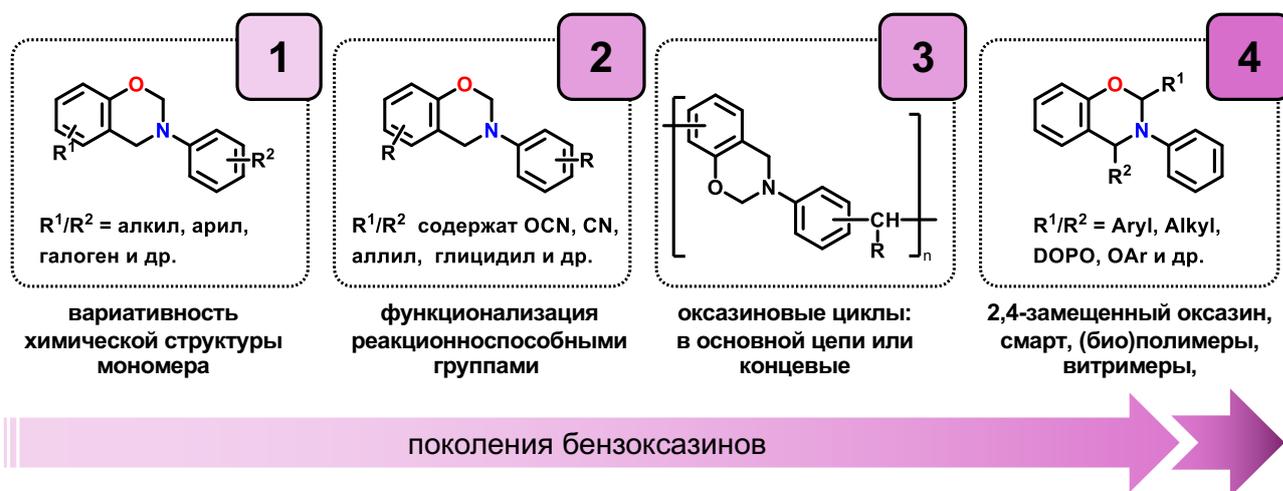


Дибензоксазины типа А и В при полимеризации образуют сетчатые термореактивные полимеры по схемам (1.48) и (1.49) соответственно [315, 316]. Бензоксазины типа С являются линейными термопластичными реакционноспособными олигомерными или полимерными соединениями, содержащими оксазиновые циклы в основной цепи, при нагревании переходящие в неплавкое нерастворимое состояние, вследствие образования термореактивного полимера с большим числом поперечных связей.



Представление о полибензоксазинах как о конструкционных материалах возникает лишь с 1994 года с выходом первых работ Ишиды, который обнаружил, что ряд дибензоксазиновых мономеров (например, показанных на рисунке 1.7б) легко полимеризуются при нагревании с образованием реактопластов с высокими механическими и физическими свойствами, востребованными во многих отраслях [317]. С этого момента в области бензоксазинов происходит резкий всплеск публикационной и патентной активности, интенсивность которой не снижается до сих пор. В 90-е и 2000-е года в химии бензоксазинов еще не выделились доминирующие направления исследований, а публикации посвящались в основном расширению спектра известных мономеров, который сводился к поиску возможных различных аминов и фенолов для реакции Манниха, а также к описанию свойств получаемых полимеров.

Значительный вклад внесли профессор Hatsuo Ishida, а также Tarek Agag и Pablo Froimowicz, обобщив и дополнив современные представления о строении и свойствах бензоксазиновых соединений и полимеров в книгах «Handbook of Benzoxazine Resins» в 2011 году [315] и в «Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology» в 2017 году [317]. Обобщая достижения в области бензоксазинов за 30 лет исследований, Ишида [318] также предложил классификацию бензоксазинов по 4 поколениям [314]:



- 1.1. Моно-бензоксазины
- 1.2. Дибензоксазины
  - 1.2.1. Типа А – на основе бисфенолов
  - 1.2.2. Типа В – на основе диаминов
- 1.3 Три- и тетра-бензоксазины
  - 1.3.1. Типа А – на основе трисфенолов
  - 1.3.2. Типа В – на основе трис-аминов

- способными к:
- 2.1. гомополимеризации: ацетиленовые, пропаргильные, винил-эфирные, аллильные, нитрильные, фталонитрильные, оксазилиновые, малеимидные, норборненовые и др.
  - 2.2. сополимеризации с полимерами других классов: фенольные, карбоксильные, аминные, метилольные, эпоксидные и др.

- 3.1. Телехелатные олигомеры и полимеры (с концевыми бензоксазиновыми группами)
- 3.2. бензоксазин в качестве привитой боковой группы: полистирола, ПВХ, поливинилиденхлорида, поливинилового спирта, целлюлозы, хитозана и др.
- 3.3. бензоксазин в основной цепи полимера (тип С).

- 4.1. Термо-чувствительные, смарт полибензоксазины
- 4.2. Витримеры на основе бензоксазинов
- 4.3. Экологические чистые полибензоксазины (из биосырья, биоразлагаемые)
- 4.4. Латентные автокаталитические системы
- 4.5. 2,4-замещенные бензоксазины и др.

С 2000-х годов бензоксазиновые мономеры 1-го поколения производятся в промышленном масштабе. Основными производителями являются Huntsman Corporation (США), Shikoku Chemicals и Konishi Chemical (Япония). Совокупный объем производства коммерческих бензоксазиновых мономеров составляет порядка 7-10 тысяч тонн ежегодно с темпами прироста порядка 4-5% в год. Также ряд компаний выпускает связующие и препреги на основе бензоксазиновых мономеров.

С 2010-х и 2020-х годов и в настоящее время можно выделить следующие наиболее перспективные направления исследований в области бензоксазинов (в порядке убывания публикационной активности):

– прикладная разработка композиций связующих смесового типа с повышенной технологичностью и специальными свойствами (в том числе с пониженной горючестью, выделением дыма и его токсичностью, с заданными электрическими свойствами) и их использование для получения полимерных композиционных материалов и покрытий на основе бензоксазинов, включая получение реактопластов со взаимопроникающими сетками, получение сополимеров бензоксазинов с системами других типов: эпоксидными, полиэфирными, бисмалеимидными, пропаргильными и др. Отчасти накопленный опыт в этих областях обобщен в монографии [319] и главах в книгах [255, 256]

– поиск подходов к снижению температуры полимеризации систем на основе бензоксазинов с 180–200 °С до 80–120 °С и даже вплоть до комнатных температур. Можно выделить два основных подхода: 1) молекулярный дизайн новых мономеров, в том числе с дополнительными группами в 1,3-оксазиновом цикле, в 2-м и/или 4-м положении бензоксазинового фрагмента, а также в ароматическом кольце амина и др. 2) поиск новых каталитических систем для полимеризации бензоксазинов. Основные достижения в этой области по состоянию на 2021 год описаны в обзоре [320];

– альтернативные направления применения бензоксазинов (кроме получения конструкционных материалов и покрытий), такие как электрохимическая энергетика, мембранные материалы, смарт-полимеры, материалы для электромагнитного экранирования, материалы с низкой свободной энергией поверхности др.;

– синтез бензоксазиновых мономеров с функциональными группами, обеспечивающими совместное отверждение с мономерами других классов (эпоксидных, малеимидных, фталонитрильных, цианат-эфирных и проч.); либо способных к перегруппировкам или образованию поперечных сшивок после раскрытия бензоксазинового цикла;

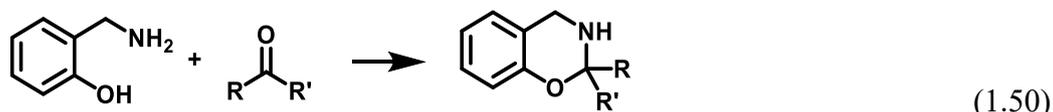
– использование принципов «зеленой химии» и соединений природного происхождения для получения бензоксазинов и полимеров на их основе, биоразлагаемые бензоксазины;

– витримеры на основе бензоксазинов – это реактопласты с термолабильной сеткой, которые образуются и ведут себя как конструкционные полимеры, но при определенных температуре и давлении могут быть повторно переработаны подобно термопласту с последующим восстановлением сетчатой структуры.

Все перечисленные направления представлены не только научной периодикой, но и патентной литературой. Так, бензоксазины и материалы на их основе занимают второе место среди прочих полимеров по числу выдаваемых патентов в последние 5 лет.

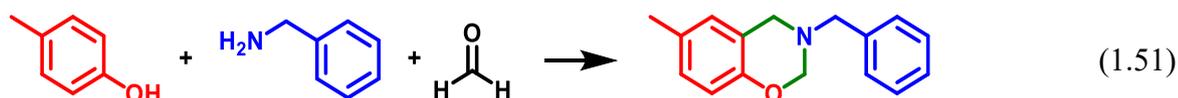
### 1.2.2 Синтез бензоксазиновых мономеров

Первым упоминанием 1,3-бензоксазинов считается работа Холли и Коупа 1944 года [321], в которой описана реакция альдегидов с *o*-гидроксибензиламином и *o*-аминобензиловым спиртом (1.50).



R, R' : H, Me, *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-Hex, Ph

В 1949 году Берк [313] предложил методику одностадийного синтеза бензоксазина в одном реакционном сосуде, смешением трех основных компонентов: фенола, амина и формальдегида в молярном соотношении 1:1:2, согласно схеме (1.51) [315, 316].



Образование бензоксазинового цикла представляет собой аминоалкилирование углерода с кислым протоном, то есть является вариантом конденсации Манниха [322] в исполнении, наиболее близком к аминоалкилированию фенолов по Бетти [323]. Впоследствии реакцию проводили и с другими аминами и фенолами, и в настоящее время накоплено огромное количество работ по одностадийному синтезу моно- и дифункциональных бензоксазинов [317, 324–329]. Этот метод и в настоящее время широко применяется не только в лаборатории, но и в промышленном производстве бензоксазинов из-за его простоты и широких возможностей варьирования природы исходных компонентов. Использование функциональных фенолов и/или аминов в качестве исходных реагентов позволяет получить бензоксазины, содержащие алкенил-, галоген [324, 325], нитро- [325], альдегидные [325, 326], циано- [327], карбоксильные [328], малеимидные [329] и другие функциональные группы. Могут быть использованы как алифатические, так и ароматические амины. Одностадийный метод получения

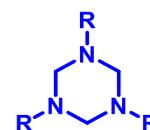
дибензоксазиновых мономеров основан на описанных выше реакциях (1.50) и (1.51) и чаще всего заключается в непосредственном взаимодействии амина, фенола и формальдегида (1.52) [315, 316]. При использовании полифункциональных соединений в процессе синтеза возрастает вероятность образования нерастворимых триазинановых соединений [315].

Вместо первичных аминов и формальдегида могут быть использованы и другие реакционноспособные соединения [315, 316]. Так, в 1961 году Берк получил бифункциональный бензоксазин взаимодействием гидрохинона и 1,3,5-гексагидротриазином, предварительно синтезированным реакцией формальдегида с бензиламином [330, 331]. Тот же самый продукт может быть получен с использованием в качестве реагента бис-(алкоксиметил)алкиламина, получаемого реакцией алкиламина, спирта и формальдегида [332]. Такие методы целесообразны в случаях, когда использование первичного амина невозможно, поскольку он вступил бы в реакцию с функциональной группой реакционноспособного фенольного соединения, такого как гидроксibenзальдегид и гидроксibenзойная кислота. Подобные методы расширяют выбор исходных фенолов при использовании одностадийного синтеза, давая возможность наиболее легко синтезировать бензоксазины с различными функциональными группами [315, 316].

Предложены различные препаративные и коммерческие методы синтеза бензоксазинов, в том числе без использования растворителей и с использованием различных источников формальдегида: формалина, газообразного формальдегида [316], триоксана и параформальдегида [317]. Синтез в расплаве обеспечивает высокую скорость реакции за счет непосредственного взаимодействия между реагентами, отсутствие растворителя делает этот метод более экологически выгодным. Предложены нестандартные схемы аппаратного оформления процесса, например проведение синтеза в двухшнековом экструдере. Однако вследствие протекания многих побочных процессов, конкурирующих с основным, при высокой температуре и длительном времени ведения процесса, возможно раскрытие оксазиновых циклов с образованием олигомерных продуктов [333]. При расплавном синтезе выход целевого продукта редко превышает 80-90%.

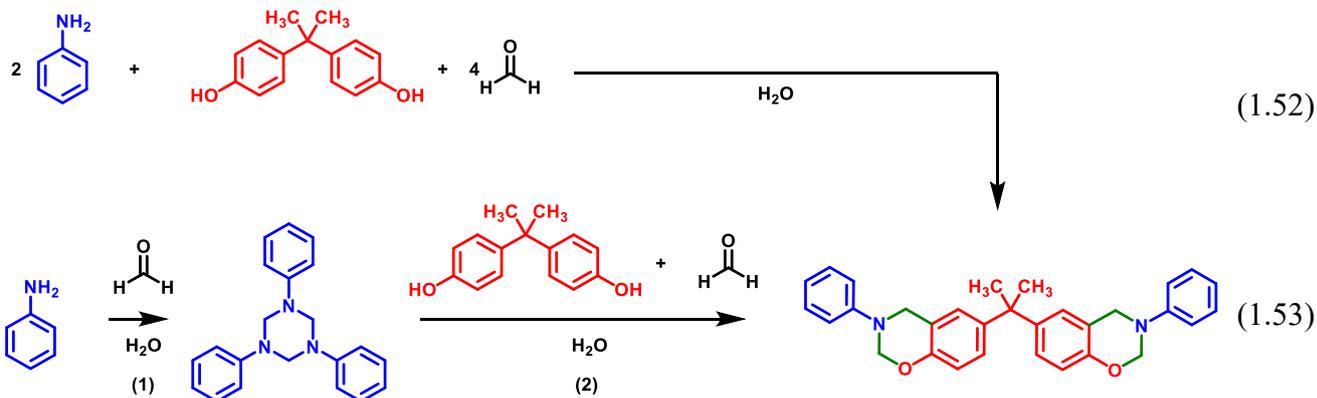
Синтез в растворе обеспечивает получение бензоксазиновых мономеров высокой чистоты. Однако из-за низкой концентрации веществ в растворе, необходимо более длительное время протекания реакции [333]. В качестве растворителей используют неполярные соединения, такие как диоксан, толуол и хлороформ.

Синтез в растворе часто применяют для получения бензоксазинов на основе диаминов [334–337], так как в расплаве они олигомеризуются [314]. Реакцию ведут в течение нескольких часов при температуре кипения растворителя [338]. Образование бензоксазина в общем случае может протекать через образование промежуточного соединения – триазинана 1-ХIII [331], который

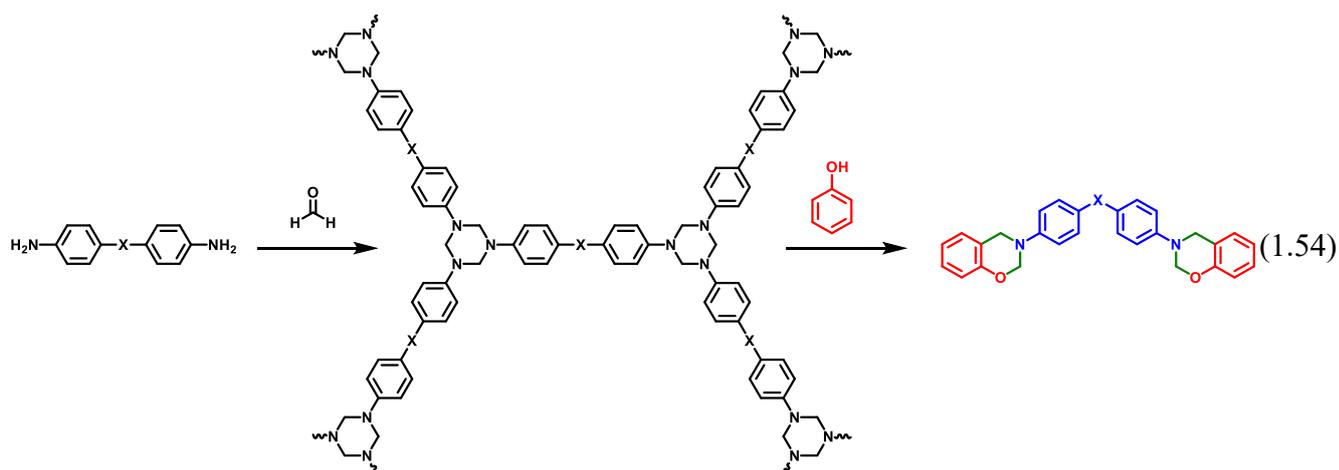


1-ХIII

затем реагирует с фенолом с образованием бензоксазина. Иногда стадии образования триазинового и бензоксазинового циклов намеренно разделяют, сводя синтез к двух отдельным стадиям согласно схеме (1.53). На первом этапе из ароматического амина и формальдегида получают триазиновый цикл [314], причем реакцию проводят как в расплаве [331], так и в среде толуола [325]. Затем осуществляют его конденсацию с формальдегидом и фенолом [325, 331].



Формирование триазиновой сетки зависит от корреляции между скоростями реакций образования **1** и диссоциации **2** триазиана. Высокая температура способствует диссоциации триазиана. При синтезе дибензоксазинов на основе дифенолов (типа А) образование промежуточного триазиана не препятствует протеканию реакции. Однако при синтезе дибензоксазинов на основе диаминов (типа В) из-за наличия в структуре двух аминогрупп, возможно образование и выпадение в осадок нерастворимых сетчатых полимеров (1.54).



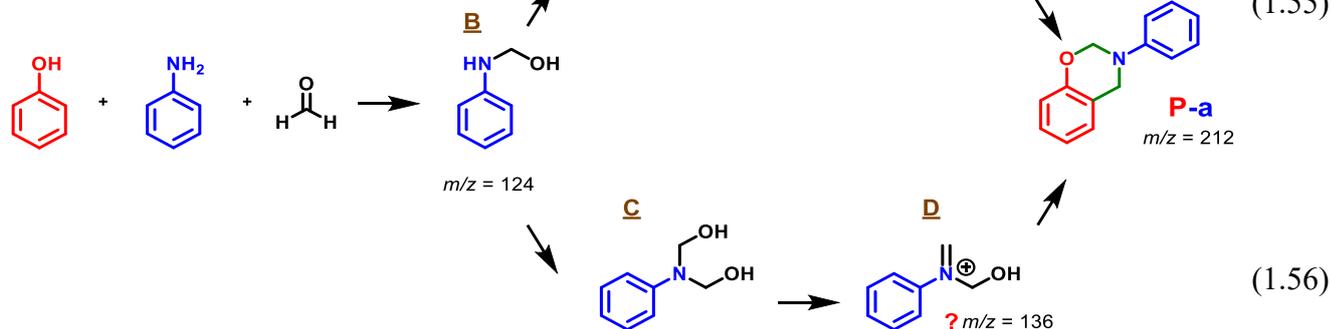
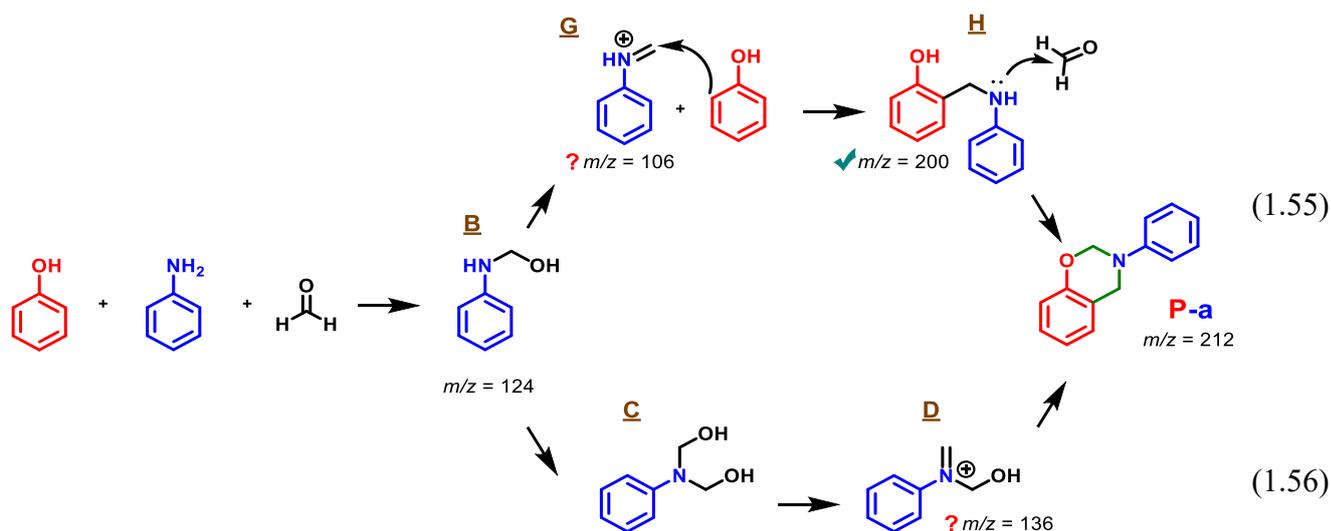
Для получения бензоксазинов типа В с высоким выходом необходимо, чтобы скорость диссоциации триазиана была выше скорости реакции его образования [339]. Найдено, что проведение реакции в смеси неполярного и полярного растворителей, например, толуол-этанол приводит к образованию гомогенного раствора [336, 339, 340], что может указывать на образование триазиновых цепей с меньшей молекулярной массой [314]. Предполагается, что полярные растворители сольватируют метилольные группы, тем самым снижая скорость

образования триазинановой цепи [339]. Для малоактивных ароматических диаминов, например, 4,4-диаминодифенилсульфона, и при высоких температурах образование политриазинана не выражено [337].

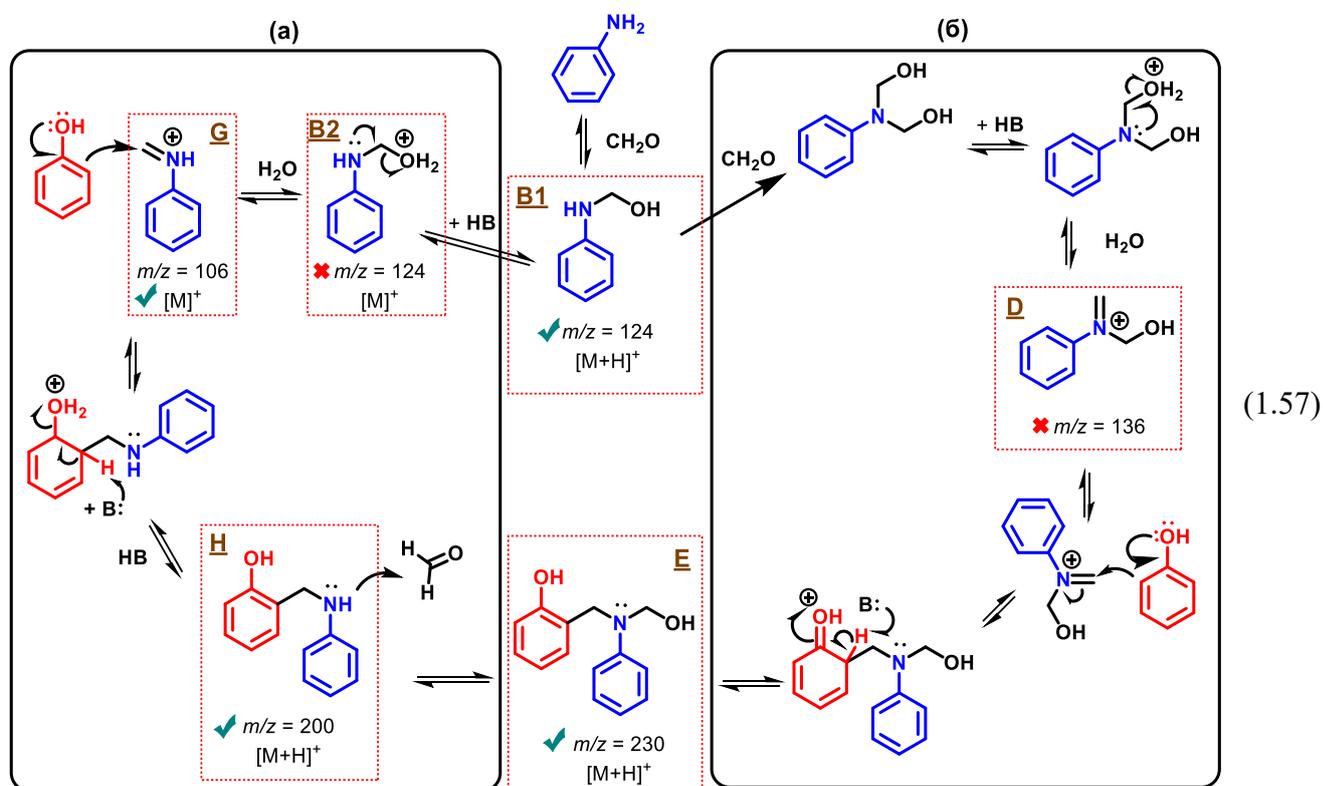
### 1.2.2.2 Механизм и побочные процессы при образовании бензоксазинов

Несмотря на большое число работ по синтезу мономерных бензоксазинов, лишь малая их часть посвящена изучению механизма образования бензоксазиновых мономеров и идентификации возможных побочных продуктов [314]. Помимо того, что побочные продукты являются свидетелями промежуточных стадий реакции, они влияют на стадии сшивки и обрыва цепи на этапе полимеризации даже в следовых количествах, что делает их выявление значимым для прогнозирования свойств будущего полимера [314].

На схеме (1.55) показаны два вероятных механизма получения бензоксазина на основе гипотезы о формировании промежуточного иона иминия [315], основанных на наблюдениях Бёрка [313]. Первый вариант включает образование N-гидроксиметиламина В при присоединении формальдегида к анилину с последующим его превращением в ион иминия G, который дает промежуточное соединение Н при реакции с фенолом. Образование промежуточного соединения Н подтверждено его получением *ex situ* [315] и обнаружено в реакционной смеси методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [341]. Второе предположение Ишиды о механизме образования бензоксазина, основанное также на работе Бёрка, описывает образование N,N-дигидроксиметиламина С в результате реакции амина В с другой молекулой формальдегида, в следствие которой образуется иминий-ион D (схема (1.56)) [315, 342]. Указанные гипотезы о механизме с образованием иона иминия, несмотря на трудности с идентификацией промежуточных продуктов в реакционных средах [343–345], подтверждаются различными экспериментальными [346–351] и теоретическими [352–356] изысканиями на примере аналогичных промежуточных частиц, встречающихся в реакциях других классов соединений, и в настоящий момент являются теоретической основой, используемой для объяснения многих механизмов и закономерностей катализа [357–359]. Однако кроме косвенных и теоретических данных [343, 360, 361], экспериментальных подтверждений образования интермедиатов, особенно D и G, до недавнего времени представлено не было [314].

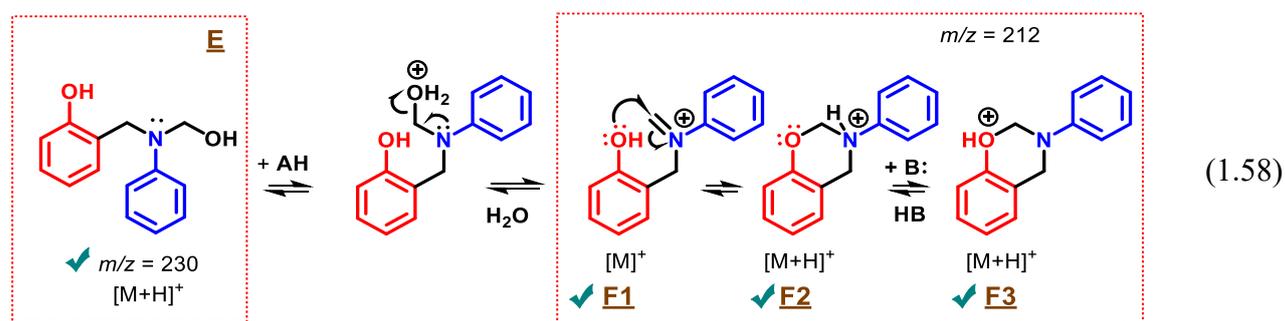


Лишь в 2019 году для установления наиболее соответствующего действительности из двух ранее предложенных Бёрком и Ишидой механизмов в работе [362] применили комбинацию масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением в положительном режиме (ESI(+)-MS) и инфракрасной спектроскопии многофотонной диссоциации (IRMPD), что позволило однозначно определить механизм и непосредственно зафиксировать иминиевые промежуточные соединения. Результаты представлены на схеме (1.57) и далее на схемах (1.58)-(1.60), где ионы, зафиксированные ESI(+)-MS обведены красным пунктиром, а символами ✓, ✗ обозначены соединения, обнаруженные и не выявленные методом IRMPD соответственно [314].

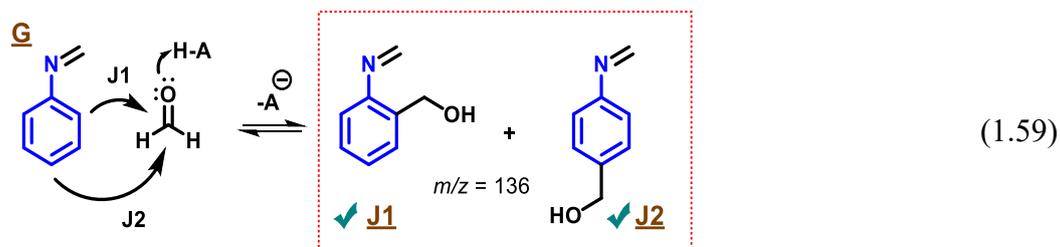


Результаты IRMPD-спектроскопии подтверждают, что механизм реакции в кислых условиях преимущественно протекает по первому варианту, предложенному Бёрком (схема (1.57)-а), через образование иминий-иона G с последующей реакцией с фенолом, а не последовательной реакцией анилина и интермедиата В1 с молекулами формальдегида (схема (1.57)-б).

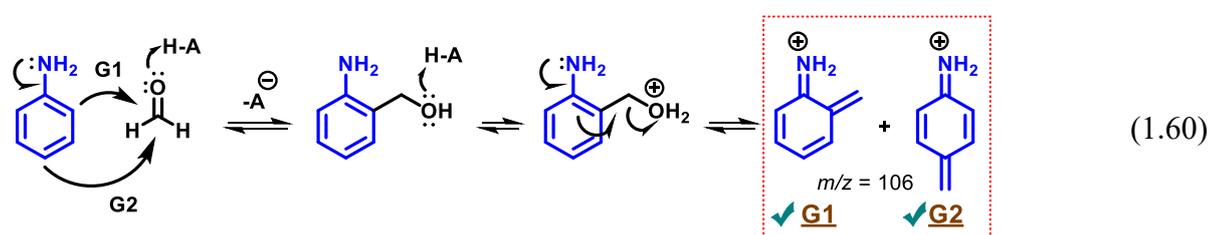
Механизм по Бёрку (схема (1.57)-а) начинается с образования иминного промежуточного соединения G путем дегидратации промежуточного соединения В1. Из-за высокой реакционной способности иминиевого интермедиата G нуклеофильное орто-присоединение фенола может привести к получению интермедиата H ( $m/z$  200), который наблюдался ранее [341, 363]. Промежуточный продукт H может образовываться как в виде *para*-, так и *ortho*-изомеров, однако *para*-изомер не может образовывать циклический бензоксазин Р-а из-за геометрических ограничений [341, 363]. Аминофенольный промежуточный продукт H затем атакует другую молекулу формальдегида, образуя промежуточный продукт E ( $m/z$  230), что приводит к образованию продуктов в частичном соответствии со вторым вариантом механизма по Ишиде (схема (1.57)-б) [314]. Заключительные этапы реакции включают (1.58) образование промежуточного продукта E ( $m/z$  230) и протонированного бензоксазина, проявляющегося в виде трех изомерных ионов F1, F2 и F3 ( $m/z$  212) [314].



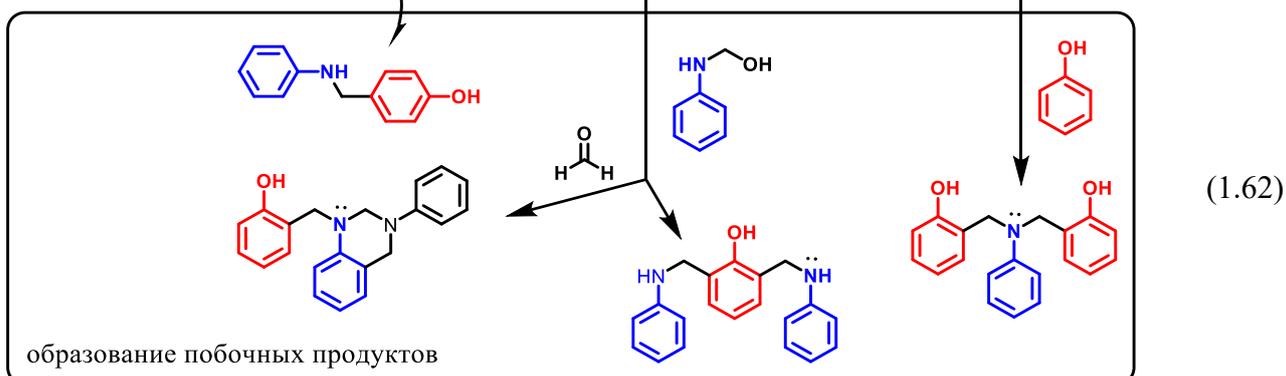
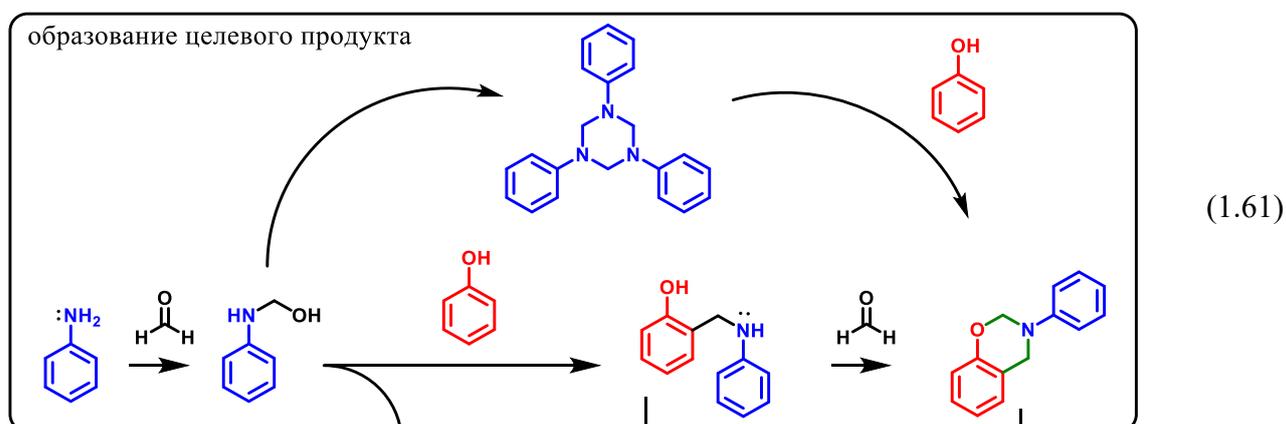
IRMPD-спектроскопия иона с  $m/z$  136 однозначно показала образование побочных продуктов J1 и J2 реакцией (1.59) иминия G с формальдегидом, что служит косвенным свидетельством в пользу справедливости механизма по Бёрку (схема (1.57)-а). Кроме того, найдено, что в условиях масс-спектрометрии наблюдается диссоциация существующего исключительно в виде промежуточного продукта для механизма (1.57)-а промежуточного соединения H, на ион с  $m/z$  106, соответствующий иминию G. Последний так же обнаруживается в газовой фазе с помощью спектроскопии IRMPD, и можно предположить присутствие этого соединения и в растворе, особенно с учетом выявленного присутствия побочных продуктов J1/J2 [314].



Также в реакционной среде были идентифицированы с использованием IRMPD-спектроскопии другие важные побочные продукты G1 и G2, представляющие собой начальную стадию реакции конденсации (1.60) в результате нуклеофильной атаки как из *орто*-, так и из *пара*-положений анилинового кольца соответственно, что согласуется с предыдущими исследованиями [361, 364].



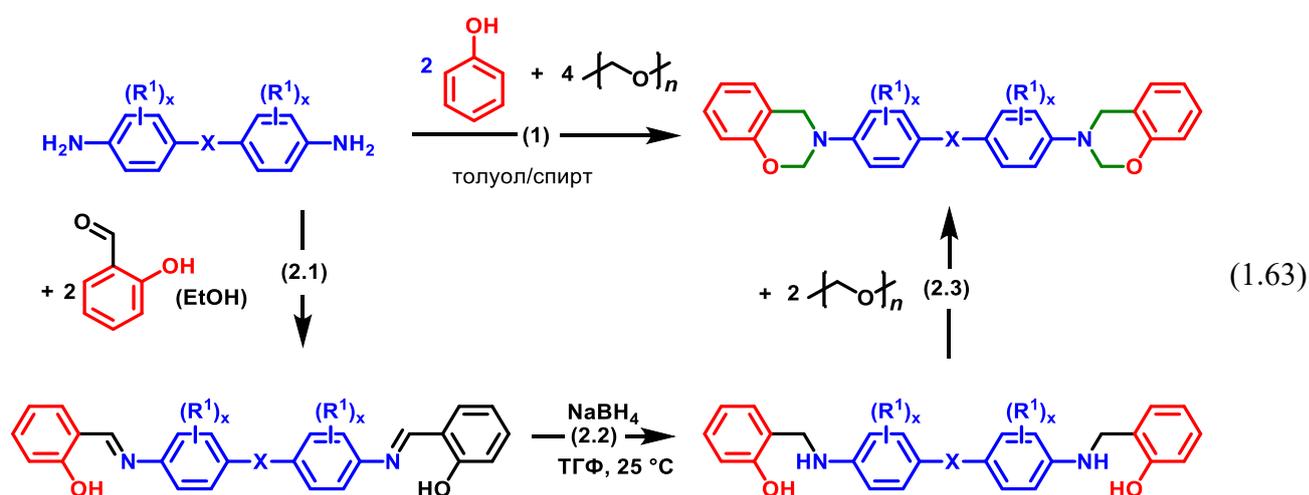
На основании рассмотренных закономерностей, а также с учетом ранних работ по изучению кинетики образования Р-а и побочных продуктов методом ВЭЖХ [341, 363], все процессы, протекающие при синтезе бензоксазиновых мономеров, можно обобщить схемами (1.61) и (1.62) [314]. Содержание побочных продуктов без очистки обычно составляет до 5-10%.



### 1.2.2.3 Трехстадийный метод синтеза бензоксазинов через основание Шиффа

Использование одностадийной методики часто дает неудовлетворительные результаты из-за особенностей реакционной способности исходных полифункциональных аминов [316]. Решением этой проблемы является переход к трехстадийной методике, с помощью такого подхода был синтезирован ряд бензоксазиновых мономеров на основе ароматических диаминов [365–370] в соответствии с общей схемой (1.63), которая дает возможность получения чистых мономеров в виде монокристаллов [314].

Первая стадия включает образование основания Шиффа в результате реакции между амином и параформом (схема (1.63), реакция 2.1). В качестве растворителя чаще всего используются полярные протонные растворители, например, этанол или изопропанол или полярные апротонные растворители, такие как ДМСО, ДМФА, диметилацетамид и др. [371]. Основание Шиффа обычно образуется с высоким выходом (>90-95%) [314], за исключением слабонуклеофильных аминов, например 4,4'-диаминодифенилсульфона [365] (выход 33%).



Вторую стадию – восстановление основания Шиффа обычно проводят боргидридом натрия при комнатной температуре (схема (1.63), реакция 2.2) [336]. В качестве растворителя чаще всего используют этанол, реже ТГФ [366]. Заключительный этап синтеза включает в себя взаимодействие восстановленного основания Шиффа с параформом/формалином в хлороформе, диоксане или толуоле [369] при температуре кипения растворителя (схема (1.63), реакция 2.3).

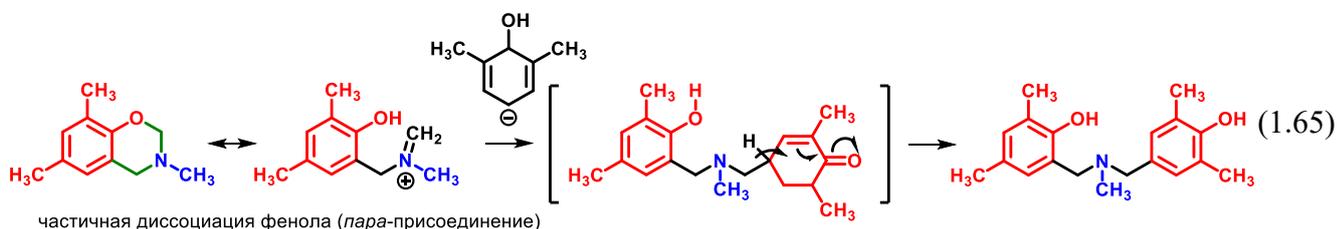
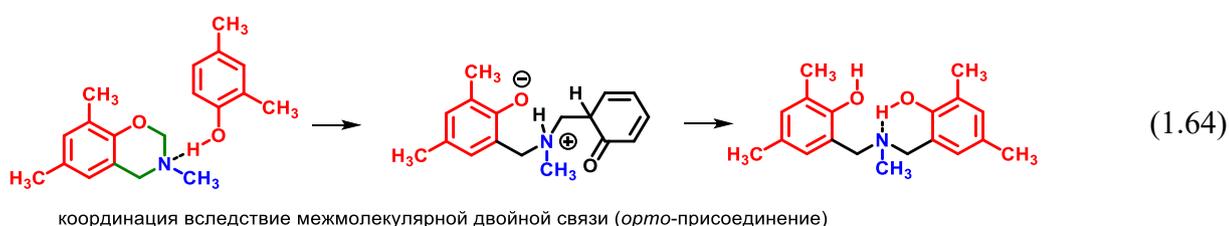
Трехстадийный синтез представляет интерес лишь в качестве лабораторного. Альтернативным является описанный выше одностадийный синтез в смеси полярного и неполярного растворителя (схема (1.63), реакция 1).

### 1.2.3 Полимеризация бензоксазиновых мономеров

#### 1.2.3.1 Закономерности, механизм образования и структура полибензоксазинов

Ключевой особенностью 1,3-бензоксазинов как класса соединений является их способность к термической полимеризации по катионному механизму с раскрытием оксазинового кольца в диапазоне температур 160 – 220 °С. В зависимости от функциональности бензоксазинов в процессе полимеризации могут образовываться как разветвленные, так и линейные полибензоксазины. Так, полимеризация монобензоксазинов приводит к линейным (при подавлении вызывающих поперечную сшивку побочных процессов [316]) или слаборазветвленным структурам. Образование внутримолекулярной водородной связи, а также конкуренция [314] между реакцией раскрытия оксазинового кольца и реакцией роста цепи исключают (в отсутствие катализаторов) возможность образования высокомолекулярных линейных структур [372, 373].

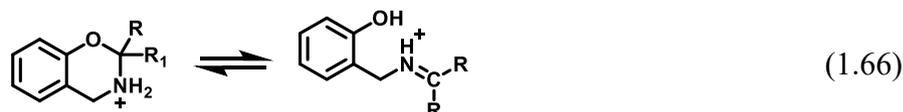
Реакционную способность 1,3-бензоксазинов начал изучать еще Бёрк в 1949 году, сообщив о возможности раскрытия оксазинового кольца 1,3-дигидробензоксазина при реакции с фенолом, с последующим преимущественным аминоалкилированием по свободному о-положению фенола [313, 374]. Затем Рисс [375] получил аналогичные результаты в 1985 г и предположил, что присоединение в *орто*-положение происходит в вследствие межмолекулярной координации с возникновением межмолекулярной двойной связи по схеме (1.64), а в *пара*-положение – через предварительную диссоциацию фенола (1.65) [314].



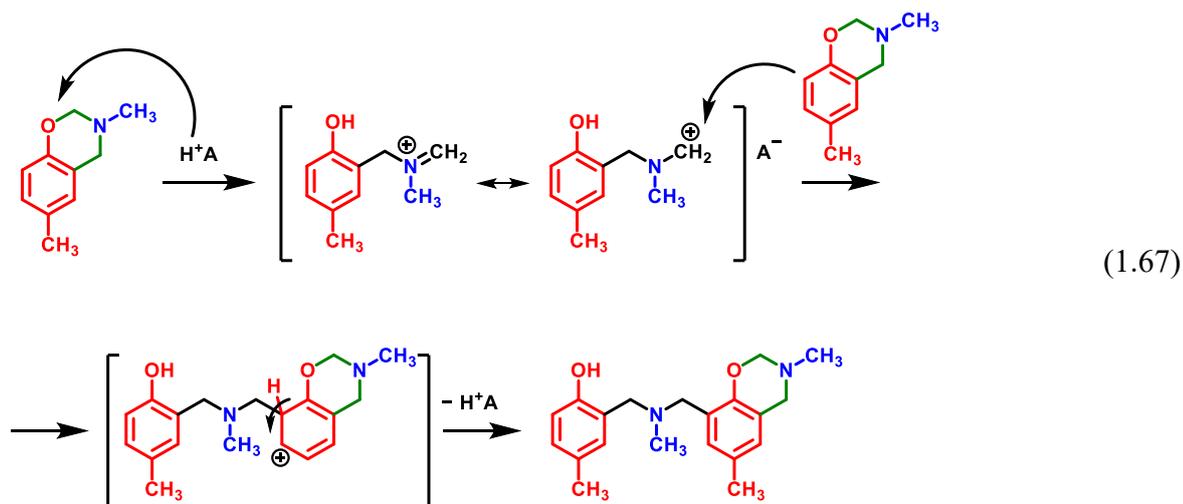
Ишида описал [376] аналогичные реакции конденсации между фенолом и бензоксазиновым мономером. Рисс с коллегами также получили олигомеры и полимеры на основе различных монобензоксазинов при термическом иницировании, а также в присутствии 2,4-дитретбутилфенола [375], и предложили две альтернативных схемы иницирования полимеризации, первая основывалась на упомянутой реакции конденсации фенола и бензоксазина, а вторая предполагала протонирование молекулы бензоксазина вследствие

диссоциации инициатора, с последующим раскрытием бензоксазинового цикла и образованием активного центра.

Второй вариант косвенно подтверждался наблюдениями МакДонаха и Смита, которые в 1968 году предположили, что для протонированной формы бензоксазинов характерна [377, 378] кольчато-цепная таутомерия за счет миграции протона от атома кислорода к атому азота с образованием иминиевых ионов по схеме (1.66) [314].

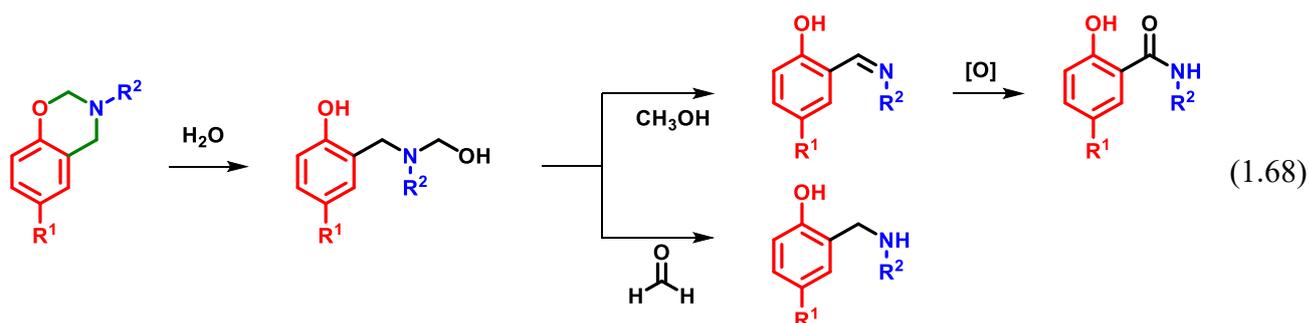


Позднее Ишида [379], изучая полимеризацию монобензоксазинов на основе *m*-крезола и метиламина в присутствии слабых и сильных карбоновых кислот, предложил механизм (1.67), протекающий по катионному механизму и предполагающий на стадии инициирования протонирование атома кислорода оксазинового кольца и образование иминиевого катионного активного центра с последующим электрофильным ароматическим замещением в орто-положение другой молекулы бензоксазина на стадии роста цепи [315, 316]. Ишида постулировал, что стадия инициирования сводится к раскрытию бензоксазинового цикла с формированием катионного иминиевого активного центра, указав при этом, что скорость раскрытия бензоксазинового цикла напрямую не определяется скоростью полимеризации, а определяется реакционной способностью иминий-иона, зависящей от природы катализатора и диэлектрической проницаемости среды [379]. Аналогичные закономерности выявлены для дибензоксазинов на основе дифенолов [380].

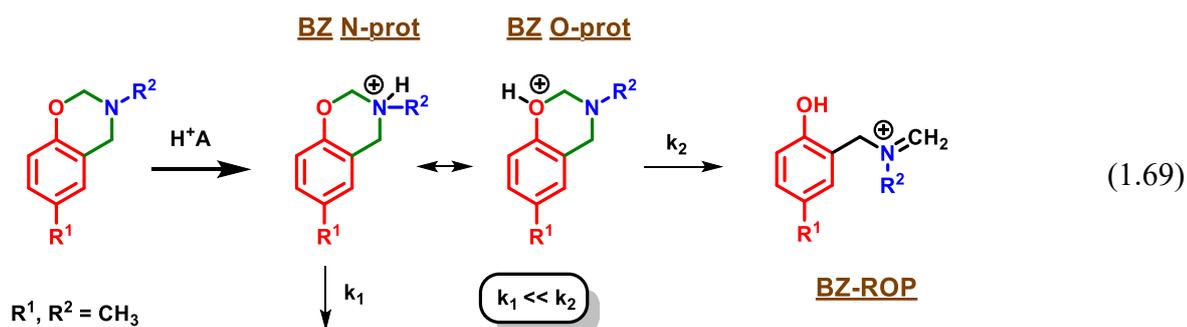


На примере множества работ показано [314], что мономеры технической чистоты успешно полимеризуются и без добавления инициаторов (катализаторов) [315, 317]. На этом основании считалось, что роль инициатора выполняют примеси (в первую очередь фенольные, включая побочные продукты реакции конденсации, остатки непрореагировавшего фенола) образующиеся

(см. раздел 1.2.2) при синтезе мономера в качестве побочных продуктов, или под действием вводимых катализаторов нуклеофильного или кислотного типа [315, 316]. Источником протонов могут служить также образующиеся при полимеризации свободные фенольные группы. Вероятно, по этой причине полимеризация бензоксазинов в отсутствие дополнительно вводимых инициаторов носит автокаталитический характер [379, 381, 382]. Свободные фенольные группы могут также образовываться в результате раскрытия оксазинового кольца под действием воды с последующей деструкцией или окислением [376]. Одновременно данные реакции могут приводить к прекращению роста цепи [376].



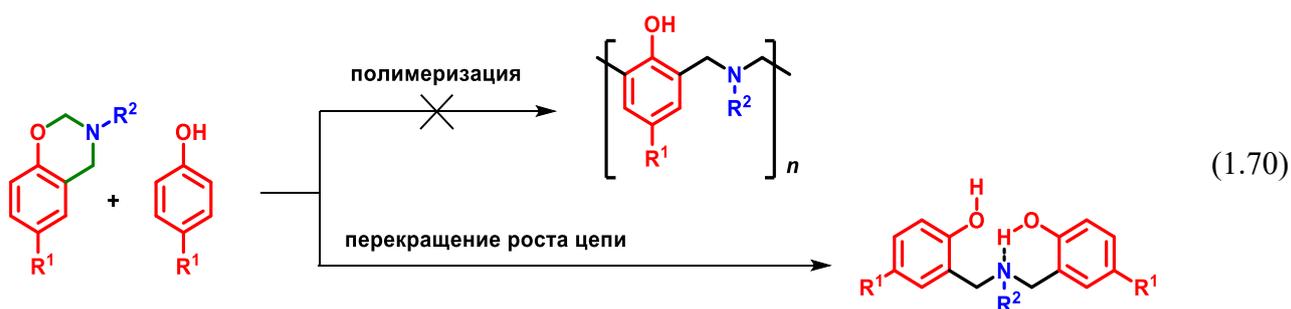
Продолжая изучать стадию иницирования, Ишида показал [376], что раскрытие (1.69) бензоксазинового цикла возможно не только через протонирование атома кислорода, но и азота, однако продукт О-протонирования BZ O-prot является значительно более активным в дальнейших реакциях и вносящим основной вклад в полимеризацию, что в целом подтверждает предложенную ранее схему. Позднее было показано [383] существование в растворе всех трех промежуточных соединений.



Еще Рисс предположил [375], что иницирование фенолами и слабыми кислотами обусловлено не присоединением фенола, а диссоциацией инициатора и последующим протонированием бензоксазина и образованием активного центра. В дальнейшем также было показано, что вне зависимости от количества фенола (от нескольких процентов до эквивалентного с мономером), особенно при умеренных температурах порядка 65°C, вместо полимеризации происходит присоединение молекулы фенола к молекуле бензоксазина с образованием стабильного «димера», не участвующего в дальнейшей полимеризации, по всей

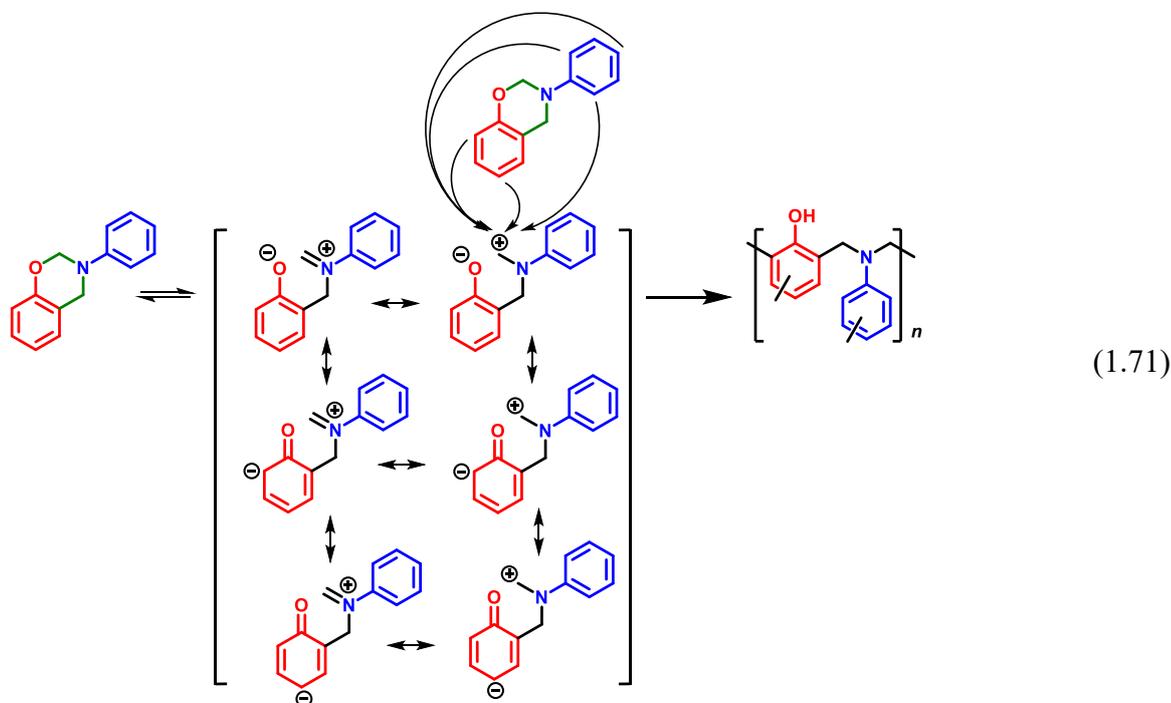
видимости из-за сильной внутримолекулярной водородной связи, препятствующей образованию реакционноспособного активного центра. Отсюда можно предположить, что хотя фенольные соединения и участвуют в иницировании выступая источником протонов, они же могут приводить к прекращению роста цепи [314].

На примере бензоксазина на основе *n*-крезола и циклогексиламина показано [373], что в растворе при температурах от 25 до 160°C вместо полимеризации указанный бензоксазин реагирует с *n*-крезолом, причем образующийся «димер» является единственным продуктом при соотношении бензоксазина и *n*-крезола 1:1. Если же *n*-крезол берется по отношению к бензоксазину в небольшом количестве, то *n*-крезол весь переходит в «димер», который не участвует в дальнейшей полимеризации (схема (1.70)). Авторы объясняют это явление сильной внутримолекулярной водородной связью в «димере», препятствующей образованию реакционноспособного активного центра и росту цепи. По этой же причине, видимо, наблюдается затухание роста цепи при полимеризации монобензоксазинов в отсутствие сильных катализаторов образуются или полимеры с небольшой молекулярной массой до 5000, или олигомеры с числом звеньев от 4 до 8 [315, 316, 384].

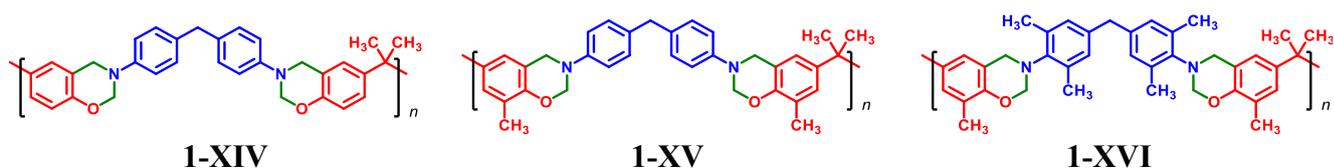


Позднее Ишида, Фроимович с сотр. на примере монобензоксазина на основе фенола и анилина показали, что бензоксазиновые мономеры способны полимеризоваться и без использования вспомогательных веществ. В случае высокочистых (выделенных в форме монокристаллов) мономеров наблюдается термическое раскрытие цикла с последующей автокаталитической полимеризацией по схеме (1.71) [316, 385]. Однако раскрытие оксазинового цикла и полимеризация высокочистых бензоксазиновых мономеров протекает при более высокой температуре (272 °C), чем у мономеров технической чистоты (266 °C) [314]. При добавлении к первым *n*-метоксифенола позволяет вновь несколько снизить температуру полимеризации до 266 °C. Разнообразие резонансных структур, показанных на схеме (1.71) обеспечивает стабильность промежуточных ионных частиц и указывает на наличие нескольких возможных реакционных центров. И хотя структура полимеров не была детально охарактеризована, авторы постулировали возможность образования полимера с нерегулярной структурой и возможным поперечным сшивкам [385]. Последнее частично подтвердилось и в настоящей диссертации [338]. Это

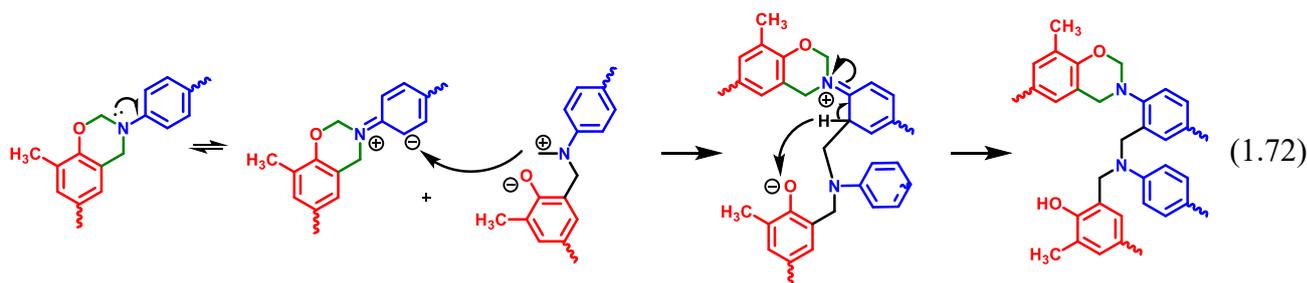
согласуется с зафиксированными Риссом [375], Ишидой [376], Ягци [386] и другими авторами [373, 374] как *орто*-, так и *пара*-продуктами присоединения к фенолам различных модельных бензоксазиновых соединений. Тем не менее, во всех исследованиях также показано [313, 320, 374, 383, 385], что при наличии двух свободных *орто*- и *пара*-положений в молекуле бензоксазина, присоединение всегда идет преимущественно в *орто*-положение [314].



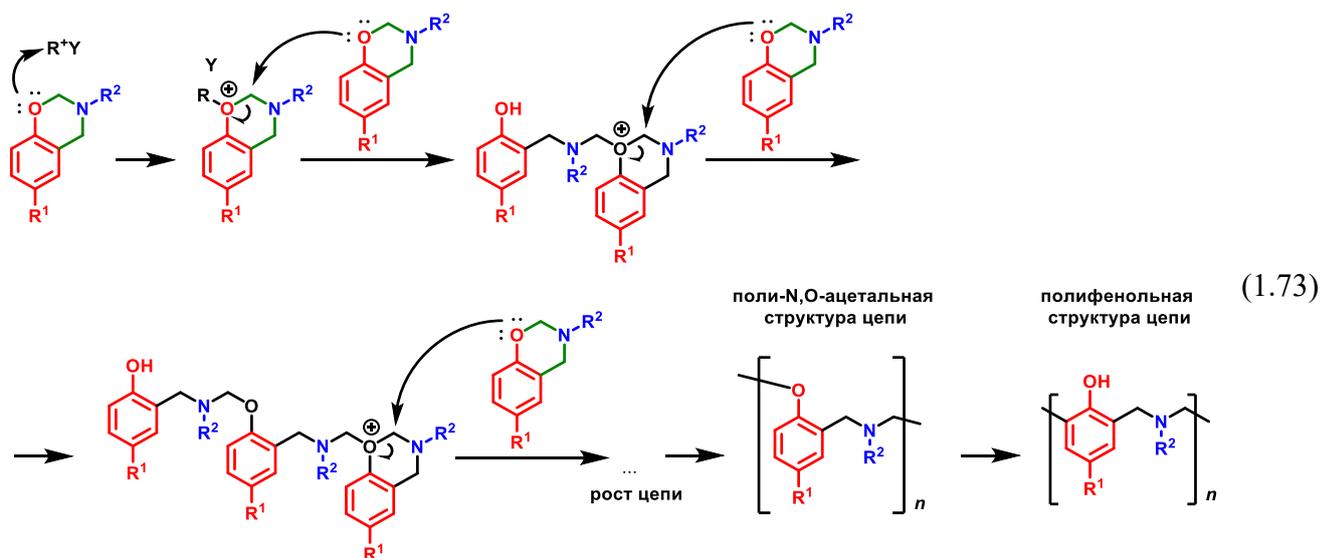
Как следует из схемы (1.71), полимеризация бензоксазиновых мономеров может идти и по аминному фрагменту [314]. Действительно, для линейных олигомеров 1-XIV – 1-XVI с бензоксазиновыми циклами в основной цепи:



показана [387] способность их отверждения, кроме того, в случае некоторых аминов (1-XVI), полимеризация идет и в отсутствие реакционноспособных *орто*- и *пара*- сайтов в фенольном остатке. Предположено, что полимеризация таких бензоксазинов происходит по схеме (1.72) через электронно-обогащенное *орто*-положение аминного фрагмента [315, 316].



Полимеризация бензоксазинов при относительно небольших температурах (<160 °С) протекает также по катионному механизму, однако характер инициирования и роста цепи меняется как показано на схеме (1.73) [388–391], а структура образующейся цепи меняется на полифенокси- (N-О-ацетальную), причем в присутствии некоторых катализаторов (в первую очередь сильных кислот Льюиса, таких как  $PCl_5$ ) становится возможным получать не олигомеры, а полимеры [389] с молекулярной массой свыше 50 000.



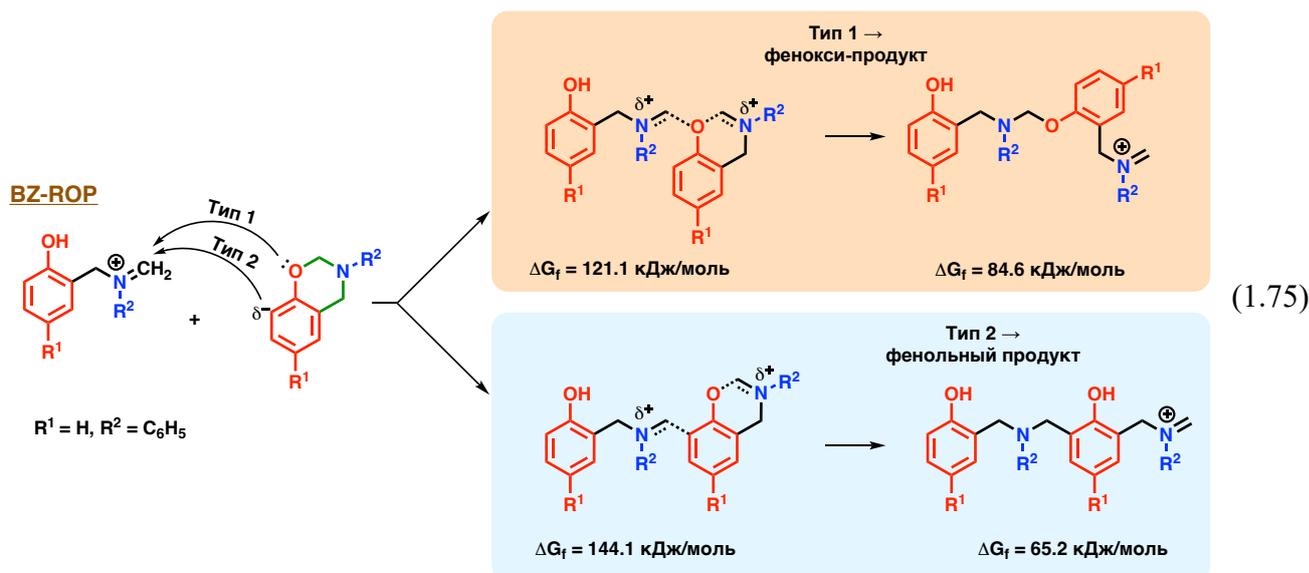
Поли-N-О-ацетальная форма и в отсутствие кислоты Льюиса может формироваться на начальных стадиях реакции [314, 392]. N-О-ацетальная структура цепи является неустойчивой и при продолжении нагревания перегруппировывается в поли-фенольную по схеме (1.74) [390]. Такое протекание роста цепи было подтверждено расчетами на основе теории функционала плотности в работах [393–395].



Процесс внутримолекулярной перегруппировки может сопровождаться понижением молекулярной массы. При введении кислот или оснований он ускоряется [390].

Подавляющее большинство описанных выше работ, посвященных исследованиям механизма инициирования и полимеризации, базируются на ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , а также ИК-Фурье спектроскопии [314] и сами авторы отмечают, что идентификация структурных изомеров и их отличие от побочных продуктов является сложной задачей [392], не говоря о идентификации гипотетического иминного активного центра и других полупродуктов. В недавней же работе [383] с использованием комбинации высокоточных методов масс-спектрометрии и

инфракрасной многофотонной диссоциации ESI(+)-MS-IRMPD и ESI(+)-MS-IMS исследовали начальную стадию полимеризации мономера Р-а в присутствии 0.1% муравьиной кислоты и, во-первых, подтвердили, что продуктом раскрытия бензоксазинового цикла вследствие протонирования по схеме (1.69) действительно является ранее предположенный иминий-ион BZ-ROP, образующийся из протонированных форм бензоксазина BZ-N-prot и BZ-H-prot. Во-вторых, было установлено, что основными продуктами акта присоединения мономера являются фенокси- и фенольные формы димеров (см. схему (1.75)).



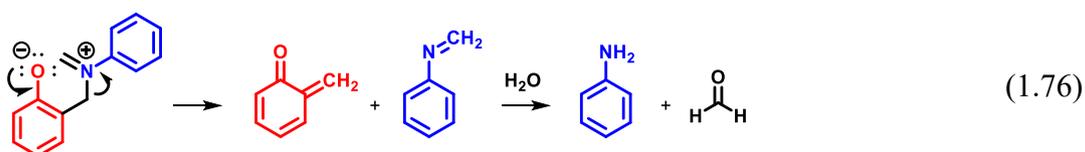
В-третьих, энергетические расчеты показали, что переходное состояние в фенольную форму менее энергетически выгодно ( $\Delta G_f$  144.1 и 121.1 кДж/моль соответственно), а фенольная форма цепи, напротив, более выгодная в сравнении с N,O-ацетальной ( $\Delta G_f$  65.2 и 84.6 кДж/моль соответственно). Это также соответствует экспериментальным наблюдениям ранних работ, в которых предполагалось первоначальное образование фенокси-структур и их последующая перегруппировка в полифенол [314].

Таким образом, основной реакцией образования полибензоксазинов является катионная полимеризация, инициируемая протоном, кислотами Льюиса и другими соединениям [314]. Вместе с тем, принимая во внимание упомянутую способность [375] бензоксазинов присоединять молекулу фенола (схемы (1.64) и (1.65)) и последующего прекращение роста цепи при катионной полимеризации (схема (1.70)), а также тот факт, что свободный фрагмент цепи полибензоксазина, по сути, представляет собой полифенол с возможными вакантными реакционными центрами для электрофильного присоединения, можно сделать вывод, что любой процесс отверждения бензоксазинов является комбинацией полимеризационных и конденсационных процессов.

### 1.2.3.2 Побочные процессы при полимеризации бензоксазинов

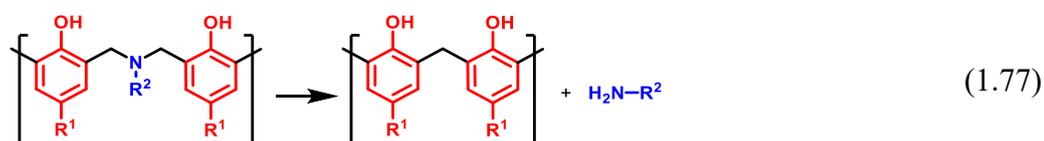
Перегруппировка цепи из N-О-ацетальной в фенольную структуру, рассмотренная выше и показанная на схемах (1.73)- (1.91), сопровождается понижением молекулярной массы [390]. При введении кислот или оснований перегруппировка ускоряется [390].

Другой важный побочный процесс, проявляющийся [396–398] при термической полимеризации – разложение активного иминий-иона с образованием хинон-метида и имина с последующим гидролизом последнего на анилин и формальдегид. Гидролиз возможен в случае, если в исходном мономере (или связующем на его основе), а также в воздухе (при отверждении в воздушной среде) всегда содержится сорбированная вода, достаточная для протекания данной реакции. На практике это является существенной проблемой, так как это приводит к возможной пористости полимера. Даже при отсутствии влаги, образующийся имин является нежелательным побочным продуктом, поскольку он является летучим сам по себе и по всей видимости не вступает в дальнейшие реакции.



Полученный хинон-метид же является высокоактивной частицей [399, 400], которая может присоединяться к фенолам и различным участкам цепи фенольных олигомеров. Аналогично, если хинонметидный фрагмент образуется на конце растущей макромолекулы, то это будет способствовать образованию новых поперечных сшивок и появлению в структуре полимера метиленовых мостиков.

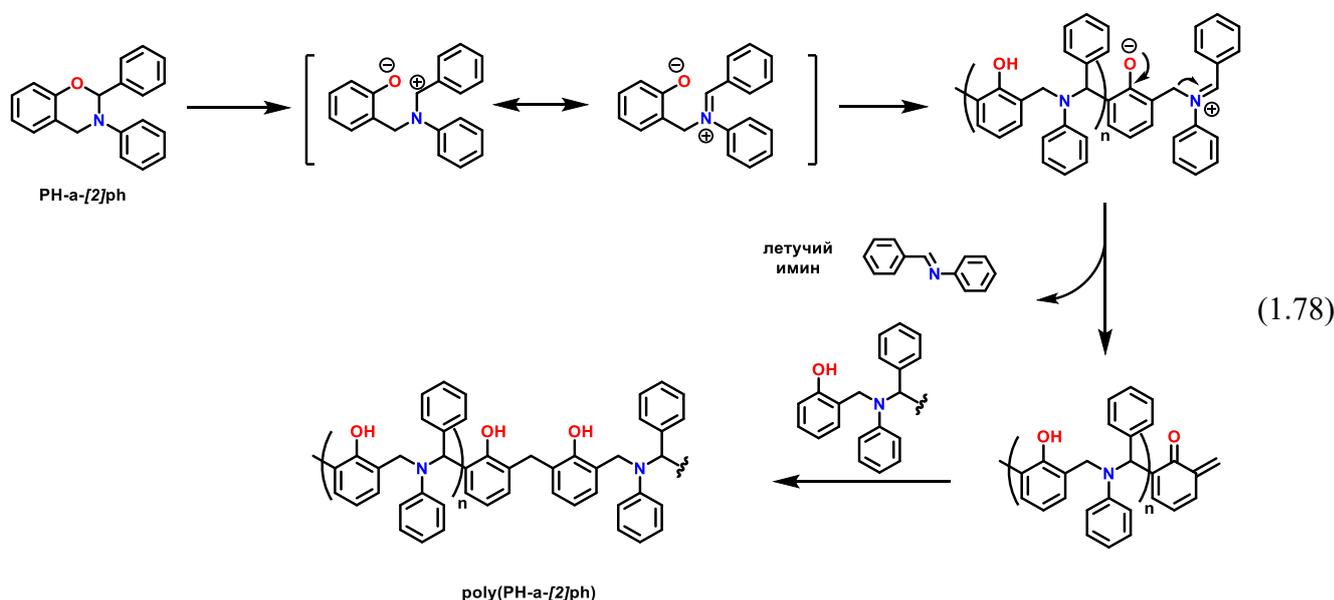
Если же деструкции (1.77) подвергается не иминная иницирующая частица или иминный активный центр растущей цепи, а промежуточный участок цепи, то побочным продуктом, предположительно, является свободный амин [376, 396–398].



Аналогичная комбинация указанных процессов характерна и для процессов отверждения дибензоксазинов типов А и Б [401]. Также, следует отметить, что полимеризация низкомолекулярных монобензоксазинов осложнена их испарением в процессе полимеризации [314–316]. В результате комбинации точных аналитических методов анализа реакционной среды и отходящих газов спектральными и хроматографическими методами [401–403], оптического наблюдения за пропитываемым и отверждающимся образцом ламината [402–404], а также

динамического механического анализа получаемых материалов установлено, что основными причинами потери массы при отверждении являются удаление остаточного растворителя, сорбированной влаги и процессы высвобождения амина (имина) (1.76) и (1.77) [320, 376, 401]. При этом количественная взаимосвязь между потерей массы и природой, вызывающих ее процессов точно до сих пор не установлена. Образование пор проявляется в значительно меньшей степени в композициях, содержащих эпоксины, что предположительно объясняется присоединением амина к оксирану.

Аналогично при полимеризации 2-фенилзамещенных 1,3-бензоксазинов возможно высвобождение побочного летучего N-бензилиденанилина (схема (1.78)), что ограничивает применение таких мономеров, по крайней мере в чистом виде.

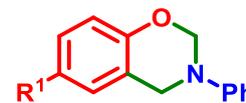


### 1.2.3.3 Влияние заместителей на полимеризацию бензоксазинов

В работах [325, 381, 394, 405] изучали влияние электроноакцепторных заместителей в *пара*-положении фенольного и аминного фрагментов на полимеризационную способность бензоксазиновых мономеров [314]. Для этого был синтезирован ряд бензоксазиновых мономеров и рассчитана энергия активации раскрытия оксазинового цикла методами Киссенджера и Озавы. На основании полученных данных заметна корреляция между природой заместителя, температурой полимеризации и значением энергии активации каждого мономера (Таблица 1.2). На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что монобензоксазины с электроноакцепторными заместителями в фенольном фрагменте имеют более низкую энергию активации, а следовательно, и температуру полимеризации, за счет резонансной стабилизации структуры с открытым оксазиновым циклом, нежели монобензоксазины с электронодонорными заместителями [394]. Однако, наличие электроноакцепторной группы в *пара*-положении аминного фрагмента, напротив, приводит к росту температуры начала полимеризации [314].

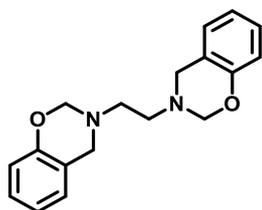
Такая зависимость связана с их дезактивирующим влиянием на иминий-ион, затрудняя акт роста цепи [325].

Таблица 1.2 – Температуры и энергии активации полимеризации монобензоксазинов на основе анилина и *para*-замещенных фенолов [314]

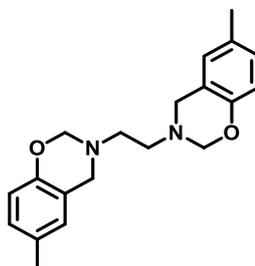


R <sub>1</sub>	Константа заместителя (Гамильтона) (σ <sub>p</sub> )	Температура полимеризации, °С	Энергия активации (метод Киссенджера), кДж/моль	Энергия активации (метод Озавы), кДж/моль
NO <sub>2</sub>	0,78	211	78,8	82,5
CN	0,66	227	85,6	89,2
CF <sub>3</sub>	0,54	252	85,7	89,7
C(O)H	0,42	232	97,1	100,2
OCF <sub>3</sub>	0,35	273	94,6	98,3
Cl	0,23	261	92,4	96,2
Br	0,23	244	93,4	96,8
F	0,06	275	96,1	99,8
-	0	269	93,5	97,4
SCH <sub>3</sub>	0	261	101,5	104,8
Ph	-0,01	266	99,6	103,1
CH <sub>3</sub>	-0,17	267	105,7	108,9
<i>meta</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0,2	274	95,3	99,2
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,24	265	109,5	112,5
OCH <sub>3</sub>	-0,27	264	116,5	119,2
<i>o-n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0,32	272	96,9	100,6

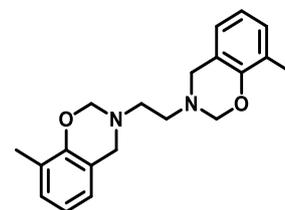
В случае электронодонорных заместителей, находящихся как в фенольном, так и в аминном фрагментах бензоксазиновых мономеров, наблюдается дезактивирующее влияние на полимеризацию [325, 381, 406, 407]. Так, в ряду бензоксазинов на основе этилендиамина и фенола **1-XVII**, *para*-крезола **1-XVIII** и *ortho*-крезола **1-XIX** пиковая температура полимеризации повышается и составляет 185, 193 и 234 °С соответственно [408].



**1-XVII**



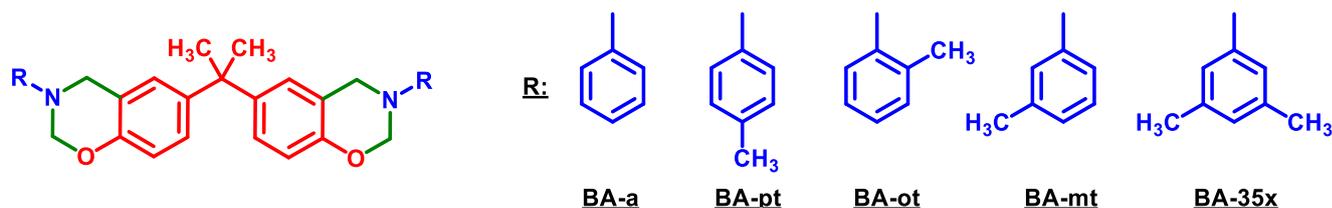
**1-XVIII**



**1-XIX**

Ишида с коллегами [409, 410] изучали влияние электронодонорных метильных заместителей в аминном фрагменте на протекание процесса полимеризации, химическую структуру и свойства полибензоксазинов. В качестве объектов исследования были выбраны

дибензоксазины на основе бисфенола А и ряда аминов: анилина (ВА-а), *о*-толуидина (ВА-от), *м*-толуидина (ВА-mt), *п*-толуидина (ВА-pt) и 3,5-ксилидина (ВА-35х):



а также монобензоксазины на основе тех же аминов и 2,4-диметилфенола, 4-третбутил-фенола. В работе [325] в качестве аминов, помимо выше описанных, также использовали 4-метоксианилин, 4-аминофенол. Наличие одного или двух электронодонорных метильных заместителей в *мета*-положении амина («N-активированные бензоксазины») способствует улучшению термических и механических свойств (Таблица 1.3) полибензоксазинов [314], предположительно вследствие активации и большего вовлечения в реакцию отверждения *орто*- и *пара*-положений аминного бензольного кольца, что выражается в более плотной сшивке, а также понижении температур начала процесса полимеризации [409–412]. При этом в процессе полимеризации помимо фенольных мостиков Манниха образуются ариламиновые мостики Манниха и метиленовые мостики 1-XX (см. схему (1.92)) [409–411].

Электронодонорные заместители в *орто*- положении аминного фрагмента приводят к прямо противоположному эффекту. Химическая структура цепи *орто*-замещенных полибензоксазинов состоит в основном из фенольных мостиков Манниха с небольшим количеством ариламиновых колец и содержит значительное количество оборванных цепей [409, 411]. Электронодонорные заместители в *пара*-положении аминного фрагмента снижают свойства полибензоксазинов, но в гораздо меньшей степени, чем заместители в *орто*-положении [325, 409–411]. Их химическая структура также, как и у незамещенных полибензоксазинов состоит из фенольного основания Манниха с небольшим количеством ариламиновых колец [409, 410].

Представленные в работах Ишиды [409–412] данные действительно свидетельствуют об участии аминных фрагментов в отверждении «N-активированных» бензоксазинов, кроме того это согласуется с другими более поздними исследованиями [376, 392]. Однако аминный фрагмент является лишь возможным альтернативным сайтом электрофильной атаки при росте цепи и само по себе наличие таких сайтов не обязательно является причиной увеличения плотности сшивки [314], поскольку потенциальное максимальное число катионных активных центров в системе остается одинаковым вне зависимости от природы мономера. Кроме того, для объективного сопоставления свойств разных полимеров, необходимо сравнивать их при одинаковой конверсии, а в работах [376, 392] расчет последней не представлен, более того, указано, что полимеры имели признаки неполного отверждения. Таким образом, причины различия свойств

могут быть обусловлены и кинетическими причинами вследствие различной активности мономеров, а истинная взаимосвязь структура-свойство в указанной системе остается до конца не ясной [314].

Таблица 1.3 – Свойства полибензоксазинов на основе бисфенола А и метилзамещенных анилинов [314]

Бензоксазин	ВА-а	ВА-от	ВА-mt	ВА-pt	ВА-35x
Температура полимеризации $T_{\text{пик}}$ , °С	251	247	231	259	217
Температура стеклования $T_g$ , °С	168	114	209	158	238
Коксовый остаток (% при 800 °С)	30	32	31	32	28
$T_{1\%}$ , °С	276	220	300	264	318
$T_{5\%}$ , °С	315	228	350	305	350
Модуль накопления 28 °С (ГПа)	1.39	-	1.78	1.22	1.63
Модуль потерь 28 °С (МПа)	15.7	-	35.8	20.8	25.9
Модуль высокоэластичности (МПа)	4.4 (225°С)	-	11.9 (265°С)	-	13.6 (285°С)
Молекулярная масса м/у узлами сетки	1300	-	500	-	430
Плотность сшивки (моль/см <sup>3</sup> )	$1.1 \cdot 10^{-3}$	-	$1.9 \cdot 10^{-3}$	-	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Плотность при 27,5 °С (г/см <sup>3</sup> )	1.33	-	1.32	1.29	1.26

При наличии в бензоксазиновом мономере реакционноспособных групп, например метилольных или аллильных, механизм еще больше усложняется [397, 398, 413, 414]. Поскольку бензоксазиновые мономеры с реакционноспособными группами не являются основным объектом исследования настоящей диссертации, они подробно не рассмотрены в литературном обзоре. Соответствующие разделы доступны для ознакомления в книге [317] и обзоре [320].

#### 1.2.4 Катализ полимеризации бензоксазинов

Основные известные катализаторы полимеризации бензоксазинов представлены на рисунке 1.9. Вероятно, вследствие того, что полимеризация бензоксазинов носит катионный характер, большинство известных эффективных катализаторов являются кислотами (рисунок 1.9), способствующих катионному раскрытию оксазинового кольца по схеме (1.79).

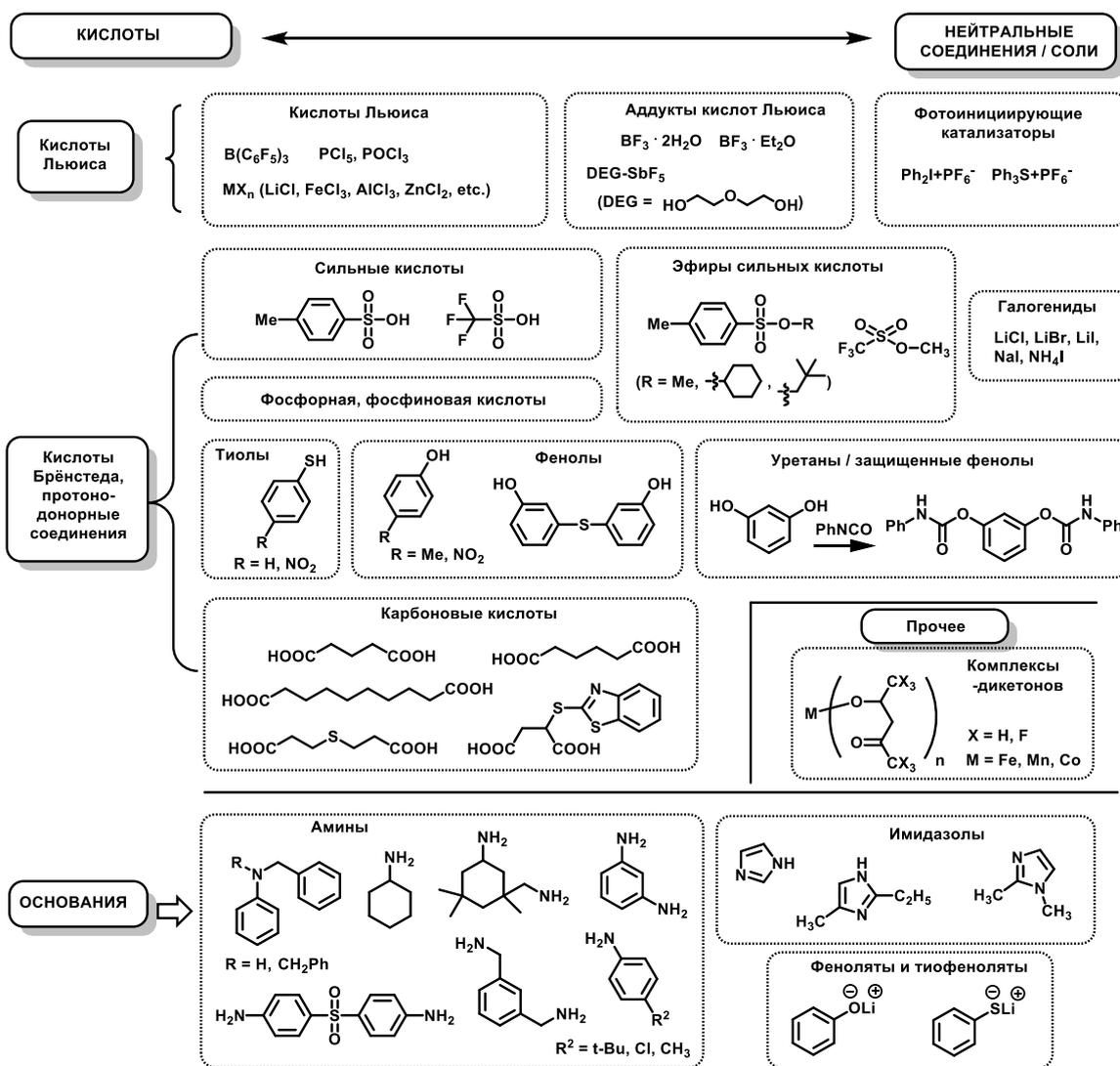
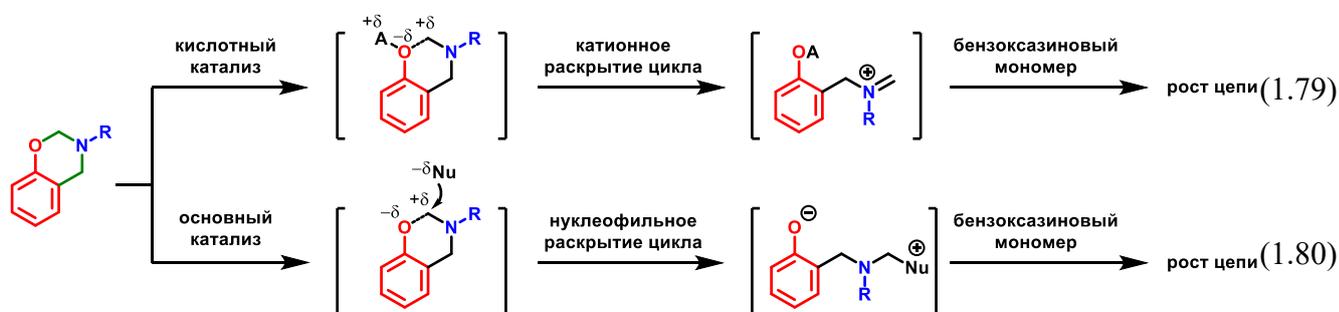


Рисунок 1.9 – Катализаторы полимеризации бензоксазинов

Основные катализаторы способствуют нуклеофильному раскрытию бензоксазинового цикла по схеме (1.80), они малочисленны и в целом менее эффективны в сравнении с кислотными катализаторами. Некоторые соли и нейтральные соединения, диссоциируя также катализуют полимеризацию, сочетая оба механизма.



Способность некоторых важнейших катализаторов ускорять полимеризацию и понижать ее температуру отражена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Температуры, конверсии и структура полибензоксазинов при термической полимеризации и присутствии катализаторов

№	Катализатор (1 мол. % от мономера)	Конверсия за 30 мин при 150 °С, %	Отношение фенольных и фенокси-звеньев через 5 ч (150 °С)	ДСК (10 °С/мин)		
				T <sub>начала</sub> , °С	T <sub>пик</sub> , °С	ΔH, кДж/моль
1	-	<5	—*	262	269	77.2
2	LiI	100	3.0	180	197	80.1
3	LiClO <sub>4</sub>	92	1.9	207	219	82.8
4	LiSCN	77	1.4	226	237	80.1
5	LiBr	33	1.6	208	220	82.5
6	LiOPh	27	1.6	207	222	74.7
7	LiSPh	25	1.5	207	222	74.7
8	LiCl	<5	—*	238	247	79.1
9	LiOAc	<5	—*	243	251	78.5
10	LiOTf	~5	1.0	212	223	82.1
11	NaI	<5	—*	241	250	73.4
12	LiOTf + NaI	22	1.4	196	210	74.3
13	Zn(OTf) <sub>2</sub>	80	2.5	168	199	85.5
14	FeCl <sub>3</sub>	73	2.5	175	197	87.8
15	ПТСК*H <sub>2</sub> O	57	1.9	198	218	77.6
16	NH <sub>4</sub> I	56	1.5	196	215	79.3
17	ZnCl <sub>2</sub>	54	2.0	198	215	72.6
18	CuCl <sub>2</sub>	53	1.9	195	215	75.8
19	Al(OTf) <sub>3</sub>	28	2.0	197	214	71.0
20	NH <sub>4</sub> SCN	25	0.7	226	240	77.0
21	AgOTf	~10	1.1	214	229	67.1
22	CoCl <sub>2</sub>	~5	1.2	216	228	87.5
23	NaSCN	~5	—*	245	253	74.9
24	DMAP	~5	—*	232	243	77.0
25	EMI	<5	—*	243	253	74.6
26	4-гидроксипиридин	<5	—*	241	252	86.2
27	3-гидроксипиридин	<5	—*	254	263	85.1
28	2-гидроксипиридин	<5	—*	259	266	85.7

в) Приведены только случаи, когда конверсия составляет 100%.

ж) Конверсия мономера в этих условиях составила менее 100%.

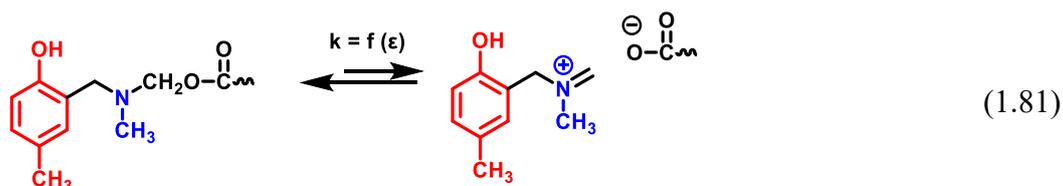
Рассмотрим подробнее различные классы катализаторов.

#### 1.2.4.2 Кислоты Брёнстеда (протонодонорные соединения)

В группе кислых протонодонорных катализаторов можно выделить неорганические кислоты, карбоновые кислоты, сульфокислоты, фенолы, тиофенолы и тиокислоты [380, 415–417]. Повышение скорости превращения мономера и понижение температуры в общем случае тем более выражено, чем меньше величина показателя  $pK_a$  кислотного катализатора.

D. Dunkers и H. Ishida изучали каталитическую полимеризацию 3,4-дигидро-3,6-диметил-2Н-1,3-бензоксазина (*pC-m*) с использованием сильных (трифторуксусной) и слабых (себаценовой) карбоновых кислот в качестве катализаторов. Полимеризация бензоксазина *pC-m*,

в присутствии сильной трифторуксусной кислоты характеризуется отсутствием задержки между раскрытием оксазинового цикла и началом роста цепи (реакциями образования фенольного мостика Манниха). В присутствии же слабой себаценовой кислоты такая задержка имеет место, а полимеризация является реакцией с автоускорением, в которой первоначально образуются ковалентно-связанные аминотетилвые эфиры, диссоциирующие с образованием реакционноспособного промежуточного продукта, инициирующего полимеризацию бензоксазина. Это объясняет заметную разницу между сильными и слабыми кислотами Бренстеда на ранних стадиях реакции. В случае слабой кислоты катализатор расходуется, но не может быть регенерирован, поскольку реакция с другим бензольным кольцом до образования аминотетилнового мостика происходит очень медленно. Предположительно по мере увеличения диэлектрической проницаемости среды равновесие между неактивным аминотетилвым эфиром и активной иминиевой формой изменяется до последнего (схема (1.81)). После этого может происходить акт роста цепи – электрофильное ароматическое замещение и последующая регенерация катализатора [379].



В работе [418] изучали полимеризацию мономера бензоксазина ВА-а, катализируемую различными кислотами: 4-(диметиламино)бензойной кислотой, галловой кислотой, 4-нитробензойной кислотой и гидратом 4-гидроксibenзолсульфоновой кислоты. Наибольшее снижение пиковой температуры полимеризации бензоксазина ВА-а было достигнуто с гидратом 4-гидроксibenзолсульфоновой кислоты (рисунок 1.10), что можно объяснить влиянием электроноакцепторной природой сульфогруппы. Это увеличивает эффективность реакций раскрытия оксазинового цикла, что приводит к снижению температуры полимеризации до 162 °С.

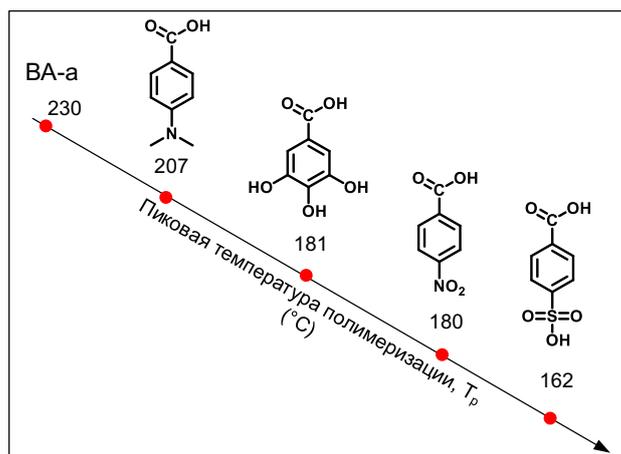


Рисунок 1.10 – Понижение температуры полимеризации дибензоксазина ВА-а в присутствии различных кислот

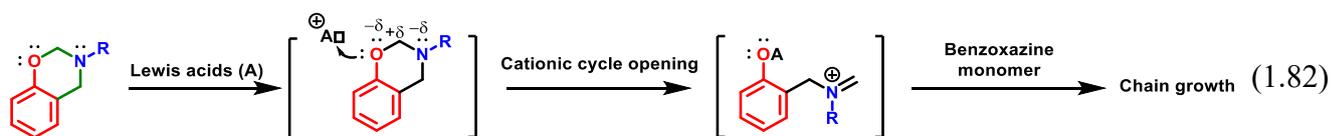
Различные тиолы, тиофенолы и тиокислоты также могут быть использованы в качестве соединений, способных эффективно ускорять открытие оксазиновых циклов [380,

415, 417]. Обратимые реакции присоединения с различными алифатическими и ароматическими тиолами могут протекать как в растворителях, так и в массе. Более того, при проведении реакции в растворе влияние растворителя преобладает над кислотностью фенола. Полярные протонные растворители благоприятны для реакции присоединения с раскрытием оксазинового цикла, тогда как слабополярные апротонные растворители приводят к равновесным концентрациям продуктов для всех изученных тиолов. Однако в реакциях без растворителя скорость реакции определяется кислотностью тиола. Тиолы с низкими значениями  $pK_a$  реагируют быстрее, что указывает на то, что начальное протонирование является определяющим этапом скорости [415].

С аналогичными закономерностями полимеризуются ВА-а и ВF-а в присутствии 3,3'-тиодипропионовой кислоты (TDA) и 3,3-тиодифенола (TDP) [380]. TDA, обладая более высокой кислотностью, оказался более эффективным катализатором, а полибензоксазины, отвержденные в его присутствии, показали более высокую температуру стеклования. На основании спектральных и термических данных авторы предположили, что как тиол-катализируемая полимеризация бензоксазинов, так и термическая полимеризация протекают по одному и тому же ступенчатому механизму.

### 1.2.4.3 Кислоты Льюиса

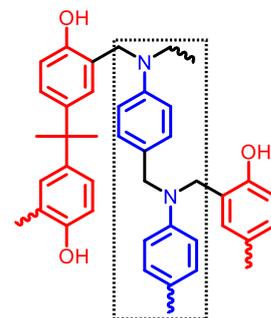
В связи с высокой льюисовской основностью атомов N и P бензоксазинового, кислоты Льюиса (в частности соединения амфотерных металлов  $AlCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $LaCl_3$ ,  $TiCl_4$  [391, 419–421], комплексы  $\beta$ -дикетонов [422], а также галогениды и оксигалогениды фосфора  $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $POCl_3$ ,  $POCl_5$  [388, 423, 424]) являются эффективными катализаторами полимеризации, способствуя раскрытию оксазинового цикла и полимеризации по катионному механизму, как показано на схеме (1.82).



Вместе с тем, так же, как и в случае со слабыми кислотами Брэнстеда, само по себе быстрое раскрытие бензоксазинового цикла еще не гарантирует повышения скорости образования полимера. Так Hong Yee Low и H. Ishida, изучая каталитическую полимеризацию мономера бензоксазина ВА-а на основании данных ДСК и эксклюзионной хроматографии (SEC) предположили, что соли переходных металлов с относительно невысокой активностью ( $CuCl$ ,  $CuCl_2$ ,  $AgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и др.) инициируют раскрытие оксазиновых циклов, но не полимеризацию, поскольку, хотя экзотермический пик полимеризации был смещен в область более низких температур, общая теплота полимеризации была почти такой же, как теплота полимеризации чистого бензоксазина ВА-а. Кроме того, хроматограммы SEC частично

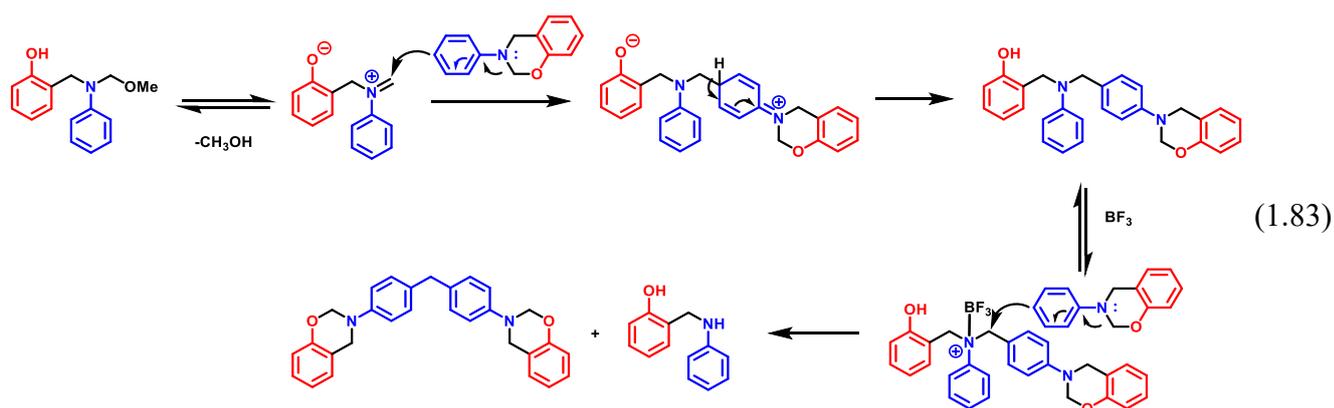
полимеризованного чистого ВА-а и его же в присутствии галогенидов переходных металлов показали, что увеличение молекулярной массы бензоксазина в их присутствии и без них было практически идентичным после 1 ч отверждения [425].

Кислоты Льюиса не только способствуют раскрытию бензоксазиновых циклов, образуя тем самым карбокатионы и иминиевые ионы, но и облегчают полимеризацию и изменяют структуру сетки полимера, главным образом, за счет активации пара-положения аминного фрагмента с образованием ариламиновых структур типа Манниха 1-XX [391, 420, 421, 423, 424]. Это обусловлено снижением реакционной способности фенольного кольца вследствие координации иона металла с атомами кислорода оксазиновых циклов [127]. При этом в мягких условиях (в малополярных растворителях (например, дихлорметана) и при низкой температуре (20-80 °С) в присутствии  $PCl_5$ ) получены N,O-ацетальные (фенокси) структуры (см. выше: схема (1.73)). При их дальнейшем нагревании или в полярном растворителе (N,N-диметилформамиде) при температурах выше 80 °С образуются структуры, состоящие из ариламиновых мостиков Манниха 1-XX [423].



1-XX

$BF_3 \cdot Et_2O$  в среде спирта является эффективным катализатором, тогда как в растворе хлористого метилена полимеризация не идет. Предположительно на ранних стадиях полимеризация бензоксазина в присутствии спиртов протекает через промежуточный аминаль-эфир, что приводит в основном к образованию дианилиновых мостиков (1.83) [426, 427]. В то же время как комплекс  $BF_3 \cdot 2H_2O$  демонстрирует хорошую каталитическую активность в растворе дихлорметана, что вероятно объясняется образованием протонов от реакции  $BF_3$  с водой [427].



В присутствии более активных катализаторов  $AlCl_3$ ,  $PCl_5$  полимеризация протекает по механизму живой цепной катионной полимеризации, а в присутствии менее активного  $ZnCl_2$  – по ступенчатому механизму [424]. Несмотря на это  $ZnCl_2$  способствует образованию полибензоксазина с более высокими выходом кокса (на 19%) и теплостойкостью, в сравнении  $AlCl_3$  и  $PCl_5$ , а в присутствие последнего полимер обладает наибольшей прочностью.

Помимо понижения температуры полимеризации с раскрытием цикла, Судо и др. [259] изучали ацетилацетонаты (асас) металлов 4-го периода (марганца, железа, кобальта и цинка). Замена лиганда на гексафторо-асас ( $F_6$ -асас) придала комплексу более выраженные свойства кислоты Льюиса, что привело к повышению каталитической активности. Кроме того  $F_6$ -асас является влагостойким и не ухудшает термические свойства полимера [320].

Хотя многие указанные катализаторы экономичны и эффективны, они имеют существенные недостатки. Они сокращают срок хранения смеси мономера бензоксазина/инициатора и неудобны технологически, так как ограниченно смешиваются с чистыми бензоксазинами [428]. Предприняты попытки решения этой проблемы использованием органических солей и металлорганических каркасов (MOF). Стеарат цинка (10 мол.%) понижает температуры полиримеризации мономера на основе карданола Car-a с 242 до 169°C [429]. MOF на основе Zn привели к снижению энергии активации  $E_a$  полимеризации с 98 кДж/моль (чистая смола) до 58 кДж/моль [430].

Сообщается об использовании фенилбороновой кислоты (PBA) [431], 2-фенил-1,3,2-бензолдиолборана [432], поли(резорцинолфенилбороната) (PRB) [433], трис(пентафторфенил)борана [434]. Полимеры отличались большим выходом кокса и термостойкостью. Авторы объясняют это более высокой степенью сшивания, вызванной катализатором, координацией между атомами бора и азота, что может замедлять термодеструкцию, а также вкладом атомов бора и фтора, вызывающими эффект замедления горения [432].

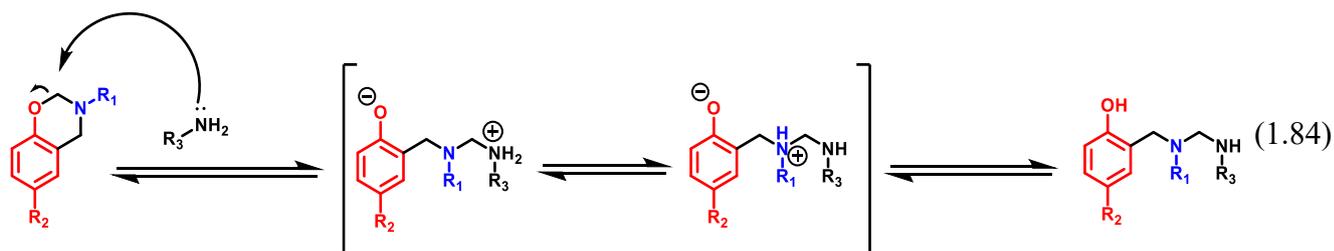
#### 1.2.4.4 Фотоиницирование полимеризации бензоксазинов

Описано фотоиницирование катионной полимеризации монофункционального бензоксазина, в присутствии дифенилиодония гексафторофосфата ( $Ph_2I^+PF_6^-$ ) и трифенилсульфония гексафторофосфата ( $Ph_3S^+PF_6^-$ ) [386]. Облучение катализаторов приводит к формированию протонов и протонированию бензоксазинового мономера по атомам кислорода или азота. Структура образованных полимеров является сложной и предполагает сложный механизм полимеризации, аналогичный показанному на схеме (1.91). Дополнительно в присутствии 2,2-диметокси-2-фенил-ацетофенона предположено радикальное инициирование полимеризации, однако конверсия в данном случае была мала.

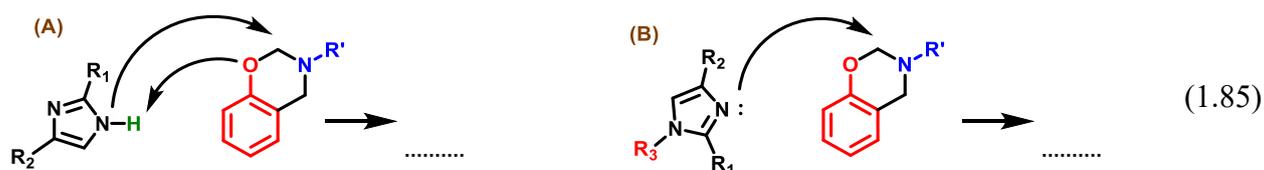
#### 1.2.4.5 Основные катализаторы

Основные соединения также способны ускорять полимеризацию бензоксазинов. В этом случае предполагают нуклеофильный механизм раскрытия оксазинового кольца по схеме (1.80).

В целом амины влияют на полимеризацию бензоксазинов предположительно образованием цвиттер-ионного интермедиата по схеме (1.84).



Относительно кислотных катализаторов, более слабый эффект демонстрируют некоторые амины и имидазолы [435, 436]. Последние могут проявлять как основные свойства, так и выступать источником протонов [390, 437]. Подвижный водород [379, 388, 438] имидазольных соединений протонирует атом кислорода оксазинового кольца с образованием активного иминиевого иона и карбокатиона с последующим обычным продолжением роста цепи. Температура полимеризации бензоксазинов в присутствии незамещенных имидазолов была на 30 градусов ниже, чем в присутствии 1-замещенных имидазолов. Однако температура полимеризации смеси бензоксазина с 1-замещенным имидазолом все равно ниже, чем чистого мономера, что указывает на участие незамещенного атома азота в нуклеофильном раскрытии оксазинового цикла (схема (1.85)Б). Такой же вывод можно сделать из данных работы [414], в которой сравнивалась температура полимеризации чистых бензоксазинов с различными каталитическими системами, включая 1-метилимидазол. По данным ДСК при отверждении бензоксазинов в присутствии имидазолов разного строения можно сделать вывод, что эти катализаторы незначительно снижают температуру отверждения и лишь делают экзотермические пики отверждения шире, чем при отверждении чистого бензоксазина [437].



Третичные амины менее прочих влияют на полимеризацию бензоксазинов из-за стерических затруднений [439] и низких значений  $pK_a$  [418]. Основными используемыми катализаторами являются *m*-фенилендиамин, *m*-ксилендиамин, изофорондиамин, триметилгексаметилендиамин, 4,4'-диаминодифенилсульфон [440], а также трет-бутиламин, циклогексиламин, *n*-толуидин, анилин [439] и *n*-хлоранилин [441]. По сравнению с имидазолами амины лучше инициируют раскрытие оксазинового цикла и при более низких температурах (120 - 150 °C). Сообщается [419] о каталитической активности при полимеризации монобензоксазина на основе *n*-крезола и анилина (*pC*-а) в ряду нескольких типичных основных катализаторов (по возрастанию активности): трифенилфосфин ( $PPh_3$ ), этилметилидазол (EMI), трибутилфосфан

(PБу<sub>3</sub>), 4-диметиламинопиридин (DMAР), 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU). В сравнении с полимеризацией чистого мономера, наибольший эффект выражен у последнего в виде понижения температуры полимеризации с 261 до 200 °С. Алициклические и алифатические амины в сравнении ароматическими имеют более низкую энергию активации полимеризации [440]. В сравнении с такими катализаторам, как кислоты Льюиса или карбоновые кислоты, основные катализаторы обеспечивают меньший прирост скорости процесса, меньшие конверсию и понижение температуры полимеризации [390, 441]. Вместе с тем, применение основных катализаторов оправдано при отверждении композиций, состоящих из бензоксазина и олигомеров другого типа, в первую очередь эпоксидного [317].

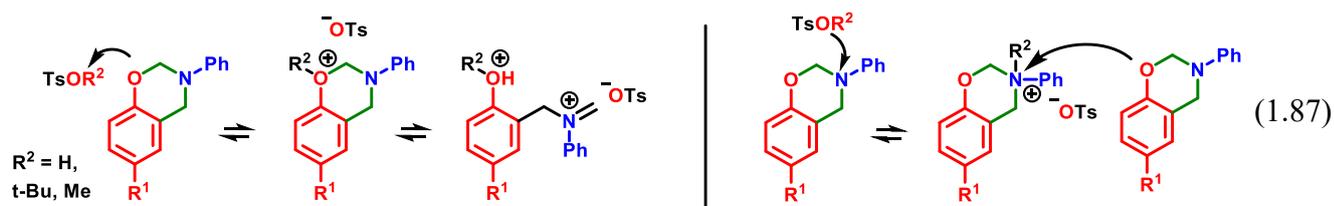
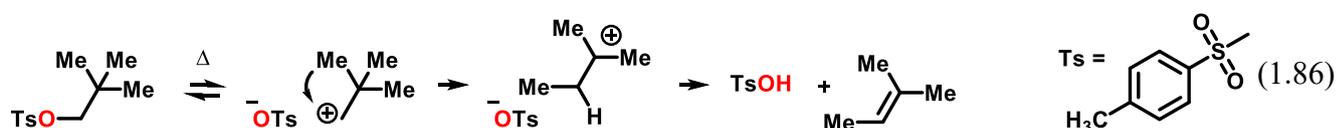
#### 1.2.4.6 Латентные катализаторы

Предположительно, высокоэффективный катализатор должен состоять из катионной части с высоким сродством в отношении атомов кислорода и/или азота оксазинового цикла и анионной части, обладающей свойствами хорошей уходящей группы и нуклеофила [317]. Часто это твердые вещества, нерастворимые в мономере при комнатной температуре. Латентные катализаторы начинают действовать только при повышенных температурах по мере диссоциации и/или растворения в мономере, не снижая срок хранения связующего и не осложняя переработку. Представителями этого класса катализаторов являются алкилтозилаты (ROTs) и трифлаты (ROTf) [442–444], соли TsOH/амин [445], соли аммония [446], галогениды лития [392] и др.

Добавление [442] метил-*n*-толуолсульфоната (MeOTs, 5 мас. %) в ВА-а привело к сложному и широкому профилю полимеризации на ДСК с несколькими экзотермическими пиками при 144, 179 и 200°C по сравнению с чистым ВА-а (231°C) [320]. Эти низкотемпературные пики приписываются полимеризации ВА-а с учетом катионного инициирования MeOTs. Замена противоиона с тозилата на трифлат в метилзамещенном инициаторе привела к значительному повышению T<sub>c</sub> с 142 до 193°C полученного полибензоксазина [388]. Конверсия мономера составляет почти 100% за 3 ч при 180°C в присутствии трет-БуOTs, чем у исходного мономера. Активность TsOH выше, чем ROTs, а активность ROTs варьируется в зависимости от природы алкильной группы [320]. Циклогексильный (TsOCH) и неопентильный (TsONP) эфиры *n*-толуолсульфокислоты не катализируют полимеризацию ниже 100 °С, но активны при более высоких температурах [442, 443]. Возможный механизм может включать термическую диссоциацию этого сульфоната с получением реальных активных алкил-катионов и/или свободной *n*-толуолсульфокислоты в соответствии со схемами (1.86) и (1.87) [442].

Соли TsOH и аминов катализируют как реакции полимеризации, так и сополимеризации [445–447]. Первичные амины (изопропаноламин, метиламин) оказались более эффективны, чем

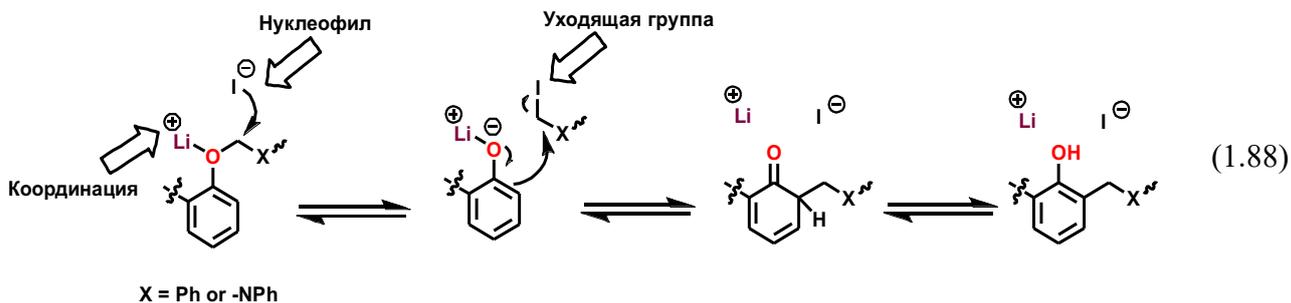
вторичные (диэтаноламин или диэтилэтаноламин). Добавление 10 мол.% такого катализатора к ВА-а к смеси эпоксидной смолой на основе бисфенола-А привело к улучшению  $T_c$  и характеристик огнестойкости полученного сополимера. Это объясняется повышенной плотностью шивки, поскольку высвобождаемый амин и кислота вызывают как реакции гомо-, так и сополимеризации [447]. Важнейшим свойством солей TsOH и имидазолов (например 2-этил-4-метилимидазола (EMI)) [390] является ускорение перегруппировки полифенокси- (N,O-ацетальной) структуры в полифенольную в соответствии со схемой (1.93). После диссоциации TsOH·EMI свободный TsOH выполняет функцию катионного раскрытия бензоксазинового цикла, а EMI служит нуклеофилом для облегчения разрыва C-O-связи и предотвращения ее рекомбинации, подавляет рекомбинацию иминиевых активных центров. Это позволяет последним вступить в реакцию Манниха в орто-положение фенольного фрагмента.



В [392], авторы сравнили влияние галогенидов щелочных металлов на раскрытие оксазинового цикла. По зависимостям конверсии от времени установлено, что эффективность различных катализаторов убывает в ряду  $\text{NaI} < \text{EMI} < \text{TsOH} < \text{LiBr} < \text{LiBr/NaI} \approx \text{LiI}$ . LiI является одним из наиболее активных катализаторов комбинированного действия. Согласно полученным при исследовании полимеризации и перегруппировки бензоксазинов в присутствии солей лития с использованием метода DFT данным, ионы брома в бромистом литии облегчают перегруппировку феноксиструктур при комнатной температуре [393].

Полимеризация бензоксазинов с добавлением неорганических солей Li в качестве инициаторов протекает по ионно-координационному механизму согласно схеме (1.88) [392, 393]. Координация  $\text{Li}^+$  с атомами кислорода или азота ускоряет раскрытие бензоксазинового цикла. Йодид-ион является нуклеофильной анионной частицей и хорошей уходящей группой, и может реагировать с промежуточными иминий-ионами, чтобы предотвратить их обратную рекомбинацию в фенолят (схема (1.88)). Аналогично, двойная система, соль TsOH и EMI (имидазола), эффективно способствует перегруппировке цепи из первоначальной полифенокси- (N,O-ацетальной) структуры в полифенольную [390].

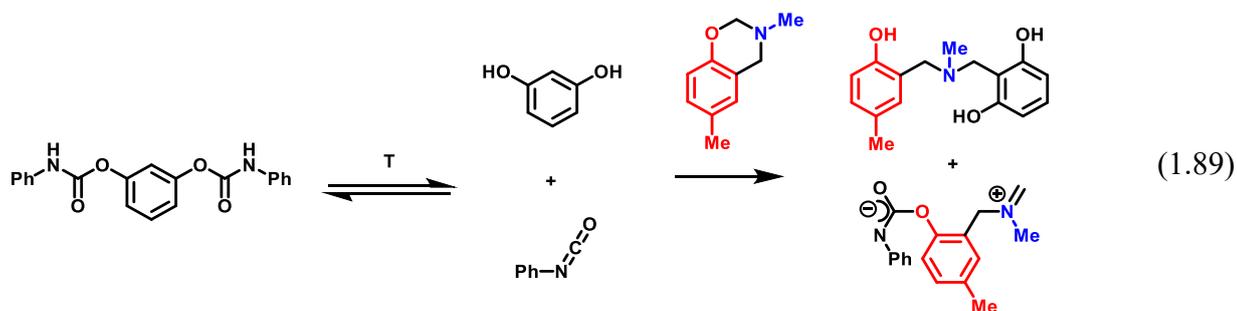
Наряду с йодидом, другие соли лития, такие как  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiOPh}$ ,  $\text{LiSPh}$  также являются активными катализаторами, в присутствии которых удается достигнуть 100 %-й конверсии при 150 °С в течение 30 [419].



На примере ВА-а показано [446], что свойства латентных катализаторов проявляют различные соли аммония: хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), гидрохлорид фенилгидразина ( $\text{PhNHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ ), гидрохлорид анилина ( $\text{PhNH}_2 \cdot \text{HCl}$ ), хлорид бензилтриэтиламмония ( $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ), хлорид гидроксиламмония ( $\text{NH}_3^+\text{OHCl}^-$ ), гидрохлорид триэтиламина ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$ ). Среди перечисленных солей аммония наиболее эффективны хлорид гидроксиламмония, который снижает температуру начала полимеризации с 211 до 170°С, а также  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  [448].

$\text{NaCNBH}_3$  и  $\text{NaBH}_4$  также могут быть использованы в качестве латентных инициаторов для снижения интенсивности окраски образующихся полибензоксазинов во время полимеризации [449]. Предположительно они выполняют двойную роль в полимеризации бензоксазинов — как катализатор (температура полимеризации понижается на 60 °С) и как восстановитель побочных продуктов, выделяющихся в процессе полимеризации, которые придают конечному полимеру красный оттенок.

Аддукты резорцина (или иных дифенолов) и различных изоцианатов также могут быть эффективными латентными инициаторами раскрытия оксазинового цикла. Была также предложена схема (1.89) действия продуктов распада исходных инициаторов на оксазиновое кольцо [450]. Такой латентный катализатор при высоких температурах распадается на изоцианат и резорцин (дифенол). С одной стороны, изоцианаты способны стабилизировать образующийся при раскрытии иминий-катион, а с другой стороны, резорцин, обладающий слабыми кислотными свойствами, способен катализировать полимеризацию по механизму кислотного катализа бензоксазинов. Кроме того, такой инициатор является «термолатентным», что позволяет длительно хранить смеси бензоксазина с ним при комнатной температуре [450].



Латентные двойные каталитические системы считаются наиболее перспективными для достижения практических целей. Однако их недостатком является возможное негативное влияние на реологические свойства связующего.

#### 1.2.4.7 Влияние катализатора на механизм полимеризации и структуру полимера

Бензоксазины высокой чистоты, особенно выделенные в форме монокристаллов, имеют сравнительно плохую реакционную способность в отсутствие катализаторов [317]. Температура их полимеризации значительно выше в сравнении с мономерами технической чистоты, а индукционный период продолжительнее.

Формирующиеся при раскрытии бензоксазиновых колец различные фенольные структуры действуют в качестве катализаторов протондонорного типа, поэтому полимеризация бензоксазинов в общем случае является автокаталитической реакцией вплоть до стеклования системы и перехода к диффузионному контролю отверждения [451, 382, 452]. Вместе с тем катализатор существенно влияет на скорость и характер полимеризации.

Полимеризация монобензоксазинов в присутствии фенолов описывается кинетическим уравнением первого порядка по мономеру и инициатору [375]. По данным ГПХ, при 140 °С и 10 %-м содержании фенола значение  $M_n$  возрастало с 600 до 1800 в течение одного часа и затем стабилизировалось [375].

При термической полимеризации чистого монобензоксазин без добавления фенолов нарастание молекулярной массы происходит более медленно и достигает существенно меньших значений, чем в присутствии фенола. Например, при 140 °С молекулярная масса полимера составляла всего около 900 при высокой степени превращения, что говорит о формировании преимущественно олигомеров. Термическая полимеризация монобензоксазинов описывается кинетической моделью (1.90) [375].

$$\tanh^{-1} \sqrt{1 - \alpha} = \sqrt{\frac{k_p k_d [B]_0}{2}} t, \text{ где} \quad (1.90)$$

где  $\alpha = [B]/[B]_0$  — доля непрореагировавшего бензоксазина,  $k_d$  — константа скорости иницирования,  $k_p$  — константа скорости роста цепи,  $[B]_0$  — начальная концентрация бензоксазина,  $t$  — время.

При сравнении кинетики полимеризации дибензоксазина ВА-а в присутствии различных катализаторов [441], полученной по данным ГПХ (до гель-точки) и ДСК (во всем диапазоне конверсий), с моделями ступенчатой и цепной полимеризации, предложенными Флори, найдено, что рост цепи при полимеризации бензоксазинов в зависимости от используемого катализатора может подчиняться трем разным закономерностям. Анализ кинетики, сопоставление величин конверсии в гель-точке  $\alpha_{gel}$  и конверсии при максимальном значении скорости полимеризации  $\alpha_{Rmax}$  (рисунок 1.11) позволили установить взаимосвязь между кинетикой отверждения и механизмом роста цепи, в зависимости от типа используемого катализатора:

- При термическом отверждении чистого ВА-а, а также в присутствии катализатора *tAm*  $\alpha_{gel} \approx \alpha_{Rmax}$  рост цепи наиболее соответствует закономерностям, характерным для ступенчатой полимеризации;
- При каталитическом отверждении ВА-а в присутствии *IMZ*, *12MZ*, *HA*, *sAm*, *tBp*, *pCa* и *NaI* ( $\alpha_{gel} > \alpha_{Rmax}$ ) наблюдаются закономерности, характерные для живущей цепной полимеризации;
- В присутствии *Id* ( $\alpha_{gel} < \alpha_{Rmax}$ ) и ВА-а отверждается по механизму цепной полимеризации.

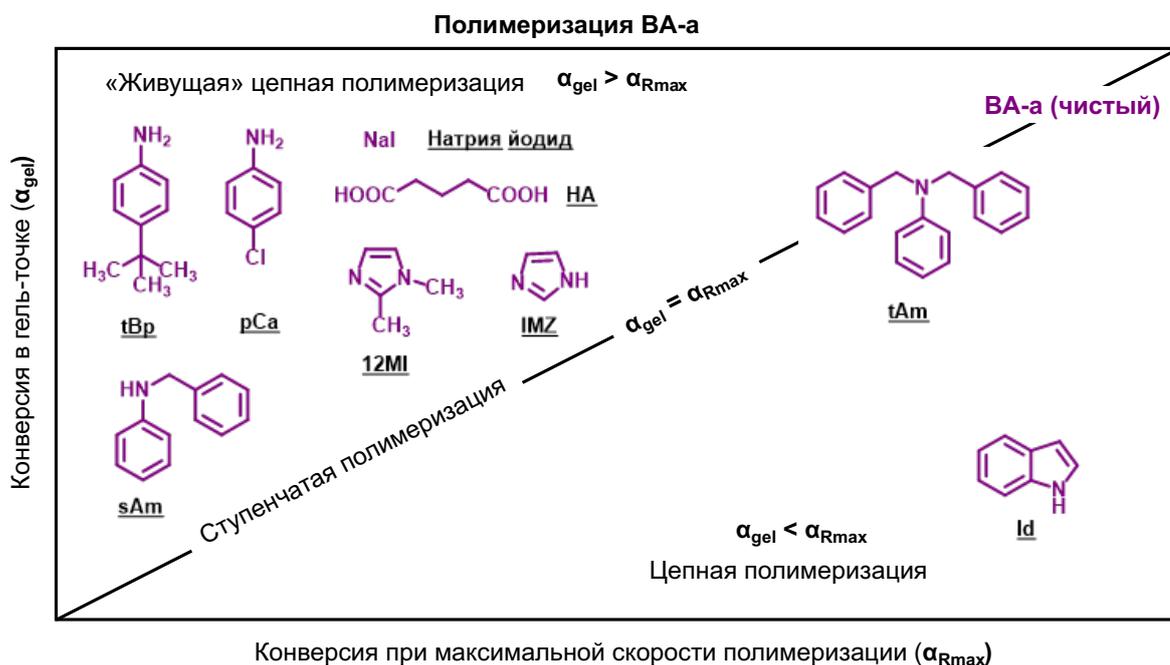


Рисунок 1.11 – Полимеризации бензоксазина ВА-а в присутствии различных катализаторов.

На примере двух репрезентативных кислых катализаторов, 3,3'-тиодифенола (TDP) и 3,3'-тиодитропионовой кислоты (TDA) [380] показано, что природа катализатора оказывает очевидное влияние на механизм процесса и прекращение реакции полимеризации ВА-а и, следовательно, структуру сетки и окончательные свойства полибензоксазинов. Обнаружено, что

TDA более эффективно снижает температуру начала полимеризации, повышает плотность сшивки и теплостойкость полибензоксазина. Поскольку TDA ( $pK_a = 4.1$ ) является более сильной кислотой, чем TDP ( $pK_a = 6.6$ ), логично, что TDA индуцирует более быстрое открытие бензоксазинового кольца. По данным спектроскопического анализа термическая полимеризация и катализируемая TDP полимеризация бензоксазинов протекают по аналогичному механизму с образованием полимеров с близкими характеристиками. Для сравнения, после более быстрого открытия кольца в присутствии TDA с образованием большего числа молекул мономеров, предполагается рост цепи по большему числу активных центров в частицах кластерного типа нелинейного строения вплоть до гелеобразования, что приводит к более высокой плотности сшивки и теплостойкости. Кроме того, более высокая кислотность TDA предположительно [317] может привести к дезактивации фенольного кольца бензоксазина и, следовательно, к большему количеству реакций в ариламиновом кольце бензоксазина. Влияние увеличения количества катализатора наиболее заметно при его малых содержаниях, но достигает плато при 10–15 мол. %. Предположительно катализатор может частично действовать как агент прекращения роста цепи [317], поскольку сам вступает в реакцию, особенно при его количестве более 15 мол. %. В последнем случае теплостойкость и плотность сетки полимеров уменьшаются.

На промежуточных и более поздних стадиях проявление эффекта катализатора значительно уменьшается, что может быть вызвано снижением подвижности в твердом состоянии, развитием сетки водородных связей, развивающаяся трансформация лабильной N,O-ацетальной (фенокси) структуры полимера в конечную полифенольную структуру [390, 392].

Влияние различных катализаторов на полимеризацию и структуру цепи образующегося полимера оценено на примере модельного монобензоксазина на основе *para*-крезола и анилина рС-а [419]. Полимеризацию рС-а проводили в присутствии 1 моль % различных катализаторов при 180 °С в течение 2 часов, и структуру полимера анализировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с детальным анализом области 4,0–3,5 м.д. Как видно на рисунке 1.12, полимер состоит из четырех типов звеньев, содержащих  $\text{CH}_2$ -группы в обычных (I) и ариламиновых (II) мостиках Манниха, а также метиленовых мостиков, соединяющих два фенольных фрагмента (III) или фенольный и ариламиновый фрагмент (IV), причем их содержание можно регулировать с помощью соответствующего катализатора [314]. В работе [392] предложена схема (1.91) отверждения бензоксазина рС-а, которая включает три основных реакции отверждения – 1) координационное раскрытие циклов → 2) электрофильная атака → 3) перегруппировка; и является, по сути, обобщением наблюдаемых процессов в ранних работах других авторов.

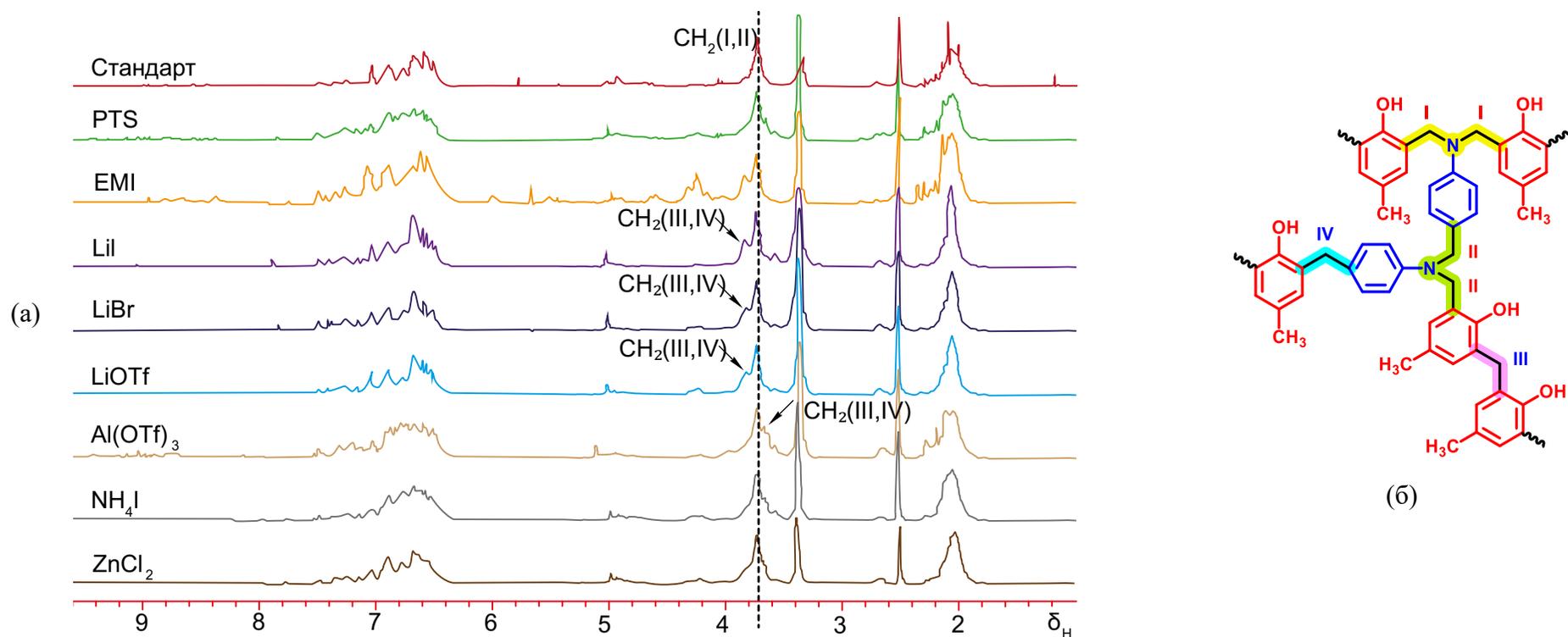


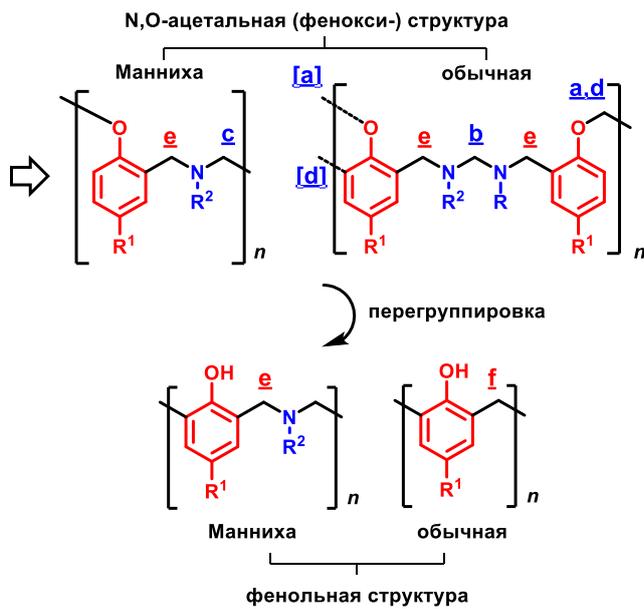
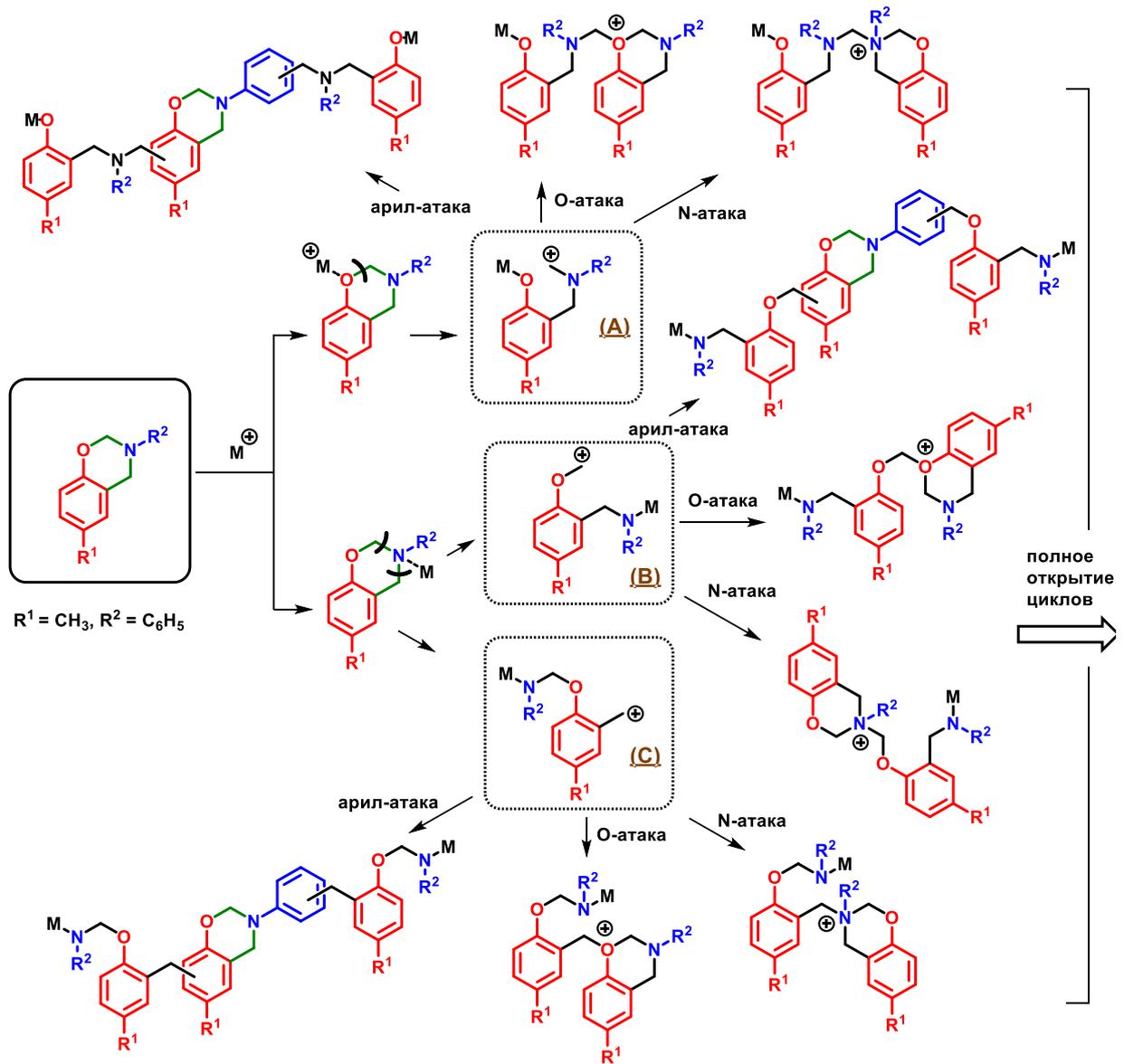
Рисунок 1.12 – Фрагменты ЯМР <sup>1</sup>H спектров полимеров на основе pC-a, полученных в присутствии 1% различных катализаторов (а) [419] и возможные элементарные фрагменты цепи (б) [314]. Протоны различных CH<sub>2</sub>-групп: I – мостиков Манниха (нормальная, полифенольная цепь полибензоксазина), II – ариламиновых мостиков Манниха, III – фенол-фенольных метиленовых мостиков, IV – ариламино-фенольных метиленовых мостиков

В присутствии сравнительно сильных кислот Льюиса  $\text{FeCl}_3$  [391], а также  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  [424] полимеризация бензоксазинов протекает преимущественно по пара-положению аминного фрагмента с образованием преимущественно ариламиновых мостиков Манниха вследствие координации катализатора с атомом кислорода и снижения реакционной способности фенольного кольца (схема (1.92)). Без катализатора ариламиновые мостики Манниха не формируются, а в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  полимер содержит структуры обоих типов.

Структуры цепи, представленные на рисунке 1.12б и схемах (1.91) и (1.92), в составе полимера существенно влияют на его физические и термические свойства. Так, в работе [424] сопоставлены (таблица 1.13) свойства полимеров, полученных высокотемпературной (180-200 °С) полимеризацией ВА-а в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{ZnCl}_2$ . Как видно, наличие ариламиновых мостиков в структуре полимера способствует его большей прочности и эластичности при некотором понижении теплостойкости и сопоставимых значениях модуля упругости и термостойкости.

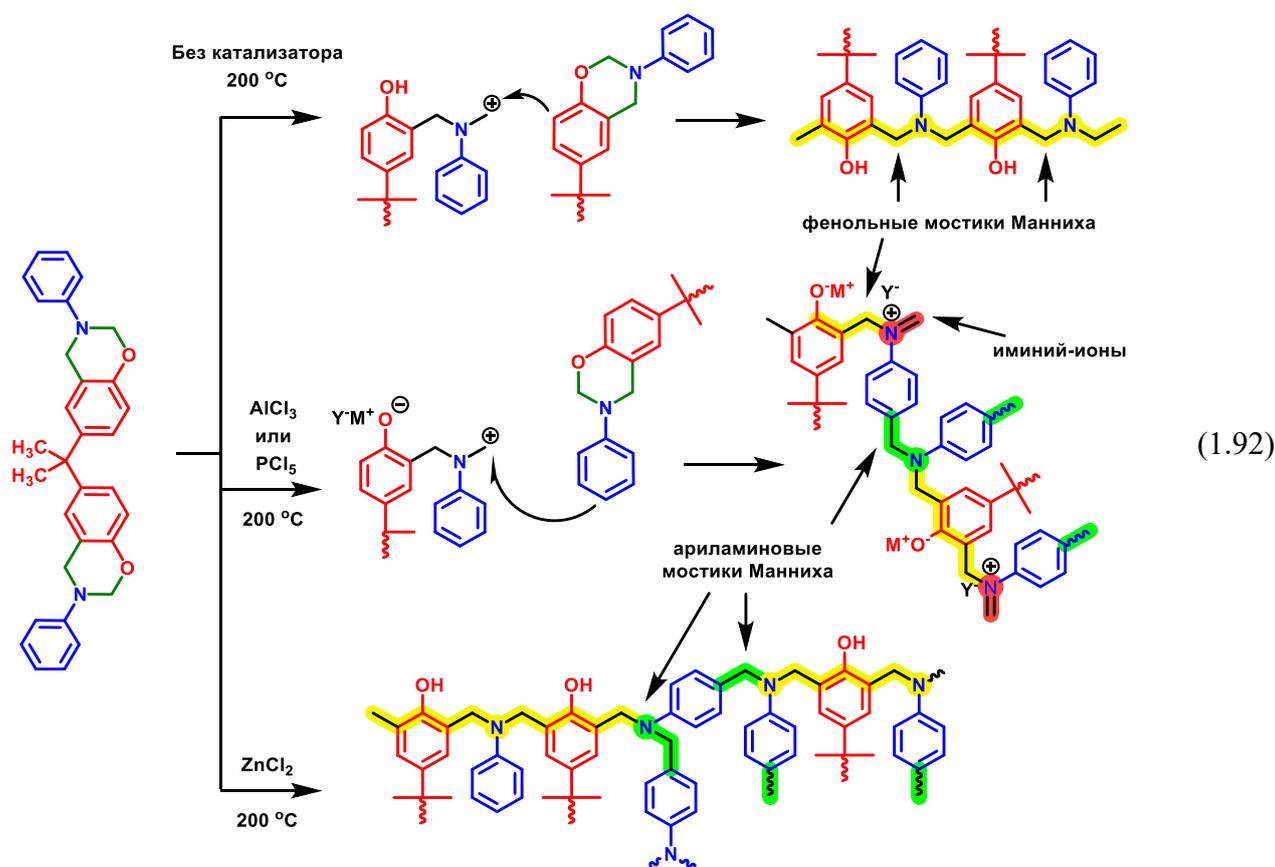
Таблица 1.13 – Свойства полимеров ВА-а, полученных при 200 °С в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{ZnCl}_2$

Характеристика	Poly(ВА-а)	Poly(ВА-а) + 2% $\text{AlCl}_3$	Poly(ВА-а) + 2% $\text{PCl}_5$	Poly(ВА-а) + 2% $\text{ZnCl}_2$
Доля фенольных мостиков Манниха, %	100	55	44	79
$E'$ (30 °С), МПа				
$T_c$ (по пику $\text{tg}\delta$ ), °С	204	156	162	205
$T_{5\%}$ (ТГА), °С	313	284	271	294
Выход кокса (800 °С, аргон), %	28	33	32	47
Основные продукты термодеструкции при 300/380 °С (%)				
Алифатические амины	0 / 0	н/д	76.9 / 24.3	16.5 / 0
Ароматические амины	92.1 / 65.0	н/д	10.8 / 28.1	43.1 / 89.4
Фенолы	2.1 / 19.3	н/д	12.3 / 39.6	24.1 / 10.0
N-содержащие полиароматические соед.	0 / 6.3	н/д	0 / 6.3	14.3 / 0.6
Механические свойства (отверждение при 180 °С)				
Ударная вязкость (кДж/м <sup>2</sup> )	1.1 ± 0.2	н/д	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.2
Деформация при разрушении, мм	1.08 ± 0.23	н/д	2.35 ± 0.27	1.49 ± 0.21
Прочность при изгибе, МПа	21.9 ± 3.1	н/д	75.2 ± 5.4	47.6 ± 3.7
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4.5 ± 0.4	н/д	5.4 ± 0.4	6.4 ± 0.3

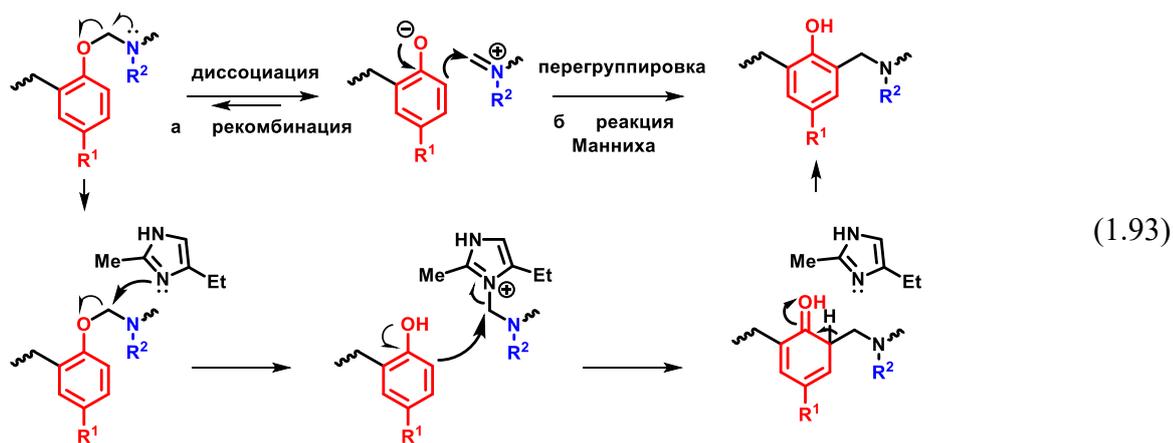


феноксидные CH <sub>2</sub> - группы		н, м.д. (ДМСО-d <sub>6</sub> )
(a)	(b)	4.7 - 4.4
(c)	(d)	4.4 - 4.0
фенольные CH <sub>2</sub> - группы		
(e)	(f)	4.0 - 3.5

Понижение температуры полимеризации при сохранении или повышении механических свойств бензоксазинов является важнейшей практической задачей. Хотя бензоксазины и могут полимеризоваться при более низких температурах в присутствии катализатора, соответствующие полимеры могут обладать различной внутренней структурой и плохими свойствами, особенно в случае преобладания N,O-ацетальной структуры (фенокси-формы) цепи. Таким образом, получение полибензоксазиновых материалов практического назначения в значительной степени сводится к надлежащему выбору мономеров [314], катализатора(ов), температуры и времени полимеризации для достижения наилучшего соотношения энергозатрат и структуры (и, следовательно, характеристик) полимера.



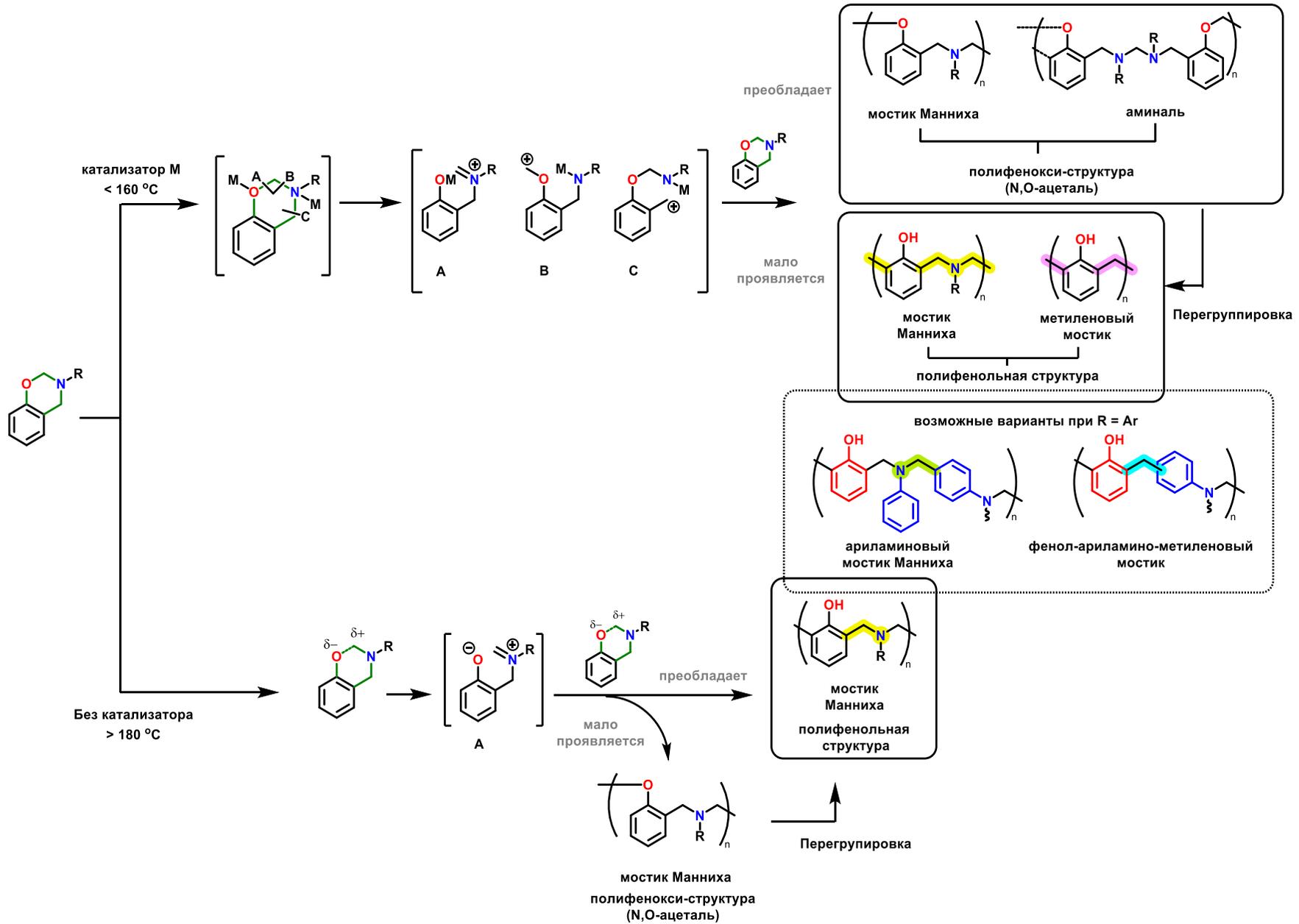
Двойная каталитическая система (практически все латентные катализаторы), в том числе состоящая из *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК) и ЕМІ, по всей видимости в большей степени предпочтительна, поскольку ПТСК способствует раскрытию бензоксазинового цикла, а нуклеофильный ЕМІ стабилизирует промежуточные ионные активные центры и предотвращает их рекомбинацию обратно в бензоксазиновую форму, а также способствует перегруппировке поли-N,O-ацетальной (фенокси-) структуры основной цепи в полифенольную структуру [388–390, 453]. Этот процесс облегчает присоединение иминиевого активного центра в характерное для реакции Манниха орто-положение фенольного фрагмента по схеме (1.93):



Универсального решения относительно наилучшего состава мономер-катализатор и количественных взаимосвязей условий их отверждения, структуры и свойств полибензоксазинов пока не найдено, поэтому указанный выбор сопряжен со многими компромиссами, а значит соответствующие направления исследований актуальны. Тем не менее можно обобщить схемой (1.94), которая выделяет две основные схемы полимеризации бензоксазинов:

– при сравнительно низких температурах (обычно  $< 150-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и/или в присутствии катализаторов образуется полибензоксазин с более сложной структурой, ввиду того, что в указанных условиях возможно три схемы раскрытия цикла и три переходных состояния соответственно: А, В и С. Последующее электрофильное замещение с их участием происходит с низкой селективностью посредством О-атаки, N-атаки или арил-атаки. Полибензоксазины с полифенокси-структурой обладают относительно плохими свойствами, поскольку в них отсутствуют внутримолекулярные водородные связи. Монофункциональные бензоксазины, особенно с заблокированным *para*-положением фенола (например, мономеры на основе *n*-крезола) в отсутствие катализатора как правило не способны образовывать высокомолекулярные линейные полимеры. При этом в отсутствие блокировки *para*-положения фенола возрастает доля побочных процессов, показанных на схеме (1.71) и образуется разветвленный или даже нерастворимый полимер [316];

– при более высоких температурах (обычно  $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) инициируется при разрыве О-СН<sub>2</sub>-связи в мономере с селективным образованием единственного устойчивого промежуточного состояния А. Последующий рост цепи осуществляется по реакциям замещения с участием промежуточного соединения посредством электрофильной О-атакой или арил-атакой следующей молекулы мономера. Последующая быстрая перегруппировка из полифенокси- в полифенольную структуру цепи происходит при более высоких температурах или увеличении продолжительности нагревания. При еще более высоких температурах фенокси-структура практически не образуется. В результате в нормальной структуре полибензоксазина преобладают звенья полифенольной структуры с мостиками Манниха, для которых характерно образование внутримолекулярных водородных связей.

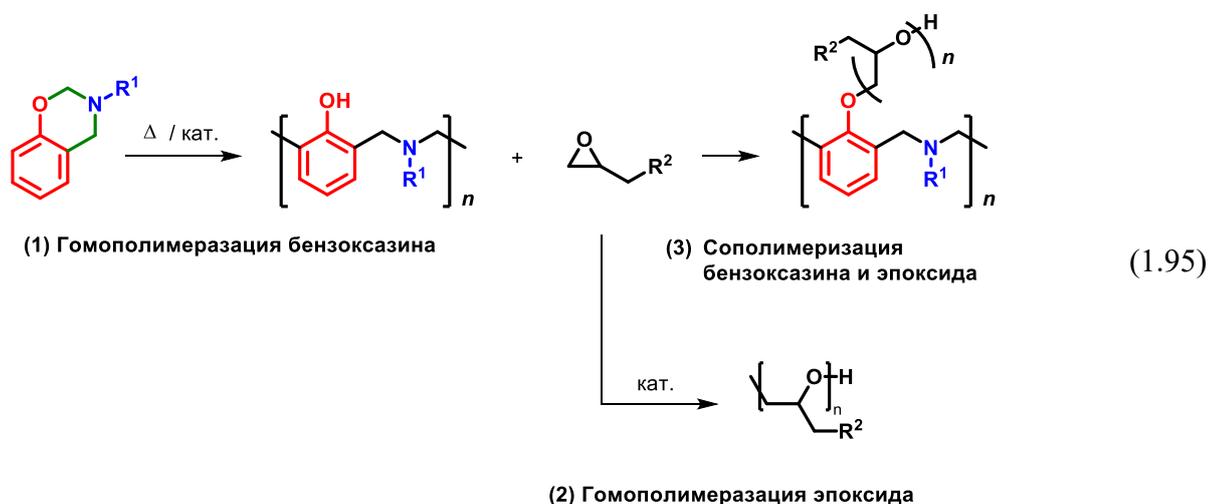


(1.94)

### 1.2.4.8 Отверждение смесей бензоксазинов и эпоксидов

Несмотря на превосходные свойства, полибензоксазины обладают относительно низкой плотностью сетки по сравнению с другими терморезистивными полимерами [260], природа их необычных свойств обусловлена большим количеством внутримолекулярных водородных связей [454, 455], образующих сложно структурированную физическую сетку. Для модификации свойств полибензоксазинов может использоваться сополимеризация бензоксазинов с эпоксидными смолами, при этом увеличивается плотность поперечных связей и меняется структура полибензоксазинов за счет взаимодействия фенольных гидроксильных групп в полибензоксазине с эпоксидными группами. При этом понижается модуль упругости, но возрастает теплостойкость, а также предельная деформация и разрушающая прочность [456]. Сополимеризация бензоксазина и эпоксидных смол происходит при высоких температурах после основной реакции полимеризации бензоксазинов [457].

При полимеризации смеси бензоксазин-эпоксидная смола в присутствии катализатора могут протекать реакции трех типов, включая гомополимеризацию бензоксазина, гомополимеризацию эпоксидной смолы и сополимеризацию бензоксазин-эпоксидной смолы (схема (1.95) [314]).



Для селективной полимеризации компонентов смеси можно использовать различные катализаторы и/или температурные режимы для контроля кинетики указанных реакций. В результате структура получаемого полимера может представлять собой взаимопроникающую сетку гомополимеров, привитой сополимер или их комбинацию, что позволяет регулировать конечные свойства материала [458]. Соплимеризация бензоксазин-эпоксидной смеси на основе бисфенола А в присутствии термолатентного катализатора (соли *n*-толуолсульфокислоты и аминов) протекает быстрее и приводит к получению полимера с превосходными механическими свойствами, существенно выше, чем у отвержденной смеси бензоксазина и эпоксида без

катализатора, предположительно вследствие более высокой плотности поперечных связей [312, 447]. Тем не менее, исследование сополимеризации бензоксазин-эпоксидной смеси в присутствии ЕМІ позволяет предположить, что гомополимеризация эпоксидной смолы, катализируемая ЕМІ, происходит при более низких температурах, а сополимеризация остатков эпоксидной смолы с бензоксазином происходит при повышенных температурах [459].

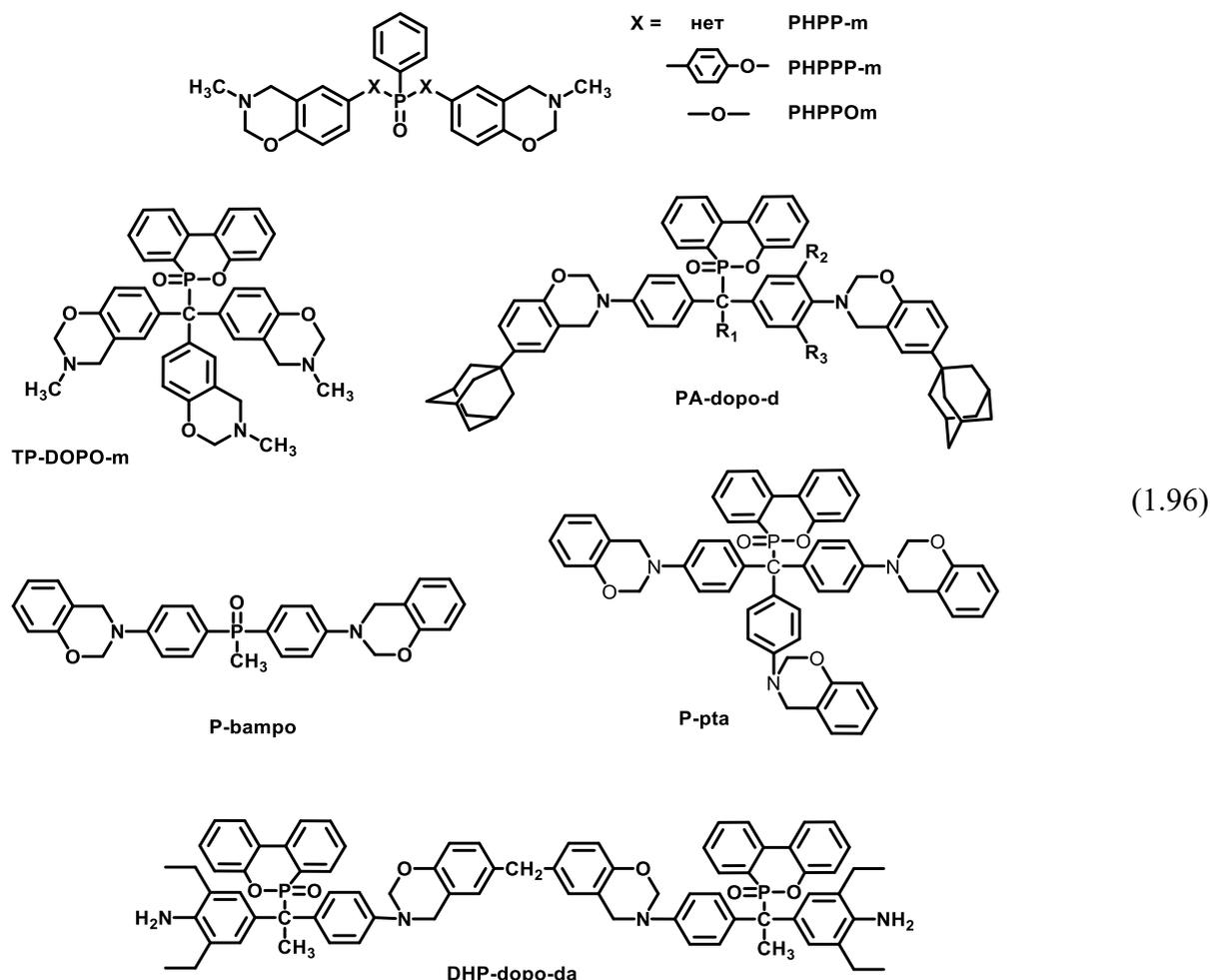
### 1.2.5 Фосфор- и фосфазенсодержащие бензоксазины

Хотя в сравнении с эпоксидными смолами полибензоксазины менее горючи, без модификации многие из них не отвечают требованиям наивысшего класса огнестойкости V-0 по UL-94 (аналог ПВ-0 по ГОСТ 28157-2018). Поскольку на практике в состав связующих на основе бензоксазинов часто вводят эпоксины для повышения технологичности, это еще более ухудшает огнестойкость. Одним из способов компенсации этого нежелательного следствия является использование фосфор- и фосфазенсодержащих компонентов бензоксазиновых связующих.

Фосфорсодержащие соединения обладают свойствами антипирена из-за их способности ингибировать горение и способствовать образованию вспученного слоя, препятствующего передаче теплового потока в зону деструкции и образования необходимых для горения летучих газообразных соединений. Поэтому включение атомов фосфора в мономерные бензоксазины может значительно повысить огнестойкость ПБз [317]. В 2006 году Ишида и сотр. [460] получили бензоксазины ВНРР-*m*, ВНРРР-*m* и ВНРРО-*m* по классической схеме конденсации метиламина, формальдегида и фосфорсодержащих бисфенолов, формулы которых представлены на схеме (1.96). ТГА анализ полимеров показал, что введение атомов фосфора в структуру ПБз увеличивает выход коксового остатка и сдвигает температурные интервалы термической деструкции в область более высоких температур.

Лин и сотр. [461] синтезировали фосфорсодержащий бензоксазиновый мономер TP-DOPPO-*m* конденсацией фосфинированного трифенола, метиламина и формальдегида (см. схему (1.96) [316]). Они сополимеризовали полученный мономер с бензоксазином на основе бисфенола F (BF-*a*) и с диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА), варьируя количество фосфорсодержащего мономера. В результате термические характеристики и огнестойкость полученных сополимеров повышались с увеличением содержания фосфорсодержащего бензоксазина. Температура стеклования сополимера с ДГЭБА достигла 252 °С, а температура 5%-ой потери массы 351 °С. Лин и коллеги получили фосфорсодержащие бензоксазины PA-dopod (1.96) одностадийным взаимодействием диамина, адамантан-замещенного фенола и параформальдегида в системе растворителей толуол/этанол [462]. Кадиз и сотр. синтезировали фосфорсодержащий бензоксазин P-bampro (1.96) используя трехстадийный метод из бис(*m*-аминофенил)метилфосфиноксида [463]. При исследовании композиций P-bampro и BA-*a*

отмечено, что температура стеклования повышалась по мере увеличения содержания P-bampo в смеси. Достигнутые значения кислородного индекса сополимеров находятся в диапазоне 38-43.

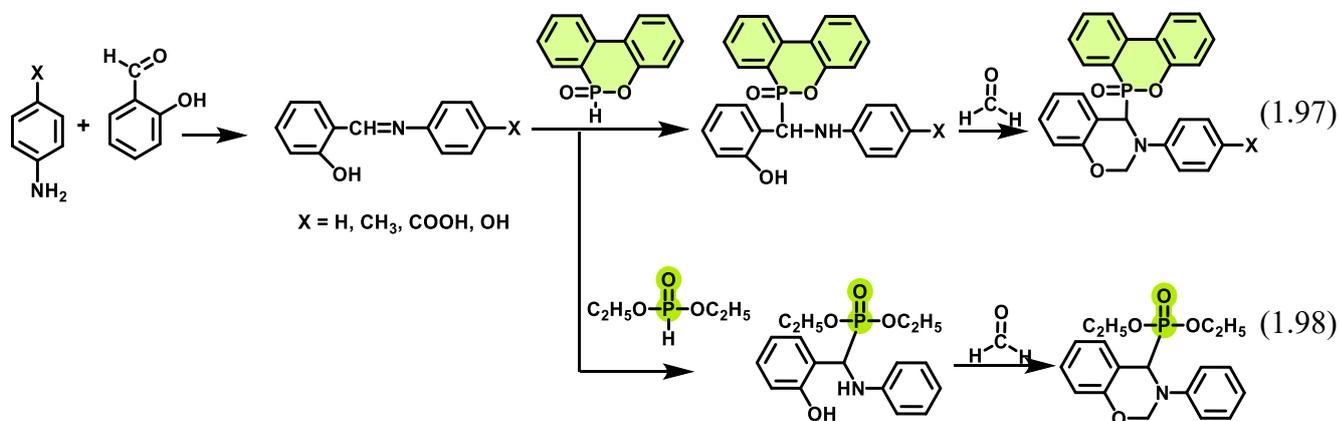


Также трехстадийным методом получен фосфорсодержащий бензоксазин P-pta (1.96) из фосфинированного триамина [464]. После сополимеризации фосфорсодержащего трибензоксазина P-pta с BF-a или P-ddm, значения температуры стеклования и модуля накопления сополимеров увеличивались в каждой системе. Класс огнестойкости V-0 по стандарту UL-94 достигается при содержании фосфора в сополимере в 1,81 и 1,08 масс. % для композиций с BF-a и P-ddm, соответственно. В 2013 году Лин и коллеги сообщили о получении аминофункционального фосфорсодержащего бензоксазина DHP-dopo-da (1.96) взаимодействием стерически затрудненного диамина с диальдегидом через трехстадийный метод [465]. Асимметричный диамин, в котором аминогруппа при бензольном кольце реагирует с альдегидом только по одной стерически незатрудненной аминогруппе, а вторая защищена алкильными группами в *орто*-положении и потому оказывается нереакционноспособной. При этом последняя реагирует с ангидридами, что позволило сополимеризацией различных диангидридов и аминофункционального бензоксазина получить серию поли(бензоксазин)имидных термореактивных пленок с повышенной температурой стеклования, меньшей усадкой,

повышенной огнестойкостью, сохраняя средневысокие характеристики термической стабильности и механических свойств, по сравнению с обычными полиимидами.

Другим типичным методом синтеза фосфорсодержащих бензоксазинов является реакция (1.97) оснований Шиффа с соединениям фосфора, содержащими подвижный водород [466]. По аналогичной схеме, трехстадийным методом [467] получен DOPO-содержащий монобензоксазин ( $X = H$ ). ПБз с различным содержанием фосфора были получены сополимеризацией этого мономера и мономера ВА-а. Значения кислородного индекса сополимеров увеличивались с 31,8 до 40 при содержании фосфора от 0 до 7,8 масс: %.

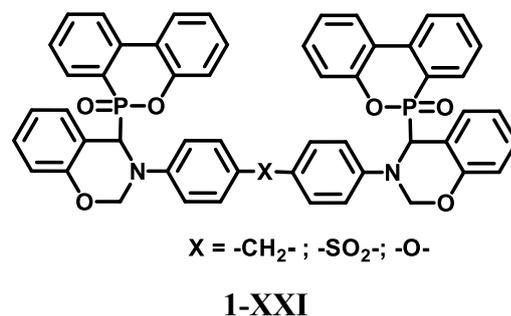
Диэтилфосфонатсодержащий бензоксазиновый мономер синтезирован трехстадийным методом [468] по схеме (1.98). Установлено, что при нагревании фосфонатные группы в структуре бензоксазина могут превращаться в группы фосфоновой кислоты, которые катализируют раскрытие оксазинового кольца при термической полимеризации или сополимеризации бензоксазиновых мономеров. Кроме того, такой фосфонатсодержащий мономер может служить модификатором, как для различных ПБз, так и для других типов терморезистивных смол. Модифицированные таким мономером композиции бензоксазиновых смол показали пониженную пиковую температуру отверждения (около 190 °С), в сравнении с обычными бензоксазиновыми мономерами, у которых эта температура находится в интервале 230-250 °С.



Лин и сотр. [469] сообщили о получении по схеме (1.97) фосфорсодержащих бензоксазинов с использованием различных ароматических аминов с заместителями в *para*-положении. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), температуры стеклования полученных ПБз на основе указанных мономеров составили 124, 161 и 205 °С для  $x = CH_3, OH, COOH$ , соответственно. Известно [470], что монобензоксазины преимущественно полимеризуются с образованием линейных полимеров. В работе [469] показано, что температура стеклования и структура образующегося полимера зависит от природы заместителя, так при  $x = CH_3$ , полимер имеет  $T_c = 124$  °С, линейное строение и растворим в полярных растворителях, таких как диметилацетамид, диметилсульфоксид и N-метилпирролидон. При  $X = OH$ , полимер имеет

пространственно разветвленную структуру за счет дополнительных реакционных *орто*-положений при фенольной гидроксильной группе, ограничено растворим в вышеприведенных растворителях, а  $T_c$  сравнима с ПБз на основе бифункциональных мономеров, например, с ВА-а. В случае с ПБз с  $X = \text{COOH}$ , после отверждения при  $220^\circ\text{C}$  наблюдается самая высокая температура стеклования за счет образования феноловых эфиров через реакцию карбоксильной группы с фенольной гидроксигруппой [471], образованной при раскрытии оксазинового цикла.

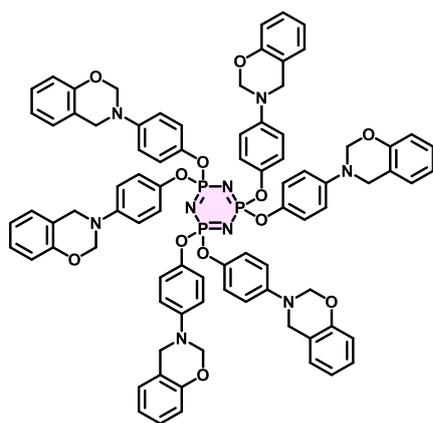
На основе схемы (1.97) разработан упрощенный одностадийный метод синтеза фосфорсодержащих бензоксазинов на основе диаминов 1-XXI [472]. Температуры стеклования ПБз на основе этих мономеров составили  $184^\circ\text{C}$  ( $x = -\text{CH}_2-$ ),  $187^\circ\text{C}$  ( $x = -\text{SO}_2-$ ) и  $169^\circ\text{C}$  ( $x = -\text{O}-$ ). Значения  $T_c$  зависят от строения исходного диамина, так ПБз с полярной сульфогруппой имеет самую высокую температуру стеклования и, напротив, ПБз с гибкой эфирной связью, обладает самой низкой  $T_c$ .  $T_c$  ПБз на основе 4,4'-диаминодифенилметана и фенола (P-ddm) составляет  $208^\circ\text{C}$  [365], что на  $24^\circ\text{C}$  выше, чем у аналогичного DOPO-содержащего полибензоксазина [316].



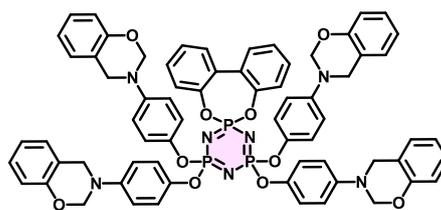
По аналогичной схеме синтезированы фосфоразотсодержащие отвердители эпоксидов взаимодействием DOPO с основаниями Шиффа на основе 3-метокси-4-гидроксибензальдегида и ароматических диаминов [473]. Отвержденные синтезированными соединениями эпоксидные смолы показали высокую скорость затухания пламени и достигли наивысшего класса огнестойкости V-0 по стандарту UL-94, при содержании фосфора в 0,73 - 0,75 масс. %. Введение в состав полимера жесткой и объемной органической группы, содержащей высокостабильную связь P-O-C, придает ему высокую термо- и огнестойкость [316].

Использование фосфоразотсодержащих соединений, например, циклических фосфазенов в качестве основы для синтеза бензоксазиновых мономеров представляется наиболее перспективным способом получения ПБз с повышенной огнестойкостью.

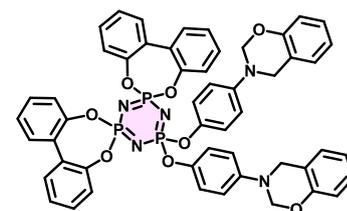
Трехстадийным методом получены гексафункциональные бензоксазины 1-XXII [166] на основе 4-аминофенокси-производных ГХФ и аналогичные продукты пониженной функциональности путем введения в ядро ГХФ 1 (1-XXIII) или 2 спиро-фрагментов (1-XXIV) [165]. Описаны производные ГХФ и карданола [229].



1-XXII



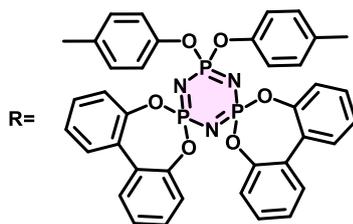
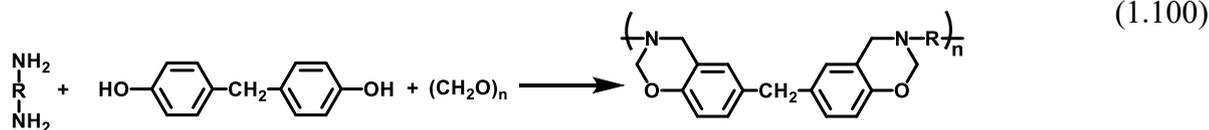
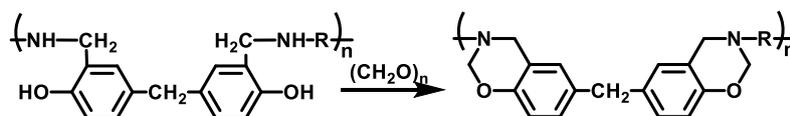
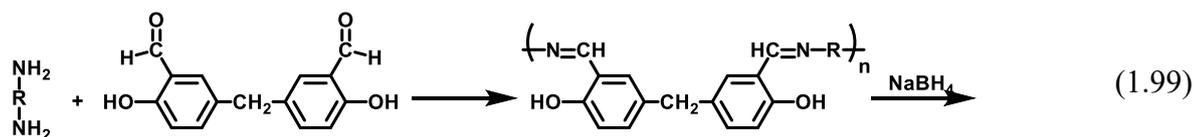
1-XXIII



1-XXIV

Скорость отверждения спирофосфазеновых бензоксазинов увеличивается при большем числе бензоксазиновых заместителей. Фосфазен-бензоксазины с бифенильными группами в структуре обладают высокой термо- и огнестойкостью, с сохранением на высоком уровне механических свойств. Бензоксазины с различной функциональностью на основе ГХФ могут выступать в роли модификаторов для других бензоксазиновых мономеров. Так, в работе [163] бензоксазины на основе фенола (Р-а) и бисфенола А (ВА-а) были модифицированы ранее синтезированными фосфазен-бензоксазинами [165]. Введение до 20 масс. % фосфазенсодержащих бензоксазинов позволяет, как повысить степень сшивки для мономера Р-а, так и улучшить термо- и огнестойкость композиций для каждого выбранного мономера. Температура стеклования полученных сополимеров возрастает на величину до 30 °С. Отмечено, что повышение температуры стеклования зависит от функциональности введенного модификатора. Для монофункционального мономера Р-а  $T_c$  сополимера повышается с ростом функциональности модификатора, а в случае с бифункциональным мономером ВА-а наблюдается несколько другая картина. Введение гекса- и тетрафункционального модификатора в сополимер обеспечивает идентичный рост температуры стеклования, а при использовании бифункционального модификатора достигается наибольшее значение  $T_c$ . Авторы работы объясняют эту зависимость близкой функциональностью ВА-а и фосфазенового модификатора, которая позволяет получить более упорядоченный сополимер и полностью реализовать теплостойкость модификатора.

Линейные олигобензоксазины с циклотрифосфазеновым заместителем в основной цепи синтезированы в 2014 году [164]. Во многом, в этой работе повторяется подход использованный ранее [165, 166]. В качестве амина использовали фосфазен пониженной функциональности с двумя бифенильными заместителями, через который путем трехстадийного синтеза по схеме (1.99), либо одностадийным методом (1.100) получали линейные олигобензоксазины с фосфазеновым заместителем в основной цепи.

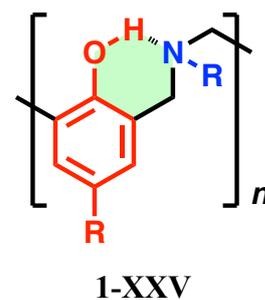


Полибензоксазины на основе мономерных и олигомерных бензоксазинов с фосфазеновым заместителем в целом продемонстрировали высокую термо- и огнестойкость. Однако бензоксазин-фосфазены пока остаются малоизученными.

### 1.2.6 Водородные связи в полибензоксазинах

Многие из необычных свойств, описанных выше, можно объяснить образованием в полибензоксазинах сложной системы водородных связей. В полибензоксазинах существует несколько их форм, включая меж- и внутримолекулярные  $\text{OH}\dots\text{OH}$ ,  $\text{OH}\dots\text{N}$  водородные связи с образованием 6-членных внутримолекулярных циклов и взаимодействия  $\text{OH}\dots\pi(\text{Ar})$ . Рентгеноструктурное кристаллографическое исследование модельного димера [474], молекулярное моделирование [475], твердотельный  $^1\text{H}$  NMR высокого разрешения с двойной квантовой техникой [476–478] и ИК-Фурье спектроскопия модельных олигомеров [454, 455, 479–483] — все это доказывает образование как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей.

Они достаточно устойчивы и могут сохраняться вплоть до температуры стеклования, даже в тех случаях когда  $T_c$  превышает  $300^\circ\text{C}$  [454]. Особый интерес представляет стабильная шестичленная водородная связь типа 1-XXV, которая объясняет гидрофобность, низкую диэлектрическую проницаемость, высокий выход кокса и высокий модуль упругости.



Рентгеновский анализ, молекулярное моделирование [474, 484] и твердотельная двухквантовая ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопия [478] указывают на формирование локальной спиральной структуры (рисунок 1.14), обусловленной водородной связью.

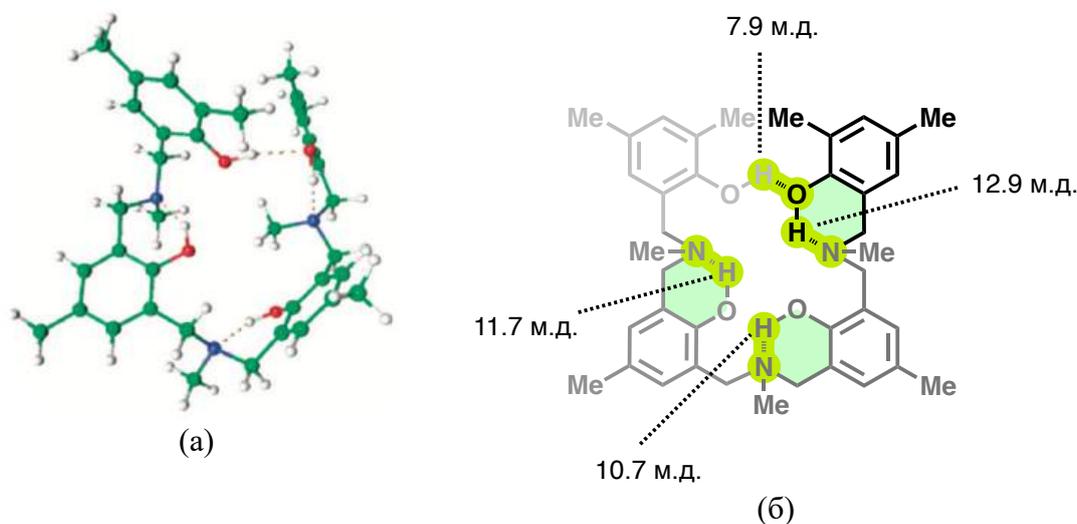
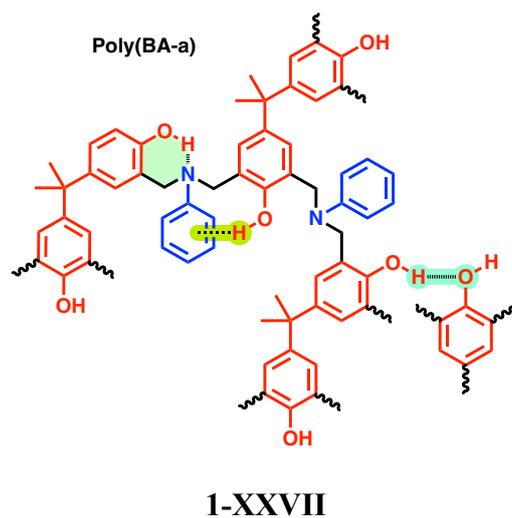
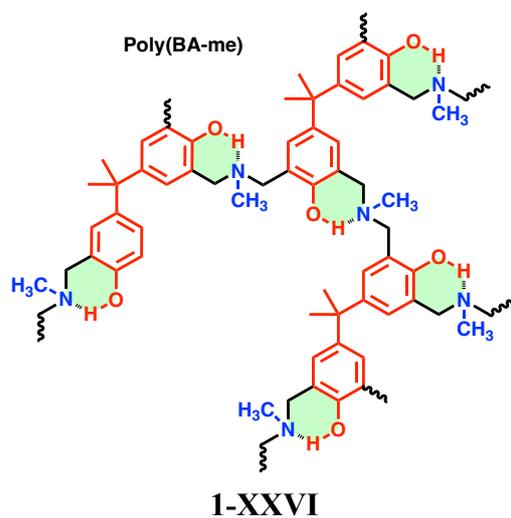


Рисунок 1.14 – Сворачивающиеся в спираль 3D-структура тетрамера метилбензоксазина, полученная *ab initio* и рентгеноструктурными методами (а); и структурная формула с указанием химических сдвигов гидроксильных протонов, участвующих в образовании водородных связей, полученных двухквантовой  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией (б)

Доля внутримолекулярных водородных связей по сравнению с межмолекулярными водородными связями зависит от природы используемых аминов. Так, полимер на основе ВА-me 1-XXVI в основном содержит внутримолекулярные водородные связи  $-\text{OH}\cdots\text{N}$ , в то время как полимер ВА-а 1-XXVII имеет значительную долю межмолекулярных водородных связей (метиламин имеет большее значение  $pK_a$  в сравнении с анилином) [485].

Полибензоксазины в сравнении с другими реактопластами отличаются на 20-50% большим модулем упругости при их относительно меньшей плотности сшивки. Как и сетчатые, линейные полибензоксазины не кристаллизуются.

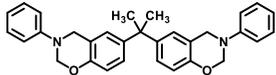
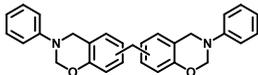
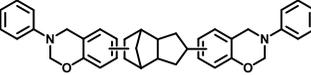
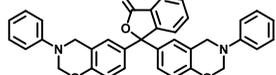
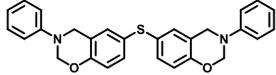
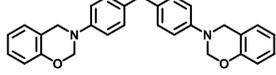
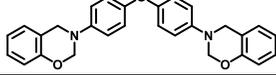
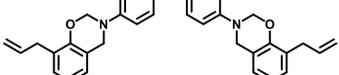
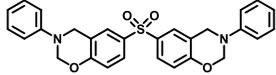


### 1.2.7 Коммерчески-доступные бензоксазины

Бензоксазиновые мономеры коммерциализованы Shikoku Corporation (Япония) с 2000 г. и Huntsman Corporation (США) с 2008 года. Сегодня бензоксазиновая продукция представлена производителями мономеров (Huntsman Corporation, Shikoku Chemicals и др.) и полуфабрикатов на их основе: препрегов, связующих, клеевых материалов, компаундов и проч. (Kaneka Aerospace (Henkel), Airtech и др.). Среди них не менее 12 коммерчески-доступных мономеров (важнейшие представлены в таблица 1.5), производимых 8-ю производителями. Мировое производство бензоксазиновых мономеров составляет порядка 7 тыс. тонн ежегодно [486]. Объем мирового рынка полуфабрикатов на основе бензоксазинов в 2024 году достиг 90 млн долларов США, а к 2030 году, как ожидается, достигнет 120-130 млн долларов США, при этом среднегодовой темп роста составит 4-5% в прогнозируемый период 2023–2030 годов [487–489].

Основные коммерчески-доступные мономеры представлены в таблице 1.5. Наибольшее рыночное значение имеют мономеры BA-a и BF-a (более 60% потребления в составе связующих и препрегов), а также мономер P-d. Большинство относится к 1-му поколению и классу дибензоксазинов на основе дифенолов. Можно выделить два мономера типа Б на основе диаминов (4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-оксидианалина) P-d и P-oda производства Shikoku, ASCO Pharm и JFE. Единственный функционализированный мономер 2-го поколения на основе о-аллилфенола и 4,4'-диаминодифенилметана производится Shikoku Chemicals и предназначен для сополимеризации и использования в составе композиций, содержащих бисмалеимиды.

Таблица 1.5 – Некоторые коммерчески-доступные бензоксазиновые мономеры и их основные технологические и термические характеристики. Приведены данные производителей, а в случае их отсутствия – литературные данные (подчеркнуты)

№	Химическая формула / описание	Шифр	Основные производители	Торговое название	Форма <sup>1</sup> , Т <sub>разм</sub> , °С	$\eta$ , мПа·с / °С	$\tau_{\text{гел}}$ , с / °С	Пик $\Delta H_{\text{отв}}$ , °С <sup>2</sup>	Свойства полимера				Ссылки
									T <sub>c</sub> , °С	T <sub>5%</sub> , °С	UL-94	% кокса, 800 °С	
1.		BA-a	Hunstman ACO Pharm JFE	MT 35610 AIBZ430 JBZ-BA100N	55-65	0.3-0.9 / 120	980-1400 / 190 140-450 / 220	232	160-170	325	-	29	[490]
2.		BF-a	Hunstman Shikoku Konishi и др.	MT 35700 F-a BF-BXZ	50	0.8-2.6 / 120	550-800 / 190 200-450 / 220	230	145-155	335	V-1	<u>45</u>	[490]
3.		DCP-a	Hunstman	MT 36000	н/д	3.7-4 / 110	600-900 / 190	н/д	140	н/д	-	н/д	[490]
4.		PP-a	Hunstman	XU 8282-1	70%/МЭК	0.1-3 / 25	300-600 / 190	243	190-200	305	V-0	51	[490]
				MT 35800	98-103	3.5-4 / 110							
5.		TD-a	Hunstman	MT 35910	н/д	0.1-0.5 / 110	150-300 / 200	н/д	160-170	н/д	V-1	<u>57</u>	[490] [491]
6.		P-d	Shikoku ACO Pharm JFE	P-d AIBZ483 JBZ-DP100N	80	3.5-11.5 / 120	570 / 180	<u>370</u>	190-200	357	V-0	42	[336, 492-494]
7.		P-oda	JFE	JBZ-OP100	60-90	0.2-0.7 / 150	н/д	<u>371</u>	170	388	V-0	н/д	[336, 494]
8.		ALP-d	Shikoku	ALP-d	н/д	н/д	н/д	н/д	139 <sup>(3)</sup>	324	н/д	38	[492]
9.		BS-a	Konishi	BS-BXZ	н/д	н/д	н/д	211	<u>224</u> <sup>(3)</sup>	<u>366</u>	н/д	<u>66</u>	[6,7]

<sup>1</sup> Твердая (стеклообразная), светло-желтый порошок или чешуйки если не указано иное

<sup>2</sup> Значения пиковой температуры отверждения по данным ДСК определены при скорости нагревания 10 град/мин если не указано иное

<sup>3</sup> Найдено по пику  $\tan \delta$  (ДМА)

Чистые мономеры после отверждения образуют полибензоксазины с хорошими механическими свойствами, однако их технологические свойства не удовлетворяют требованиям производства. В этой связи, на практике бензоксазины выступают лишь одним из компонентов связующих, которые разрабатывают в соответствии с принципами, которые будут описаны далее. Лидирующими производителями бензоксазиновых связующих являются Huntsman, Канека Aerospace, препрегов – Airtech, Gurit, Kaneka Aerospace, а также SHD Composites (таблица 1.7). Отдельно стоит выделить основные коммерчески-доступные бензоксазиновые связующие и препреги, соответствующие авиационным стандартам (таблице 1.6).

Таблица 1.6 – Некоторые коммерчески-доступные бензоксазиновые связующие и препреги и их характеристики горючести, дымовыделения, токсичности

Свойство	Требования, единица измерения	Стандарт испытания	Свойства горючести, дымовыделения, токсичности			
			Связующее Huntsman MT 35710	Связующее STD-813L	Связующее Henkel (Канека) BZ 9910 <sup>(1)</sup>	Препрег Gurit RB1000
<b>Вертикальный тест на горючесть</b> , 60 с воздействия пламени		FAR 25.853(a)				
Время затухания	< 15 с		0.0	н/д	н/д	0
Длина обугливания	< 6 " (152 мм)		3.7 (94)			3.2 (80)
Горение капель	< 3 с		0.0			0
<b>Удельная оптическая плотность дыма</b>	< 200 DS	FAR 25.853(d)	11	н/д	58	19
<b>Тепловыделение</b>						
Полное	< 65 кВт·мин/м <sup>2</sup>	FAR 25.853(d)	18			25
Пиковое	< 65 кВт/м <sup>2</sup>		29			30
<b>Токсичность</b>		Стандарты безопасности				
HCN	< 150 / 150 м.д.	Boeing	2	< 1	1	н/д
CO	< 1000/3500 м.д.	BSS 7239	19	200	90	
NO <sub>x</sub>	< 100 / 100 м.д.	/	3	50	10	
SO <sub>2</sub>	< 100 / 100 м.д.	Airbus	0	<1	0	
HF	< 200 / 100 м.д.	ABD0031	1	<1	0	
HCl	< 500 / 150 м.д.		0	5	0	

### 1.2.8 Принципы создания связующих и материалов на основе бензоксазинов

Особенностью связующих на основе бензоксазинов является латентность и широкое технологическое окно. Так, отверждение различных бензоксазиновых мономеров обычно проводят при температуре от 130 до 220°C. Температура плавления (стеклования) неотвержденных бензоксазинов обычно составляет не менее 50-70°C, а удовлетворительная для переработки трансферными методами вязкость достигается при температурах выше 80-100°C. При расплавлении (размягчении) вязкость резко понижается и обычно является недостаточной для использования в препрегах.

Таблица 1.7 – Коммерчески-доступные бензоксазины, связующие на их основе и их основные технологические и физико-механические характеристики.

№	Торговое название (мономер)	Описание	$\eta$ , Па·с / при T, °C	Режим отверждения T, °C / ч	$\tau_{гел}$ , с / при T, °C	Свойства отвержденного материала ненаполненного связующего						$K_{1C}$ , МПа·с <sup>0.5</sup>	$G_{1C}$ , Дж/м <sup>2</sup>	КТР, 10 <sup>-6</sup> /К	Термические свойства полимера			Ссылки
						при растяжении			при изгибе						T <sub>g</sub> <sup>1</sup> , °C	T <sub>5%</sub> , °C	UL-94	
						$\sigma_B$ , МПа	E, ГПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_B$ , МПа	E, ГПа	$\epsilon$ , %							
1.	Huntsman MT 35610	Мономер ВА-а	0.1-1/125	180/2 200/4	160-450/ 200	57	5,1	1,15	138	5,3	2,3	0,74	114	н/д	160/ 145	325	-	[490]
2.	MT 35610 + CY179-1	75 м.ч. ВА-а + 25 м.ч. ЭС <sup>2</sup>	н/д	180/2 200/2	403/200	36	4,5	0,76	107	4,8	2,1	0,58	91	н/д	218/ н/д	345	-	[490]
3.	MT 35610+ GY6010	75 м.ч. ВА-а + 25 м.ч. ЭС <sup>3</sup>	н/д	220/2	430/200	40	4,1	0,85	123	4,8	2,5	0,59	104	н/д	152/ н/д	333	-	[490]
4.	Huntsman MT 35700 Shikoku F-a	Мономер ВF-а	1-7/ 100	170/3 180/2 200/4	200- 450/220	69	5,6	н/д	127 161	6,8 5,2	н/д	0,66	80	55	150/ 140	335	V-1	[490]
5.	Huntsman MT 35910 (TD-a)	Мономер	0,1-0,5/ 110	160/2 180/2	150-300/ 200	46	4,5	1,0	105	4,5	2,1	0,57	82	н/д	195/ 170	н/д	V-1	[490] [491]
6.	Shikoku (P-d)	Мономер	~0.5/100	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	183	5,3	н/д	н/д	н/д	49	200	377	V-0	[497]
7.	Huntsman MT 35710 FST	Связующее <sup>4</sup>	6.0/50 ~0.4/100	150/2 177/4	300-450/ 200	61/ 457	4.86 / 28	1.15 / -	121 / 663	5.21 / 26	2.3 / -	0.92	200	н/д	144/ 130	н/д	V-0	[490]
8.	SHD BX180-220	Оснасточный препрег <sup>5</sup>	н/д	160/2 180/2	н/д	105	4,5	2,1	46	4,5	1,0	0,57	82	н/д	226/ 213 <sup>6</sup>	н/д	н/д	[498]
9.	Henkel 99120	Инфузионное связующее	1/120	180/1.5	н/д	97	3,7	4,6	146	3,5	н/д	н/д	471	н/д	188/ 145	н/д	н/д	[499]

<sup>1</sup> Сухой материал / через 48 часов в кипящей воде

<sup>2</sup> Жидкая циклоалифатическая смола марки Araldite® CY179-1 с ЭЭВ 131-143 г/экв

<sup>3</sup> Стандартная эпоксидно-диановая смола марки Araldite® GY6010 с ЭЭВ 182-192 г/экв

<sup>4</sup> 13-слойный ламинат на основе стеклоткани 7781 с объемом волокна (50%), отверждения: 2 часа при 150 °C + 2 часа при 177 °C

<sup>5</sup> Приведены свойства ненаполненного связующего препрега

<sup>6</sup> Найдено по пику  $\tan\delta$  (ДМА)

Таким образом, применение бензоксазиновых мономеров в настоящее время ограничено системами «горячего» отверждения, а также накладывает определенные ограничения на применяемую оснастку: требует подогрева пакета для инфузии/RTM, ванны со связующим в процессе намотки, а для использования в препрегах могут требоваться модификаторы для достижения необходимых значений вязкости.

В то время как в академическом секторе для регулирования свойств полимерного материала преобладает молекулярный дизайн мономеров, на практике, отраженной в патентной литературе (например, [500–510]) и прежде всего обусловленной потребностями авиационной отрасли и транспортного машиностроения, при разработке связующих на основе бензоксазинов доминируют следующие принципы:

- используются только коммерчески доступные мономеры;
- предпочтительной является препреговая форма применения связующего;
- поскольку бензоксазиновые мономеры характеризуются достаточно высокой температурой плавления (размягчения) порядка 80-100°C, а вязкость расплава низкая, то для регулирования реологических свойств связующего, адаптации для препреговой технологии и для повышения теплостойкости вводят до 50% по массе разнообразных эпоксидных смол;
- температура отверждения большинства бензоксазинов и их смесей с эпоксидными смолами превышает негласный стандарт индустрии для высокотемпературных связующих 350°F (177°C), либо отверждение при такой температуре слишком длительное (более 10-12 часов), что вкупе с автоклавной технологией формования из препрега делает производство нерентабельным. Поэтому в систему вводят катализаторы, как правило используют латентную систему фенольного и/или аминного, а также уретанового типа в количестве от 0.1 до 10-20%;
- категория стойкости горению чистых полибензоксазинов на основе коммерческих мономеров составляет обычно V-1, что является недостаточным для авиационных и железнодорожных стандартов, а разбавление эпоксидной смолой дополнительно ухудшает этот показатель. Поскольку в гражданских областях недопустимо применение галогенсодержащих антипиренов, а использование гетерогенных дисперсных антипиренов (фосфатов аммония, оксидов металлов и т.п.) не позволит переработать связующее трансферными методами, а эксплуатационные свойства не достигнут требований для конструкционных материалов, то для обеспечения требований соответствия стандартам огнестойкости, в композицию часто вводят 5-20% фосфорсодержащих антипиренов. Сопоставление свойств бензоказинов и других реактопластов

На рисунке 1.15 и в таблице 1.8 представлено сравнение усредненных свойств интерьерных бензоксазиновых связующих производства Huntsman и Henkel (Kaneka) и сопоставимых по технологичности и назначению композиции на основе эпоксидных смол. Как

видно, немного уступая по механическим свойствам и теплостойкости, по остальным важнейшим качествам бензоксазины превосходят эпоксидные и другие классы связующие.

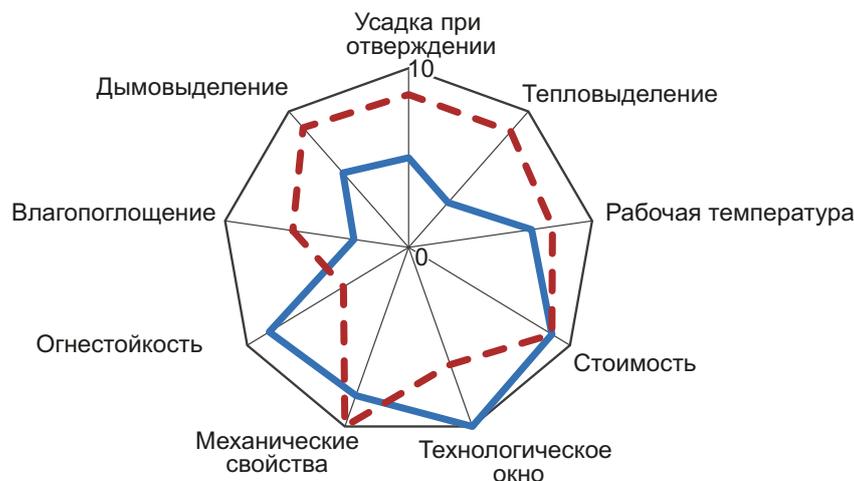


Рисунок 1.15 – Сопоставление композиций пониженной горючести на основе бензоксазинов (сплошная линия) и эпоксидных смол горячего отверждения (пунктирная линия) по потребительским качествам

Таблица 1.8 – Ориентировочные свойства термореактивных матриц на основе связующих горячего отверждения [315, 316, 485]

Свойства	Эпоксидные смолы	Фенольные смолы	Циановые эфиры	ПБз
Температура отверждения, °С	25-180	15-190	180-250	160-220
Температура эксплуатации, °С	180	200	150-200	130-280
Усадка при отверждении, %	>3	0,002	~3	~0
Температура стеклования $T_c$ (°С)	150-220	170	250-270	170-340
Предел прочности на разрыв, МПа	90-120	24-45	70-130	100-125
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,1-3,8	3-5	3,1-3,4	3,8-4,5
Относительное удлинение, %	3-4,3	0,3	2-4	2,3-2,9
Температура начала деструкции, (°С)	260-340	300-360	400-420	380-400

### 1.2.9 Применение материалов на основе бензоксазинов

Полибензоксазины – перспективный класс термореактивных полимеров, получаемых полимеризацией бензоксазиновых мономеров с раскрытием бензоксазинового цикла без выделения низкомолекулярных побочных продуктов, в том числе без применения инициаторов [314], катализаторов и отвердителей [315, 316, 485]. Полибензоксазины применяются (рисунок 1.16) прежде всего в качестве связующих для полимерных композиционных материалов и компаундов в аэрокосмической и оборонной промышленности, автомобилестроении, электротехнике и электронике, а также строительстве [511, 512].



Рисунок 1.16 – Применение бензоксазиновых мономеров [314]

Бензоксазины характеризуются высокими эксплуатационными свойствами, в том числе хорошей механической прочностью и жесткостью [326, 513–518], высокой теплостойкостью и термической стабильностью [425, 519–526], высоким выходом кокса и негорючестью [461, 467, 527], хорошей химической стойкостью и низким водопоглощением [483, 528, 529], околонулевой усадкой при полимеризации [518, 530–532], хорошими диэлектрическими свойствами [533–536], а также возможностью получения материалов с низкой свободной энергией поверхности (более низкой в сравнении с политетрафторэтиленом) [339, 537–539]. По совокупности перечисленных свойств бензоксазины превосходят известные связующие эпоксидного, фенол-формальдегидного и полиэфирного типа и приближаются к более дорогим высокотемпературным связующим, таким как бисмалеимиды, циановые эфиры и др. При этом бензоксазины хорошо совмещаются с полимерами указанных классов.

Применение бензоксазинов в качестве компонентов интерьерных материалов обусловлено прежде всего сочетанием так называемых FST свойств (Flame, Smoke, Toxicity): огнестойкость, низкое выделение дыма, его низкая токсичность [315, 316, 485]. Ряд материалов на основе бензоксазинов, в частности негорючий препрег PB1000 (Gurit) успешно прошли испытания на соответствие авиационным правилам (FAR-25), а также внутренним стандартам компаний Boeing и Airbus. Рекомендовано (рисунок 1.17) применение бензоксазиновых препрегов и связующих для боковых панелей интерьера, крышек багажных полок, панелей пола и др.

Это качество является важнейшим в таких сегментах как гражданское авиастроение, судостроение (основные конструкции малых и средних судов, межотсечные переборки и перегородки в субмаринах [540]), транспортное машиностроение. В космической технике бензоксазины рассматриваются прежде всего в качестве более доступной альтернативы цианат-эфирным смолам – материалам с низким поглощением влаги для ответственных элементов конструкций, в которых недопустимо образования микропор вследствие испарения сорбированной воды в космическом пространстве.

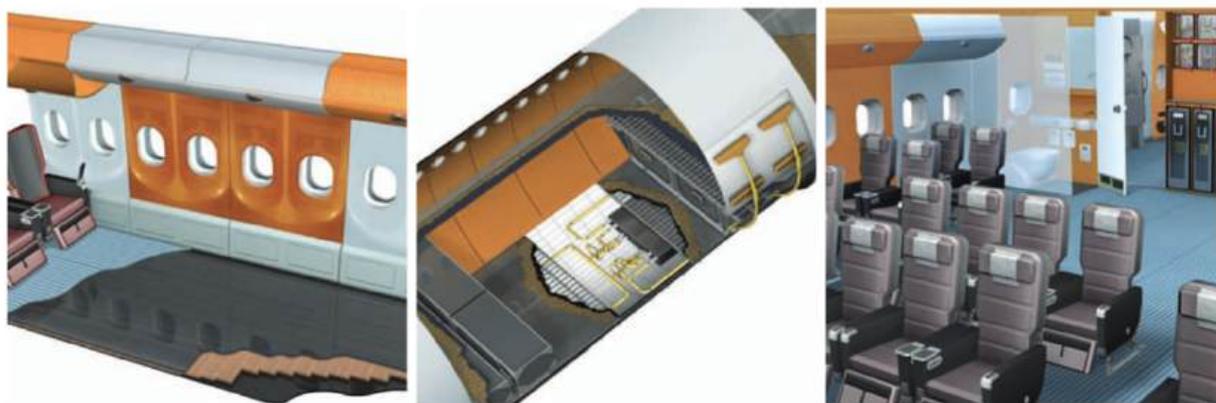


Рисунок 1.17 – Элементы интерьера гражданской авиации (выделены оранжевым), для которых целесообразно использование бензоксазиновых связующих (рекомендация Gurit и других производителей)

В железнодорожном транспорте бензоксазиновые материалы разрабатываются прежде всего в Европе для удовлетворения ужесточающимся требованиям стандартов (EN-45545 [541]), ориентированных на обеспечение пожарной безопасности при потенциальном возгорании в туннелях [542]. Аналогичное направление применения в качестве интерьерного и конструкционного материала справедливо и для прочей техники для гражданских пассажироперевозок. Материалы на основе бензоксазинов внедряются крупными авиастроительными компаниями Boeing и Airbus в том числе для крупногабаритных узлов. Часто бензоксазиновые материалы рассматривают как более доступную замену бисмалеимидным (BMI) связующим. Примерами являются пленочный клей Airtech Beta 8610 и бензоксазиновый препрег Henkel, сертифицированные для изготовления корпуса вспомогательной силовой установки (ВСУ) Airbus A380, где они заменили оригинальные бисмалеимидные связующие. Вместе с тем применение бензоксазинов не ограничивается интерьерными материалами. Так, конструкционные препреги Kaneka (в частности марки BZ9704) применяются для изготовления хвостового конуса китайского ближнемагистрального самолета C919, дверцы корпуса вспомогательной силовой установки, передней кромки крыла, нижней обшивки фюзеляжа [543].

Бензоксазиновые связующие также применяют для изготовления композитной оснастки, что обусловлено низкими значениями коэффициента термического расширения и химической усадки, влагопоглощением, а также хорошими термическими свойствами и долговечностью. Бензоксазиновый препрег (BX180-220) предложен компанией SHD Composite Materials Inc. (США) для крупногабаритной высокотемпературной оснастки в аэрокосмической отрасли [544, 545]. Препреги для автоклавного и безавтоклавного отверждения Beta Prepreg от Airtech, созданная на основе бензоксазиновой смолы Henkel (с 2017 г. подразделение Kaneka Aerospace) используется компанией GKN Aerospace Munchen для производства опорной оснастки Т-стрингеров, армированных углеродным волокном, используемых в закрылках Airbus A350.

Уникальное сочетание характеристик способствуют постоянному расширению спектра применений материалов на основе полибензоксазинов, включая клеевые материалы [546–551], покрытия [551–555], материалы с пониженной горючестью [165, 166, 229, 468], катодные материалы для химических источников тока [556–561], новые материалы для аэрокосмического применения [562], адсорбенты углекислого газа [530, 563–566], экстракция ионов металлов [567–570], 3D-печать [571] и микроэлектроника [572, 573]. Бензоксазины являются одним из самых активно патентуемых полимерных материалов. Как рыночный, так и научный потенциал бензоксазинов далек от исчерпания, а с учетом значительной доли локализации в РФ производства исходных веществ для синтеза мономеров, полибензоксазины являются перспективным классом материалов в условиях необходимости достижения технологического суверенитета.

### **1.3 Кинетика и реология отверждения термореактивных систем**

Современная разработка новых материалов и изделий сегодня не обходится без предсказательного моделирования [574]. Неотъемлемой частью разработок ответственных изделий из полимерных композиционных материалов в настоящее время является нахождение кинетических моделей отверждения реактопластов, которые используют в составе инженерных моделей, получаемых в специализированном программном обеспечении для прогнозирования процессов формования изделий, при разработке режима отверждения и расчетах на корабление [574, 575].

Методы кинетического исследования разделяют на безмодельный и модельный подход. Главное преимущество безмодельного (изоконверсионного) подхода – независимость от любого приближения кинетической модели. Такой подход позволяет оценить кинетические параметры процесса во времени [312], в частности, зависимость эффективной энергии активации от конверсии и предположить схему отверждения, параллельных или последовательных реакции и смену механизма с кинетического на диффузионно-контролируемый. Данные изоконверсионного анализа затем обычно используются в качестве начального приближения при построении более точной кинетической модели [576]. Однако среди всех кинетических параметров этим методом однозначно определяются только энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Модельный подход позволяет анализировать сложные многоступенчатые реакции [312].

В основе многих кинетических исследований [312] лежит измерение теплового потока методом ДСК [577], который пропорционален как тепловому эффекту, так и скорости процесса отверждения [578] (1.101):

$$\frac{dQ}{d\tau} = Q_{max} \cdot \frac{d\beta}{d\tau} = Q_{max} \cdot K(T) \cdot f(\beta) \quad (1.101)$$

где  $\beta$  - степень конверсии;  $\frac{dQ}{d\tau}$  - скорость теплового потока;  $\frac{d\beta}{d\tau}$  - скорость отверждения;  $K(T)$  - константа скорости;  $f(\beta)$  - кинетическая модель реакции [312].

Температурная зависимость константы скорости вводится заменой  $K(T)$  уравнением Аррениуса (1.102):

$$\frac{d\beta}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta) \quad (1.102)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель,  $E$  - энергия активации,  $R$  - газовая постоянная.

Предложен широкий спектр модельных и изоконверсионных методов, применимых для изотермических и неизотермических экспериментов. Среди множества изоконверсионных методов, применимых для неизотермических режимов [579–582], некоторые, например, метод Фридмана [580] и метод Вязовкина [578] применимы к процессу изотермического отверждения [312].

В калориметрическом методе конверсию определяют по уравнению (1.103):

$$\beta_{cal}(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (1.103)$$

Для динамической и осцилляционной зависимости степени конверсии от времени характерны те же кинетические уравнения, как для калориметрического метода, а конверсию находят по уравнению (1.104):

$$\beta_{DMA} = \frac{G(t) - G_0}{G_\infty - G_0} \quad (1.104)$$

где  $G(t)$  - текущее значение модуля упругости при заданной частоте,  $G_0$  и  $G_\infty$  - начальное и конечное значения модуля упругости [312].

При отверждении эпоксидных олигомеров кинетическая модель обычно имеет вид  $(1 - \beta)^n$ , где  $n$  - порядок реакции, или  $\beta^m (1 - \beta)^n$  в случае автокаталитической реакции [583, 584]. Для автокаталитической полимеризации эпоксидов предложена математическая модель [585, 586] (1.105):

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2\beta^m)(1 - \beta)^n \quad (1.105)$$

Это кинетическое уравнение (и аналогичные ему) широко используется для описания процессов отверждения как эпоксидов [312], так и бензоксазинов. Общая кинетика полимеризации бензоксазинов описывается автокаталитическим уравнением [587, 588] с вариациями для полифункциональных мономеров [457] (1.106):

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1(1 - \beta)^n + k_2\beta^m(1 - \beta)^n \quad (1.106)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости для различных стадий,  $m$  и  $n$  — порядки реакции. На начальной стадии реакция ограничена, на основной стадии наблюдается автокаталитический рост, а на завершающей стадии — значительное снижение скорости из-за диффузионных ограничений.

Автокаталитический эффект в обеих системах обусловлен образованием активных функциональных групп. В эпоксидных системах гидроксильные группы поляризуют эпоксидные кольца за счёт водородных связей, снижая барьер реакции. В бензоксазинах фенольные группы обеспечивают ускорение цепной полимеризации, протекающей по катионному механизму.

В некоторых случаях помимо широко известных уравнений  $n$ -ого порядка и соответствующих автокаталитических уравнений применяют комбинированные уравнения. Так например, в случае неполного отверждения, когда реакция ингибируется или лимитируется диффузионными ограничениями, используют уравнение, учитывающее эффект автоторможения [589] (1.107):

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 + C\beta)(1 - \xi\beta) \quad (1.107)$$

где  $\xi$  - коэффициент автоторможения равный  $1/\beta_{\max}$  [312].

В случае если степень конверсии достигает 1,  $\xi$  тоже становится равной 1. Таким образом уравнение 6 становится уравнением второго порядка [312].

При стекловании композиции в процессе отверждения скорость отверждения становится диффузионно-контролируемой, поэтому вводят константу скорости диффузии  $k_d$ . Химическая константа и константа скорости диффузии могут быть объединены в общую константу скорости  $k_0$  с помощью уравнения Рабиновича [590] (1.108):

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_a} \quad (1.108)$$

Отношение между степенью отверждения и температурой стеклования системы может быть описано, например, широко известным уравнением ДиБенедетто [591, 592] (1.109):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left[ \frac{E_x}{E_m} - \frac{F_x}{F_m} \right] \beta}{1 - \left( 1 - \frac{F_x}{F_m} \right) \beta} \quad (1.109)$$

где  $T_{g0}$  – температура стеклования несшитого связующего,  $E_x/E_m$  – отношение энергии решетки сшитого связующего к несшитому,  $F_x/F_m$  – отношение сегментальной подвижности сшитого связующего к несшитому [312].

Таким образом используя изоконверсионный анализ для определения характера протекания реакции и кинетические модели, учитывающие автоускорение, автоторможение и

диффузионный контроль на завершающих стадиях получают модели процессов образования реактопластов [312].

Отверждение эпоксидов [457, 583, 593, 594] часто хорошо описывается кинетическим уравнением 2-ого порядка [595], однако на конечных стадиях механизм сменяется с кинетического на диффузионный, описываемый уравнением (1.107) [312]. Процесс отверждения может удовлетворительно описываться и уравнением 1-ого порядка с автоускорением [596]. Гибридные системы, включающие бензоксазины и эпоксиды, демонстрируют сочетание их свойств и уникальные кинетические характеристики. Эти системы характеризуются одновременным или последовательным раскрытием бензоксазиновых и эпоксидных циклов, а автокаталитический эффект обеих систем усиливается [457, 597, 598]. Увеличение доли эпоксидной смолы обычно снижает температуру начала отверждения, но может приводить к фазовому разделению при избытке эпоксидного компонента [599].

Процесс отверждения, характеризующийся нарастанием вязкости термореактивных систем, по крайней мере, до точки гелеобразования, может быть описан экспоненциальным уравнением зависимости вязкости от времени и константы нарастания вязкости (1.110):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k_\eta t} \quad (1.110)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость, которая слабо зависит от температуры, в то время как  $k_\eta$  – константа вязкости – имеет сильную температурную зависимость [312].

Оценка времени гелеобразования заключается в построении зависимости обратной вязкости от времени и экстраполяции ее до определенного значения  $t$ , при котором эта величина равна нулю [600, 601]. Математическое описание зависимости вязкости позволяет спрогнозировать технологию переработки и параметры производства. Для технологических целей определяют «технологическое окно» переработки как интервал значений вязкости от размягчения до некоторого выбранного значения, например,  $10^3$  Па·с. Однако гелеобразованию может предшествовать момент, когда система теряет текучесть [312].

Корреляция между реологической константой  $k_\eta$  и временем гелеобразования  $t^*$  описывается уравнением (1.111):

$$k_\eta \cdot t^* = C \quad (1.111)$$

Теория Скейлинга [600] также описывает зависимость вязкости от времени отверждения (1.112) непосредственно до момента гелеобразования:

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t^*)^b \quad (1.112)$$

В случае, если процессу присуще микрогелеобразование, то есть процесс носит гетерогенный характер, данную особенность можно определить по отклонению степени  $b$  от

теоретически установленного универсального значения 0,7 [312]. Чаще всего значение  $b$  зависит от температуры, как было установлено в работах [602–604].

Нарастание вязкости определяется изменением молекулярной массы и структуры олигомера [312]. Зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах обычно можно разделить на два или три линейных участка, каждый из которых подчиняется степенному закону Малкина–Куличихина [589] (1.113):

$$\eta = (f \cdot k \cdot \tau)^n \quad (1.113)$$

где  $f$  - функциональность олигомера;  $k$  - константа скорости увеличения вязкости ( $\text{мин}^{-1}$ );  $\tau$  - время (мин);  $n$  - постоянная величина.

В логарифмической форме уравнения Малкина–Куличихина каждый из линейаризованных участков отвечает определенным структурным превращениям в массе отверждающейся системы: при  $n = 1$  наблюдается наращивание молекулярной массы линейных цепей олигомера; при  $1 < n < 3.5$  возникает флуктуационная сетка зацеплений макромолекул, достигших достаточной длины, чтобы ее образовать; при  $3.5 < n < 4.5$  начинает преобладать процесс трехмерного сшивания до момента потери системой текучести, т. е. гелеобразования (рисунок 1.18) [312].

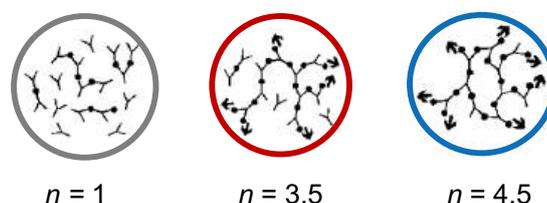


Рисунок 1.18 – Упрощенная иллюстрация трех состояний отверждающейся системы, найденных по уравнению А.Я. Малкина – С.Г. Куличихина

Процесс нарастания вязкости при отверждении олигомеров связан с увеличением молекулярной массы зависимостью (1.114) [605]:

$$\eta_0(M) \begin{cases} aM_c^\alpha (M < M_c) \\ bM_c^\beta (M \geq M_c) \\ cM_c^\gamma \text{ для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (1.114)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - индивидуальные константы гомологического ряда полимера ( $\alpha \approx 1$ ;  $\beta \approx 3.4-3.5$ ;  $\gamma \approx 4.5$ ),  $M_c$  - критическая молекулярная масса, при которой изменяется характер течения системы [312].

#### 1.4 Горючесть полимерных материалов и подходы к ее понижению

Во многих отраслях техники и промышленности к полимерным материалам предъявляются жесткие требования к испытаниям на огнестойкость или горючесть. Горючесть – комплексная характеристика, включающая температуру воспламенения, скорость горения и

предельные условия, при которых возможно самоподдерживающиеся горение: кислородный и температурный индекс. Поскольку огнестойкость определяется не только негорючестью, но также тепло- и термостойкостью, то обычно говорят о совокупности свойств – тепло-, термо- и огнестойкости. Большинство армированных волокнами ПКМ относится к горючим материалам, что сдерживает рост их производства, сужает области и эффективность применения. Применение устойчивых к горению армирующих систем: неорганических волокнистых наполнителей (стеклянных, борных, асбестовых); углеродных волокнистых наполнителей; негорючих, термостойких волокон из ароматических полиамидов, полиимидов и полиимидоамидов; огнезащищенных различными антипиренами химических волокон не решает проблему, так как полимерная матрица остается «слабым звеном» и может начисто выгорать по сохранении армирующего каркаса. Поэтому задача снижения горючести ПКМ сводится к понижению горючести матрицы до приемлемого уровня, которое достигают за счет введения в нее антипиренов и/или использованию негорючих полимеров за счет их строения.

Среди антипиренов распространены дешевые инертные неорганические добавки, нерастворимые в базовом полимере. Однако, в контексте композитов они применимы для ограниченного спектра материалов, могут вводиться только в низковязкие связующие и не подходят для трансферных методов формования композитов вследствие снижения пропитывающих, технологических характеристик связующего. Такие добавки, хотя и позволяют снизить не только горючесть материала, но и его себестоимость, приводят к значительному ухудшению прочностных свойств.

Решением является применение антипиренов (рисунок 1.19), хорошо совмещающихся с матрицей или полимерных связующих, химическая структура которых сама по себе обеспечивает понижение горючести, например:

- галогенсодержащих (Cl, Br) эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и других полимеров. При нагревании они выделяют галогеноводороды, которые ингибируют реакции горения в газовой фазе, взаимодействуя с активными радикалами ( $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ), подавляя цепные реакции окисления. Галогенсодержащие антипирены и смолы доступны и эффективны, однако токсичность продуктов горения исключает их применение в гражданской сфере;

- не содержащих галогенов полимеров: циановые эфиры, полиимиды, бисмалеинимиды, фталонитрильные, бензоксазиновые связующие. Их негорючесть проявляется в конденсированной фазе благодаря высокой термостойкости и способности коксообразования при нагревании;

- фосфор- и фосфоразотсодержащих интумесцентных материалов, действующих по комбинированному механизму, образуя термостойкий слой углерода (кокса) на поверхности полимера, который предотвращает доступ кислорода и тепла к материалу, замедляя горение. В

некоторых случаях фосфорсодержащие соединения также выделяют негорючие газы, которые разбавляют горючие смеси.

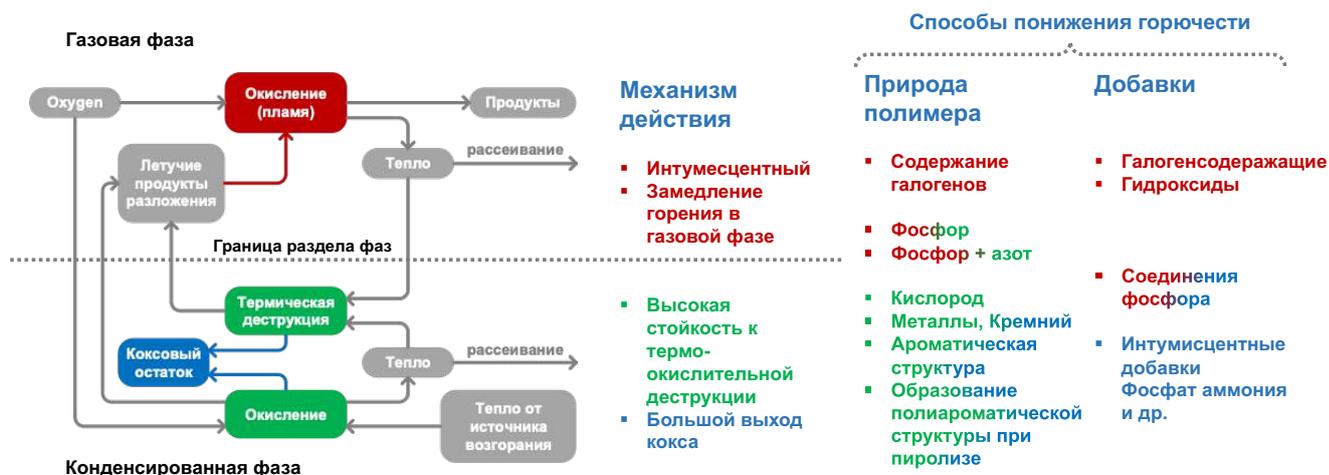


Рисунок 1.19 – Принципиальная схема горения полимеров и принципы понижения их горючести

Доминирующей тенденцией материаловедения в части создания негорючих материалов и композитов является применение безгалогеновых антипиренов. Наибольшее распространение среди последних получили фосфорсодержащие соединения и полимеры, содержащие фосфор, а также дополнительно содержащие азот, кремний и др. Эффект от введения нескольких элементов в материале может дополнительно повышать эффективность и даже быть синергетическим (рисунок 1.20) [606, 607].

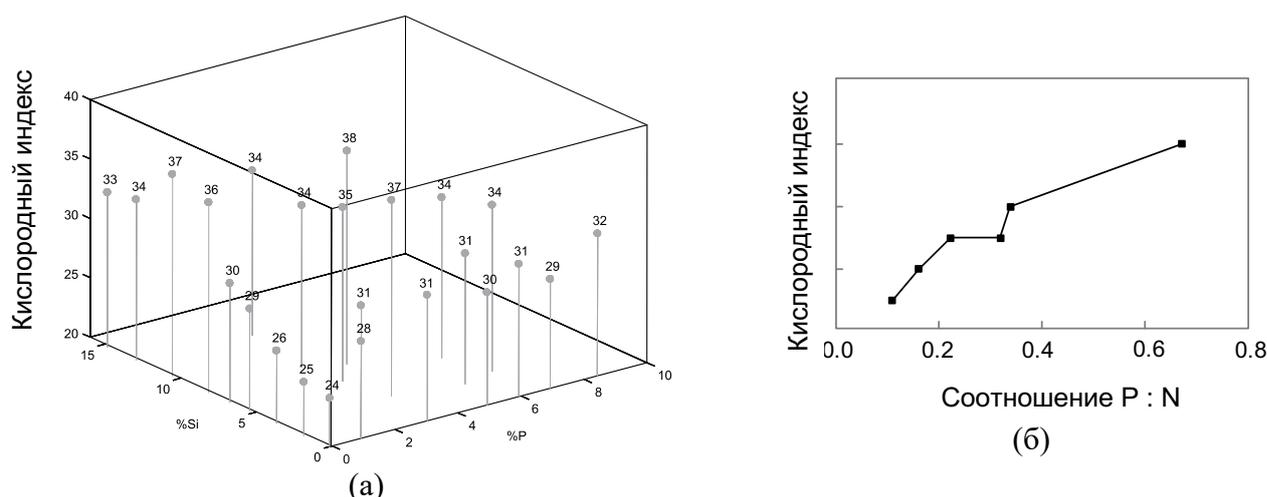


Рисунок 1.20 – Зависимость кислородного индекса от состава фосфор-, кремний-содержащих (а) и фосфор-азотсодержащих эпоксидных смол (б) [606, 607]

Наиболее доступными представителями класса антипиренов на основе фосфора являются алифатические фосфаты и полифосфаты. Они одновременно являются пластификаторами. Применение таких антипиренов не всегда допустимо в конструкционных изделиях, в

инженерных пластмассах с высокой температурой переработки или при отверждении высокотемпературных связующих, поскольку в таких условиях может происходить термическая деструкция антипирена. Лучше себя зарекомендовали соединения фосфора, содержащие ароматические фрагменты. К числу наиболее термостабильных антипиренов относятся фосфазены. Последние в настоящее время производятся в промышленном масштабе в Японии и в Китае. Материалы, содержащие от 10-20% фосфазена (от 2-3% фосфора) являются самозатухающими и имеют кислородный индекс свыше 30. Сопоставление термостабильности наиболее термостойких антипиренов на основе фосфора приведено на рисунке 0. Фосфазены таким образом целесообразно использовать в составе термически нагруженных деталей, а также высокотемпературных процессах переработки. Очевидно, что близкие температурные диапазоны термостойкости будут характерны для полимеров, имеющих в структуре соответствующие звенья. Таким образом, фосфазены, имеющие наивысшие показатели термостойкости в сравнении с другими фосфорсодержащими антипиренами, являются наиболее перспективными модификаторам для получения негорючих полимеров [254, 264, 608].

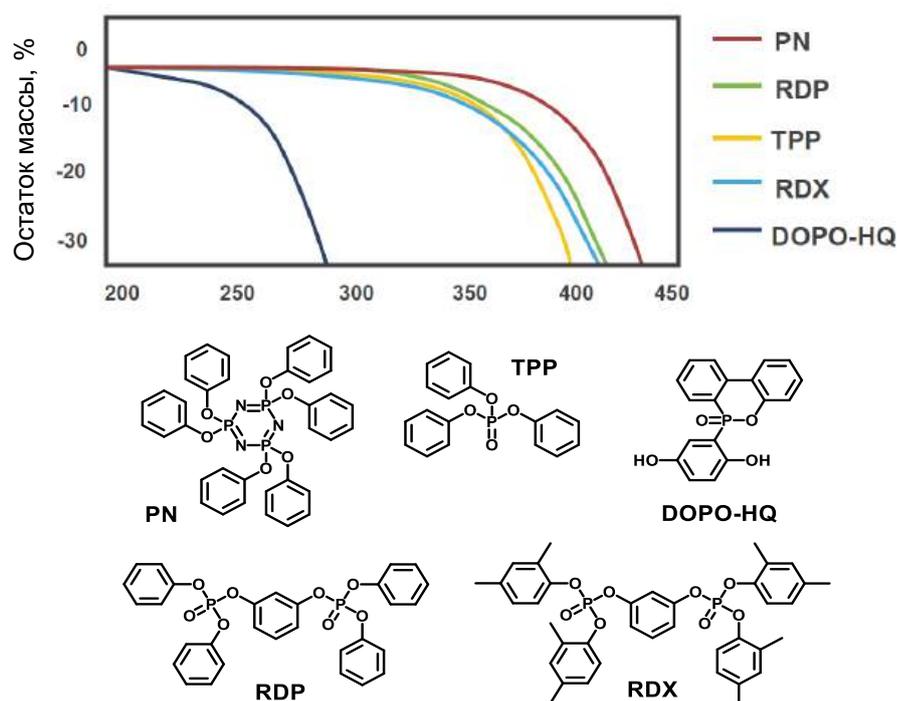


Рисунок 1.21 – Термостойкость коммерчески-доступных высокотемпературных антипиренов – фосфорсодержащих ароматических соединений [254, 264, 608]

## 1.5 Выбор и обоснование направлений исследований

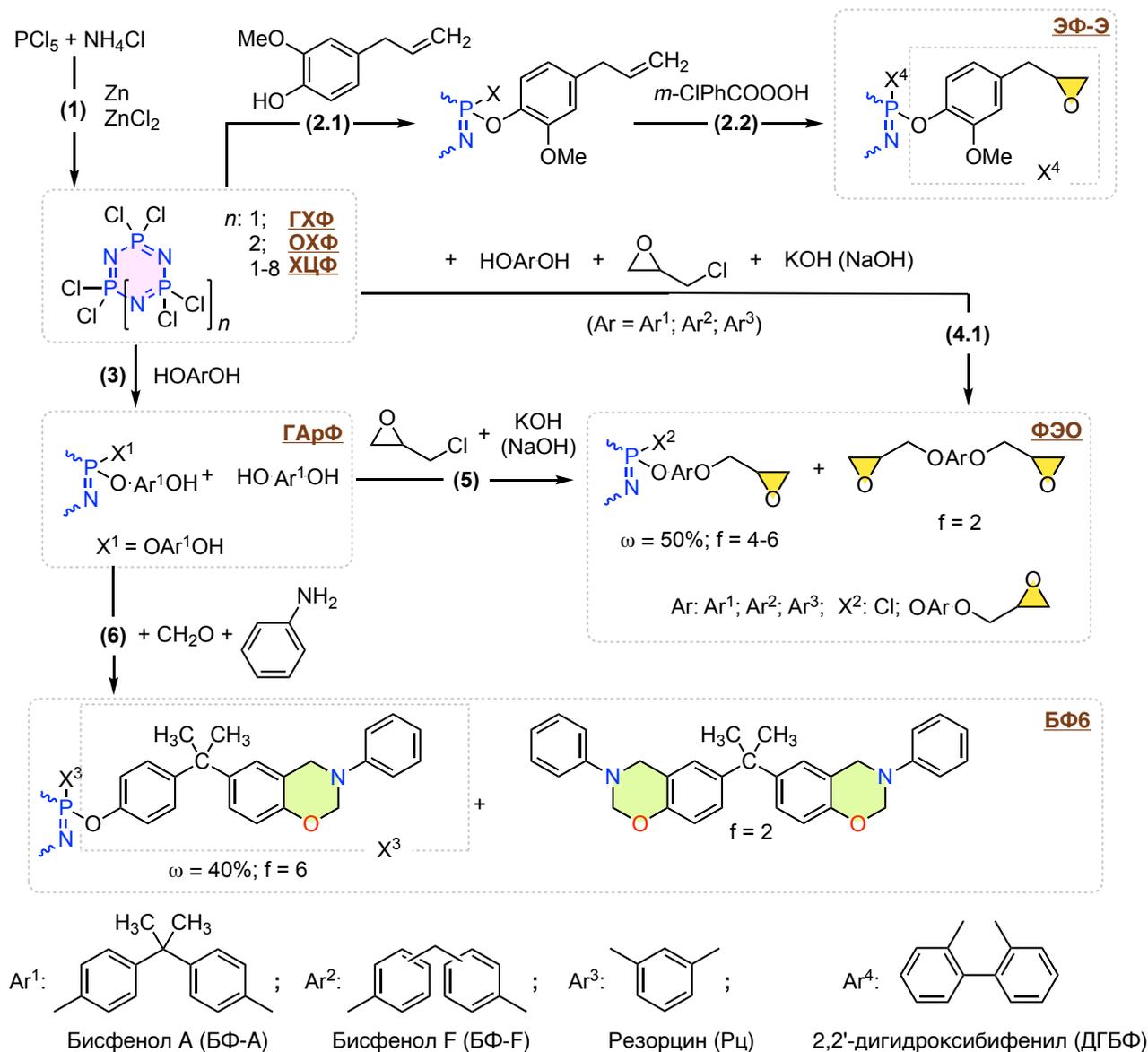
На основе результатов литературного обзора можно выявить перечисленные проблемные области, на решение которых и направлена настоящая диссертация:

- Синтез хлорциклофосфазеновых прекурсоров с регулируемым размером цикла;
- Синтез гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ) непосредственным взаимодействием хлорциклофосфазеновых прекурсоров и различных дифенолов с высоким содержанием фосфора и регулируемой функциональностью;
- Разработка технологичного одно- или двухстадийный синтез эпоксифосфазенов с высоким выходом и содержанием фосфазенового компонента и регулируемой функциональностью, а также реологическими свойствами, допускающими их переработку стандартными методами;
- Синтез бензоксазинов на основе дифенолов (типа А) и поиск возможных способов повышения их огнестойкости до уровня V-0 при сохранении или улучшении технологических свойств;
- Синтез бензоксазинов на основе диаминов (типа Б) с предотвращением гелеобразования;
- Исследование закономерностей полимеризации бензоксазинов с целью создания предпосылок для их обоснованного молекулярного дизайна и разработки связующих на их основе;
- Определение технологических свойств перечисленных выше компонентов и установление возможности и целесообразности их применения в качестве компонентов полимерных материалов и связующих для них.

Основные результаты работы по указанным направлениям изложены в **главах 2-5**. В **Главах 2-4** изложена основная, синтетическая часть работы. В **Главе 2** основным объектом исследования являются хлор- и органофосфазены и их превращения, обзорно показанные на рисунке 1.22. **Глава 2** посвящена синтезу хлорциклофосфазеновых (раздел 1.1) и органофосфазеновых (разделы 1.2 и 1.3) прекурсоров функциональных фосфазенов. **Главы 3** посвящены синтезу эпоксидных функциональных фосфазеновых олигомеров. В **главе 4** рассмотрен синтез ряда базовых, в том числе нескольких ранее неописанных, монобензоксазинов, бензоксазиновых мономеров типа А (на основе дифенолов и ароматических моноаминов) и фосфазенсодержащих бензоксазинов, а также дибензоксазинов типа Б (на основе ароматических диаминов и фенолов).

Особое внимание (см. главы 3-4) уделено синтезу новых функционализированных фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров в одну и в две стадии (рисунок

1.22), в том числе с пониженной и регулируемой функциональностью (рисунок 1.23). Функциональные эпоксидные и бензоксазиновые фосфазены получали в одну (реакции 4.1, 4.2 на рисунках 1.22 и 1.23) или две стадии (реакции 2,3, 5-9 на рисунках 1.22 и 1.23). В последнем случае в качестве исходных реагентов использовали олигомерные бис-(4-алилл-2-метокси)феноксифосфазены (рисунок 1.22, реакция 2.1), а также олигомерные гидроксиарилорксифосфазены (ГАрФ) (рисунок 1.22, реакция 3) или гидроксиарилорксифеноксифосфазены (ГАрФФ) (рисунок 1.23, реакция 9.1).



здесь и на рисунке 1.23

$\omega$  – массовая доля фосфазенового компонента в смеси;  $f$  – его функциональность.

Рисунок 1.22 – Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров. Для удобства восприятия на схеме во всех фосфазенах кроме исходных хлорфосфазенов (ГХФ и ХЦФ) показано только 1-2 фосфазеновых повторяющихся звена.

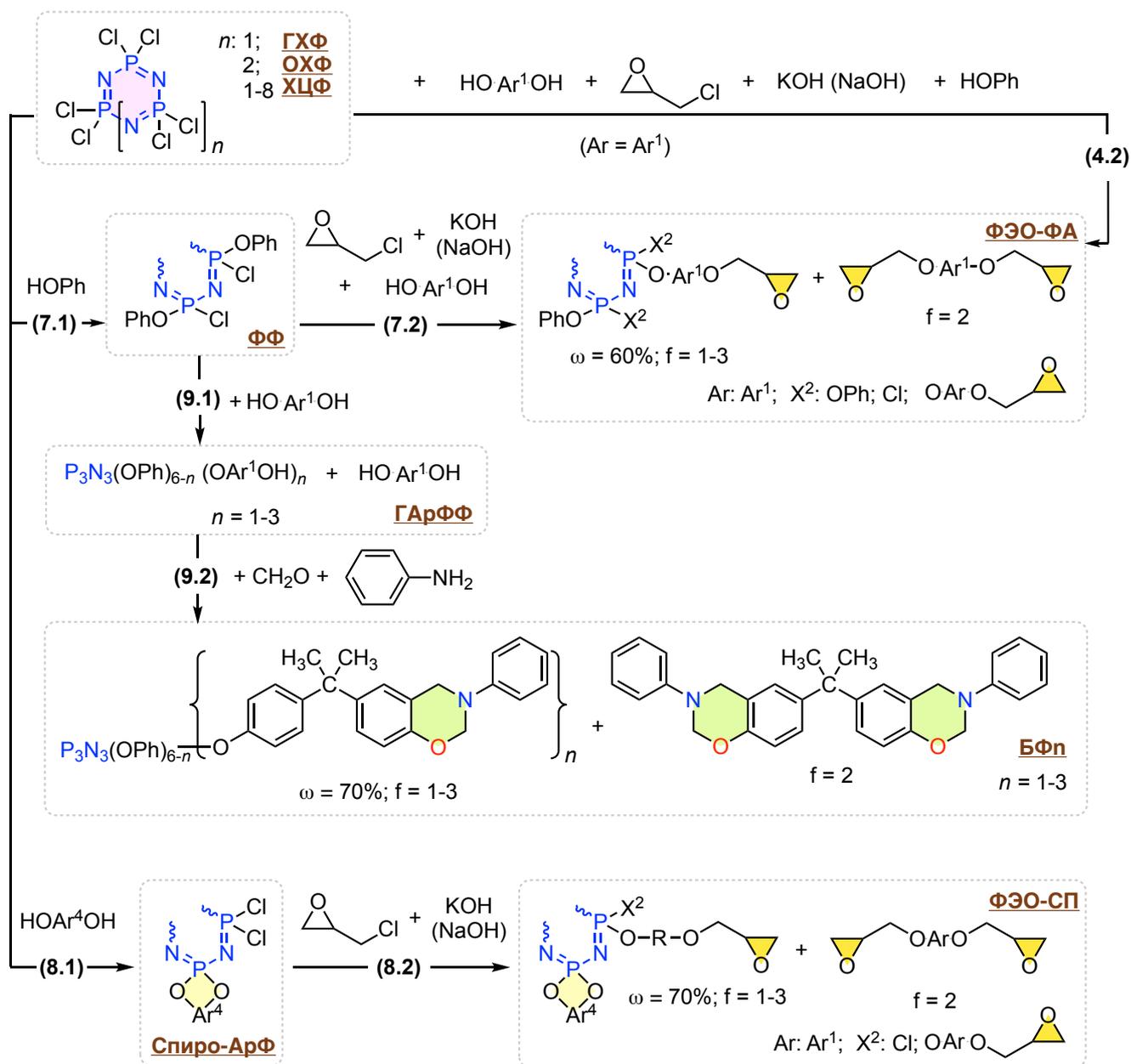


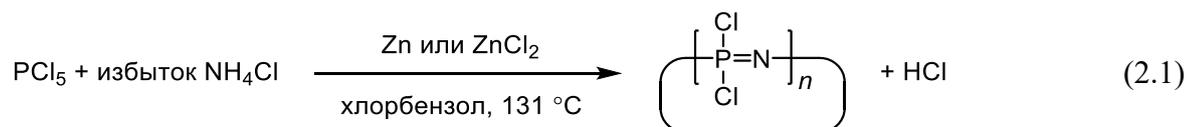
Рисунок 1.23 – Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров с пониженной и регулируемой функциональностью.

Глава 5 посвящена полимерам на основе синтезированных мономеров и олигомеров, особенностям их образования и выявленным взаимосвязям структура-свойство. Намечены и частично реализованы некоторые направления использования синтезированных мономеров для получения новых тепло-, термо- и огнестойких полимерных и композиционных материалов.

## Глава 2. Синтез прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых циклофосфазенов

### 2.1 Синтез хлорциклофосфазеновых прекурсоров в присутствии цинковых катализаторов

Для синтеза циклических хлорфосфазеновых (ХФ) прекурсоров использовали наиболее перспективный метод [39, 44, 241, 609], основанный на классической реакции аммонолиза пятихлористого фосфора хлористым аммония, проводимый в кипящем хлорбензоле в присутствии различных количеств катализатора Zn и ZnCl<sub>2</sub> по схеме (2.1).



Контроль процесса осуществляли комбинацией ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>31</sup>P и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС), состав смесей конечных продуктов дополнительно верифицировали методом MALDI-TOF с предварительной дериватизацией ХФ взаимодействием с NaOPh.

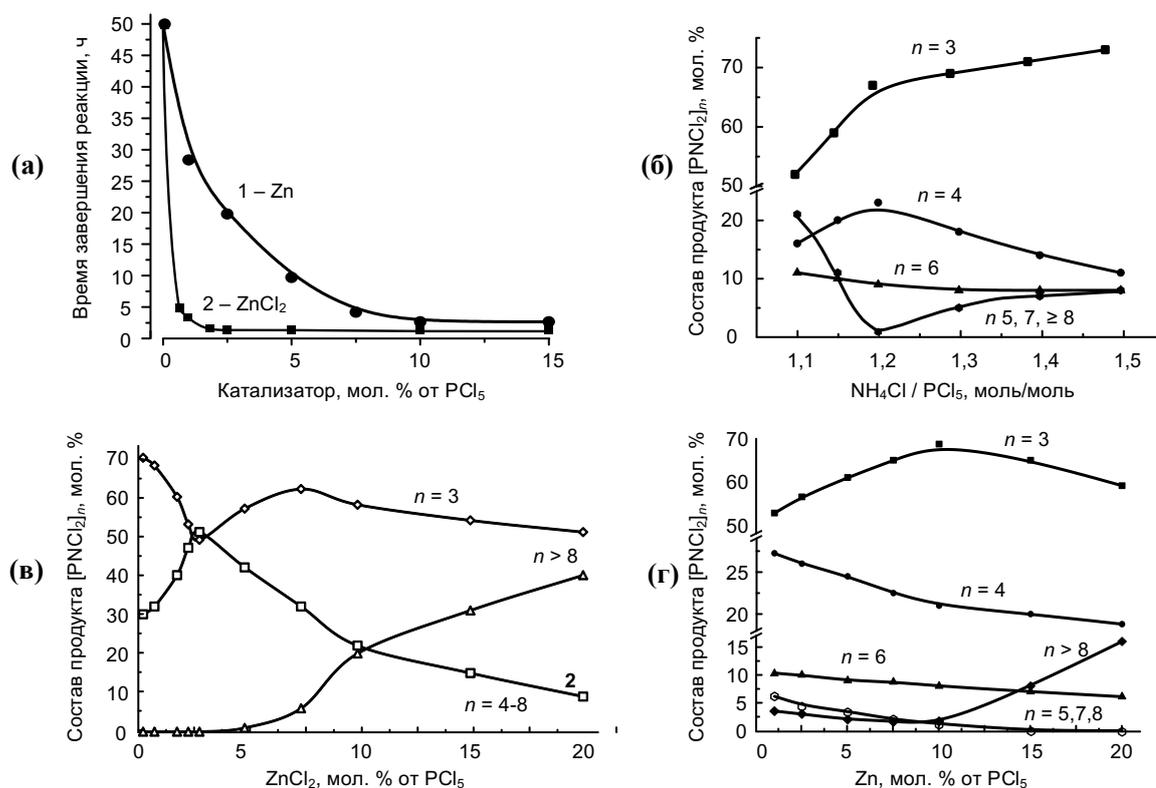


Рисунок 2.1 – Зависимость времени завершения реакции (а) частичного аммонолиза PCl<sub>5</sub> в присутствии ZnCl<sub>2</sub> и Zn, состава смеси хлорциклофосфазенов от соотношения NH<sub>4</sub>Cl : PCl<sub>5</sub> (б)<sup>7</sup>, количества ZnCl<sub>2</sub> [44] (в) и Zn [241, 609] (г)

<sup>7</sup> Количество цинка 10 мол.% от PCl<sub>5</sub>.

В избытке  $\text{NH}_4\text{Cl}$  наблюдается количественный выход циклических продуктов. При содержании цинка 10 мол.% от  $\text{PCl}_5$  и при 20% мольном избытке  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , основными продуктами являются три-, тетра- и гексациклические ХФ, а максимальный выход октахлорциклотетрафосфазена (тетрамера) достигается при незначительном изменении выхода гексамера (рисунок 2.1б) [609].

В присутствии 2,5-3,0 % (мол.)  $\text{ZnCl}_2$  реакция завершается за 1-2 часа. Чистый  $\text{Zn}$ , по-видимому, не влияет на процесс, его ускорение происходит за счет хлорида цинка, образующегося из металла и  $\text{HCl}$ . На формирование  $\text{ZnCl}_2$  требуется время, поэтому в присутствии  $\text{Zn}$  реакция аммонолиза протекает медленнее (рисунок 2.1а). Однако  $\text{ZnCl}_2$  является технически менее удобным вследствие высокой гигроскопичности, непредсказуемо влияющей на выход и скорость реакции.

При помощи комбинации ГХ-МС и ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  (рисунок 2.2) впервые инструментально зафиксирован формирующийся *in situ* на начальных стадиях по схеме (2.2) мономер форфоранимин  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ , существование которого ранее было только постулировано Бекке-Геринг [35] и Эмсли [40].

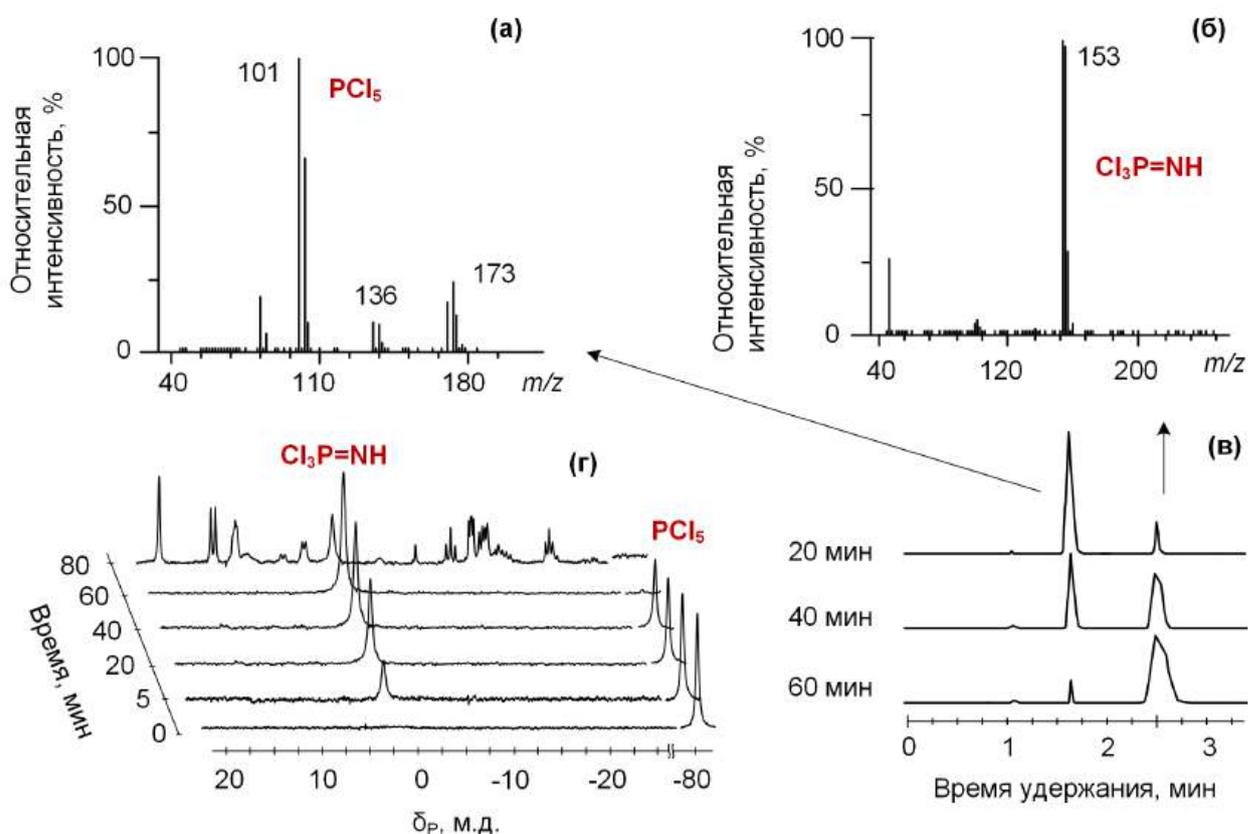
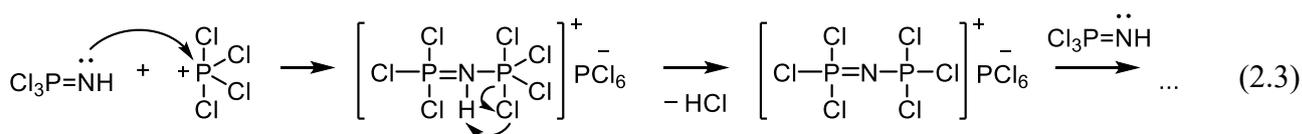
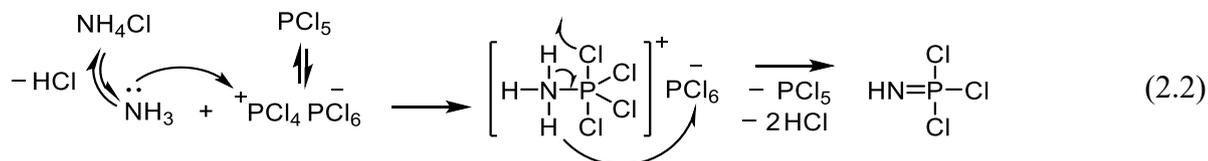
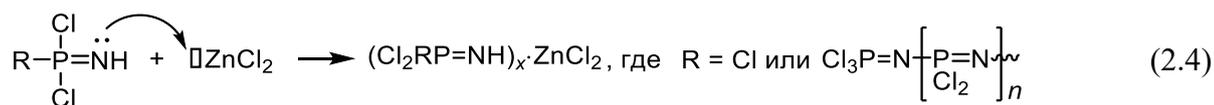


Рисунок 2.2 – а, б – масс-спектры продуктов, соответствующих пикам 2 и 3 на хроматограмме; в – фрагменты хроматограмм реакционной смеси при соотношении  $\text{PCl}_5 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1,2$  и 2,5%-ном содержании  $\text{ZnCl}_2$  и времени реакции 20, 40 и 60 мин, г –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры [44]

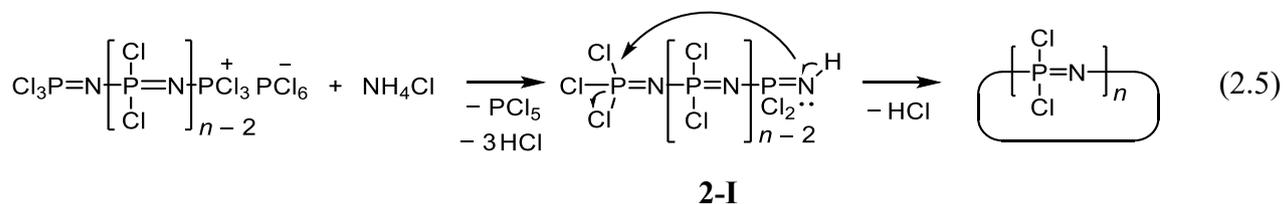
Кислота Льюиса  $ZnCl_2$ , по-видимому, играет в процессе двойную роль. Во-первых, ускоряет реакцию за счет облегчения ионизации связи P-Cl и отщепления  $Cl^-$ , что особенно заметно на стадиях образования мономера трихлорфосфоранимина  $Cl_3P=NH$  (2.2), образования активных центров и роста цепи (2.3), продолжительность которых сокращается при увеличении количества катализатора:



Во-вторых,  $ZnCl_2$  экранирует за счет комплексообразования с концевыми группами  $=NH$  фосфоранимина и предшествующих циклизации интермедиатов типа 2-I:



Это приводит к стабилизации фиксируемого на масс-спектрах промежуточного трихлорфосфоранимина, предотвращает его олигомеризацию и замедляет циклизацию (2.5):



Следствием последнего является изменение состава продукта – возрастание выхода высших циклов при увеличении содержания катализатора (рисунок 2.1 в,г). Таким образом, варьированием цинковых катализаторов можно в некоторых пределах регулировать содержание циклов среднего (тетрамер, гексамер) и высшего (свыше гептамера) размера. Например, в присутствии 3-%  $ZnCl_2$  достигается максимальный, 50 %-й выход циклического тетрамера  $P_4N_4Cl_8$ .

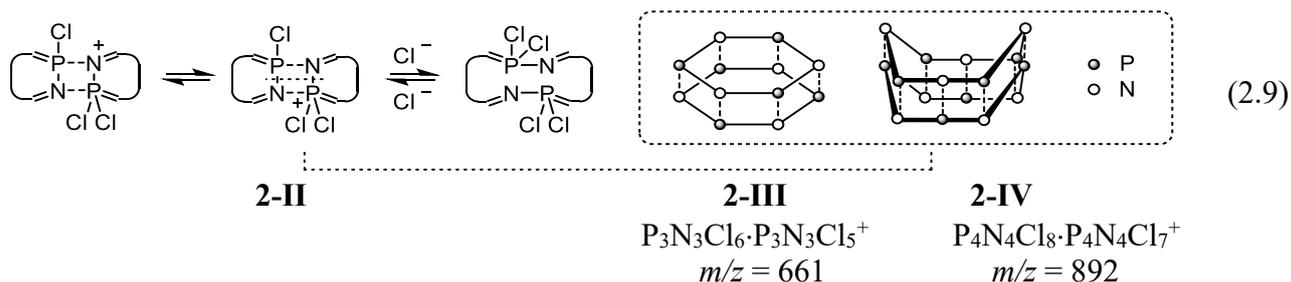
При продолжении реакции после исчерпания линейных соединений постепенно возрастает содержание гексамера ( $P_6N_6Cl_{12}$ ) и октамера ( $P_8N_8Cl_{16}$ ), предположительно за счет реакций удвоения тримера (2.6) и тетрамера (2.7):



При этом содержание в продукте циклического пентамера ( $P_5N_5Cl_{10}$ ), который может образовываться только за счет циклизации линейных олигомеров [44], относительно мало и не изменяется во времени. Еще меньшее содержание в продукте гептамера ( $P_7N_7Cl_{14}$ ) свидетельствует также и о невозможности формирования нечетных циклов по схеме (2.8).



Предположение об удвоении размеров циклов подтверждается масс-спектрами хроматографически выделяемых фракций циклических тримера и тетрамера, на которых присутствуют нехарактерные для них пики с  $m/z = 661$  и  $m/z = 892$ , соответствующих удвоенным молекулярным массам циклических тримера и тетрамера за вычетом массы атома Cl. Возможно, образующиеся при электронном ударе (или при длительном нагревании в присутствии кислоты Льюиса) циклические катионы азофосфония  $P_3N_3Cl_5^+$  или  $P_4N_4Cl_7^+$  могут переходить в сэндвичевые комплексы 2-III и 2-IV с соответствующими неионизированными циклами  $P_3N_3Cl_8$  и  $P_4N_4Cl_8$ . Учитывая схемы (2.6)-(2.8) и известные реакции димеризации фосфазосоединений можно предположить схему (2.9) образования цикла удвоенного размера, в которой промежуточное состояние 2-II представляет собой упомянутые сэндвичевые комплексы:

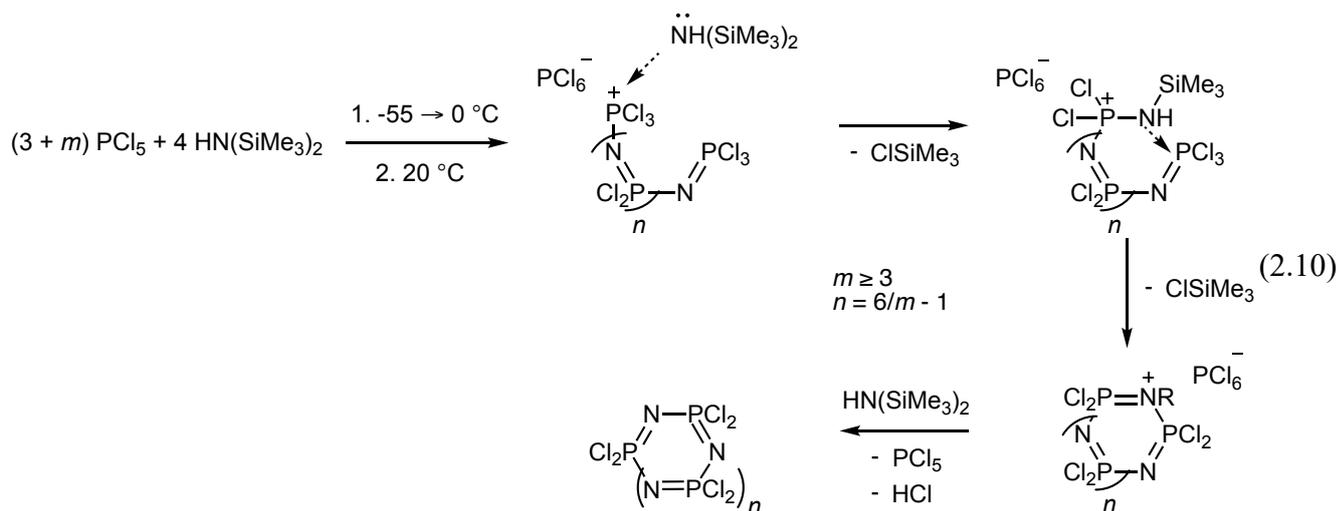


При среднем количестве катализатора (5-10%) в качестве продуктов преобладают три циклических гомолога  $[PNCl_2]_n$  с  $n = 3, 4$  и  $6$ , например относительное содержание этих гомологов при 10 %-ном мольном количестве цинка составляет до 70% тримера, 20-22% тетрамера и около 8% гексамера [241, 609], что видимо объясняется быстрым протеканием реакции аммонолиза со одной стороны и интенсификацией реакции (2.6) – с другой [609]. В присутствии более чем 10% катализатора возрастает выход высших ХФ с числом P=N-звеньев от 8 до 12-20. Последние определяются масс-спектрометрически (MALDI-TOF) после дериватизации фенолятом натрия.

Таким образом, установленные закономерности каталитического синтеза хлорциклофосфазов позволяют регулировать относительное содержание в смеси продуктов как циклических тримера и тетрамера (до 75% и 27% соответственно), так и высших гомологов (до 50%) при общем количественном выходе порядка – более 95%. Однако достигнуть

преимущественного содержания конкретного гомолога за исключением циклического тримера реакцией частичного аммонолиза невозможно.

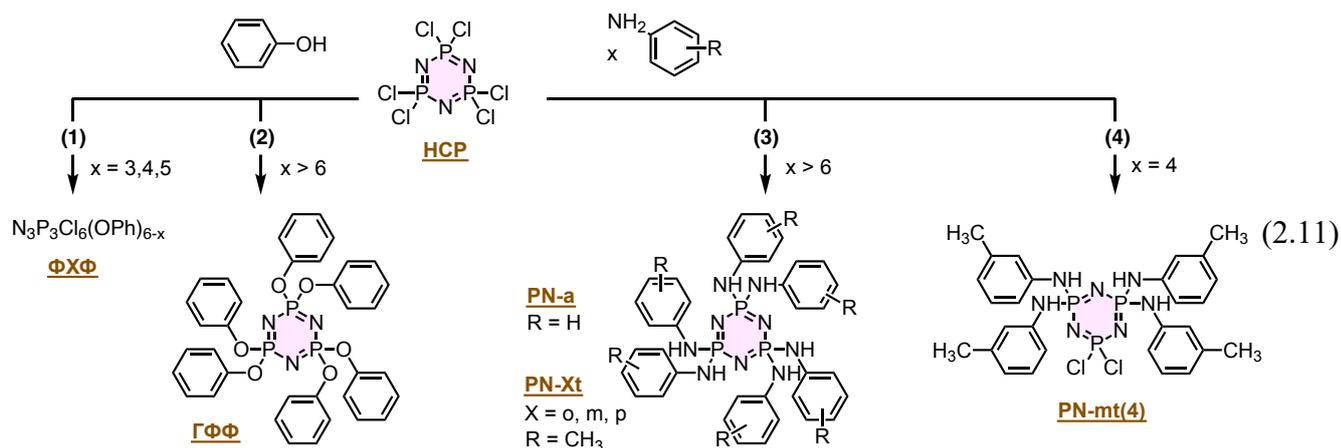
Указанная проблема была отчасти решена совместно с М. Горловым [39]. Показано, что ГХФ, ОХФ и высшие гомологи могут быть получены по схеме (2.10) циклизацией предварительно синтезированных линейных хлорфосфазенов  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  заданного размера их обработкой гексаметилдисилазаном.



Промежуточный продукт – линейные олигофосфазены инертны при нагревании в отсутствие указанного циклизующего агента. Побочными процессами являются взаимодействие с противоионом  $\text{PCl}_6^-$  и склонность более длинных цепей подвергаться поперечному сшиванию вместо циклизации. При этом достигаются более высокие относительные содержания отдельных гомологов в смеси продуктов в сравнении с процессом частичного аммонолиза (ГХФ – до 95%, ОХФ – до 40%, циклического тетрамера – до 48%).

## 2.2 Синтез арилокси- и ариламинофосфазенов

Как известно для исключения гелеобразования при поликонденсации дифенолов с хлорциклофосфазенами используют уменьшение функциональности последних заменой в их составе части атомов хлора на инертные арилоксирадикалы. Эти заместители позволяют также уменьшить избыток дифенола при последующей поликонденсации; например, с 15-мольного для ГХФ до 9-мольного для  $\text{R}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  (R – инертный радикал). В настоящей работе были синтезированы феноксихлорциклотрифосфазены (ФХФ) различной степени замещения, полученные взаимодействием ГХФ с фенолом (или фенолятом натрия) по схеме (2.11)-1.



Продукт полного замещения (схема (2.11)-2) гексафеноксидитрифосфазен  $N_3P_3OPh_6$  (ГФФ) в дальнейшем применяли в качестве антипирена аддитивного типа для сравнения с активными антипиренами.

Для использования в составе композиций также получены по схемам (2.11)-1 и 2 ариламинофосфазены на основе анилина и *o*-, *m*-, *p*-толуидинов. Спектры  $^{13}C$ -ЯМР и  $^1H$  всех соединений содержат характерные сигналы атомов метильных групп и ароматических колец толуидина. Спектр  $^{31}P$ -ЯМР PN-mt4 (рисунок 2.3) содержит систему сигналов типа  $AB_2$  22 – 23 (триплет) и (-1,5) – (-1) м.д. (дублет), свидетельствующую об образовании геминального тетразамещенного производного. Последнее характерно для некоторых аминов [81], в том числе *трет*-бутиламина [82], а также анилина [610] и ряда его производных [81, 611–613] в присутствии оснований (триалкиламинов).

Синтез PN-mt возможен в присутствии акцептора HCl триэтиламина при  $100^\circ C$  или без него в среде *m*-толуидина при  $180^\circ C$ . Спектр  $^{31}P$ -ЯМР PN-mt содержит синглетный сигнал в области 2,39 м.д., что свидетельствует о полном замещении ГХФ на метатолуидиновые радикалы. Основные физические и термические свойства соединений, использованных в дальнейшем в составе композиций, представлены в таблице 2.1.

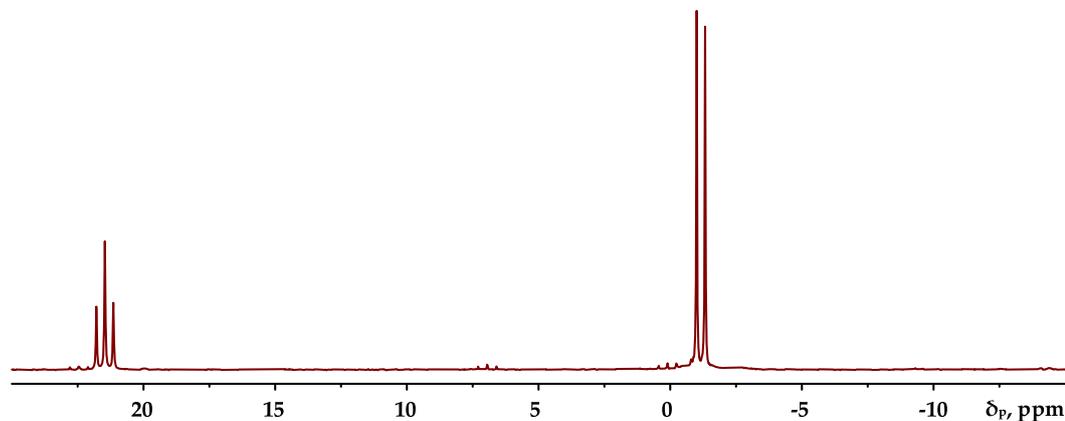
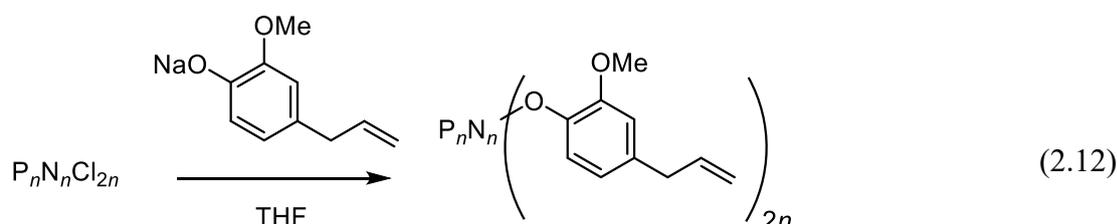


Рисунок 2.3 –  $^{31}P$ -ЯМР спектр *тетра*кис-(3-метилфениламино)-дихлорциклотрифосфазена PN-mt4

Таблица 2.1 – Свойства ариламино- и феноксифосфазенов, использованных в дальнейшем в составе композиций

Соединение	Брутто-формула	Температура плавления (ДСК), °С	Температура 5 %-й потери массы (ТГА, N <sub>2</sub> ), °С	Остаточная масса при 800°С (ТГА, N <sub>2</sub> ), %
<b>ГФФ</b>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>6</sub>	107	353	7
<b>PN-ot</b>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ( <i>o</i> -CH <sub>3</sub> )) <sub>6</sub>	179	260	39
<b>PN-pt</b>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> )) <sub>6</sub>	247	280	43
<b>PN-mt</b>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )) <sub>6</sub>	243	267	49
<b>PN-mt4</b>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (NHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )) <sub>4</sub>	195	262	35

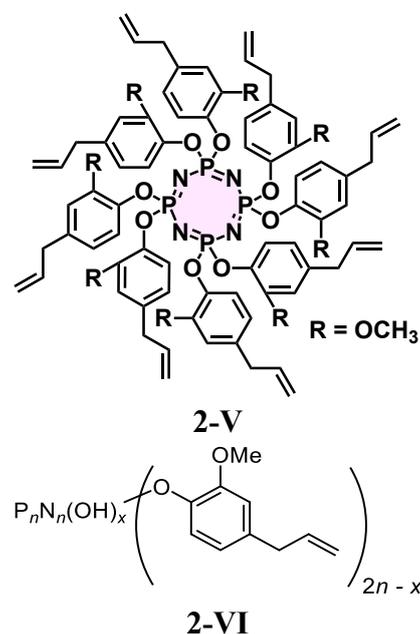
Для последующего получения эпоксидов синтезированы производные P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> и смеси [PNCl<sub>2</sub>]<sub>3-8</sub> по схеме (2.12).



$n = 4$  или смесь циклических гомологов от 4 до 8

Модельный *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазена 2-V выделен в кристаллическом виде ( $T_{\text{пл}} 84^\circ\text{C}$ ).

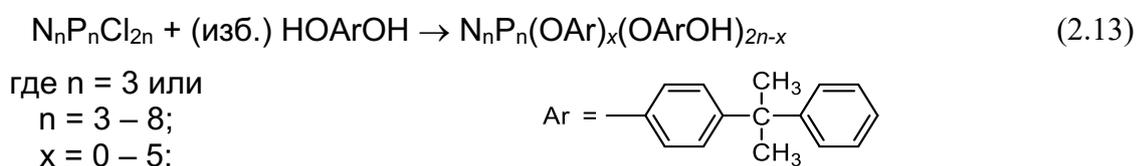
Циклы с размером 5-8 оказались чувствительны к следовым количествам влаги. В отличие от синтеза в среде абсолютизированного ТГФ [254] попытка получить указанные соединения непосредственно в реакционной смеси после синтеза хлорциклофосфазенов в хлорбензоле без удаления последнего, привела к образованию легко определяемых масс-спектрометрически продуктов с одной или двумя группами Р-ОН (2-VI) [254]. Если для низших гомологов тримера и тетрамера выделить частично гидролизованные органопродукты обычно не удается, по-видимому, вследствие нерастворимости в органических растворителях, то в высших циклах наличие Р-ОН-групп не влияет на растворимость, не препятствует последующим превращениям и не приводит к разрушению фосфазенового цикла.



### 2.3 Синтез гидроксиарилоксифосфазеновых (ГАрФ) прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых фосфазенов

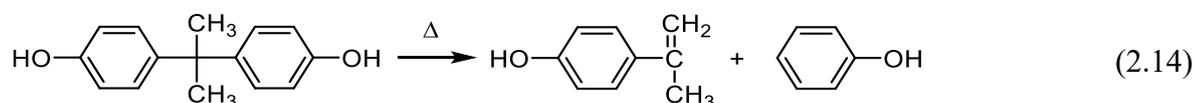
Продукты поликонденсации хлорциклофосфазенов с дифенолами представляют постоянно возрастающий практический интерес в связи с возможностями получения на их основе полимерных материалов различного назначения. Так в работе [152] взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена со смесью натриевых моно- и дифенолятов дифенилолпропана синтезированы и охарактеризованы гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ) с молекулярной массой до 15 000. Макромолекулы этих полимеров состоят из соединенных диоксиароматическими радикалами фосфазеновых циклов, в которых большая часть остальных атомов хлора замещена на остатки гидроксиарильных групп [44].

Однако синтез ГАрФ с использованием фенолятов дифенилолпропана неудобен из-за наличия дополнительной стадии их получения и осложнен гетерогенностью процесса [44]. Поэтому мы попытались получить указанные олигомеры непосредственным взаимодействием дифенилолпропана (ДФП, бисфенол А, БФА) с хлорциклофосфазенами [44, 614–616]. Синтез гидроксиарилоксифосфазенов осуществляли по схеме (2.13) в присутствии акцепторов HCl как в расплаве, так и в среде растворителей. В связи с полифункциональностью хлорциклофосфазенов для исключения гелеобразования дифенол брали в 12-кратном и более избытке по отношению к хлорфосфазену:



Следует отметить, что в случае гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) реакция (2.13) не протекает при нагревании исходных веществ в расплаве избытка ДФП до 200°C или в таких растворителях как ацетон, тетрагидрофуран, диоксан или хлорбензол при кипении последних.

При введении в расплав смеси ГХФ и ДФП (мольное соотношение 1:24) карбоната калия при 120°C реакция завершается за 30-60 мин [615]. Как показал анализ низкомолекулярной органической фракции методом хроматомасс-спектрометрии (рисунок 2.4) в ее составе содержатся продукты термического разложения ДФП (рисунок 2.4, таблица 2.1). Известно [617], что в присутствии кислот, оснований и некоторых солей при температурах выше 200°C ДФП разлагается на фенол и *n*-изопропенилфенол по схеме (2.14):



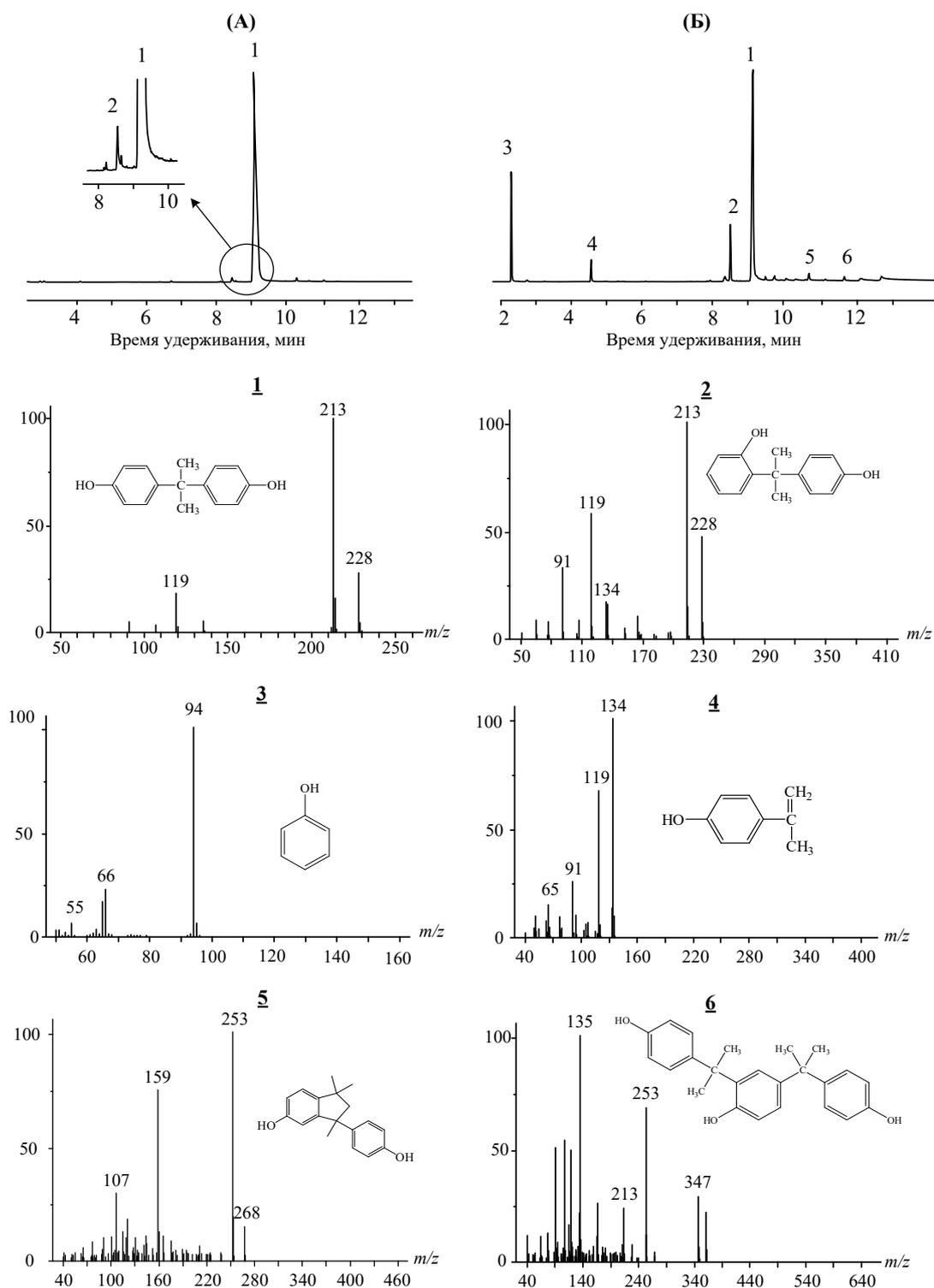
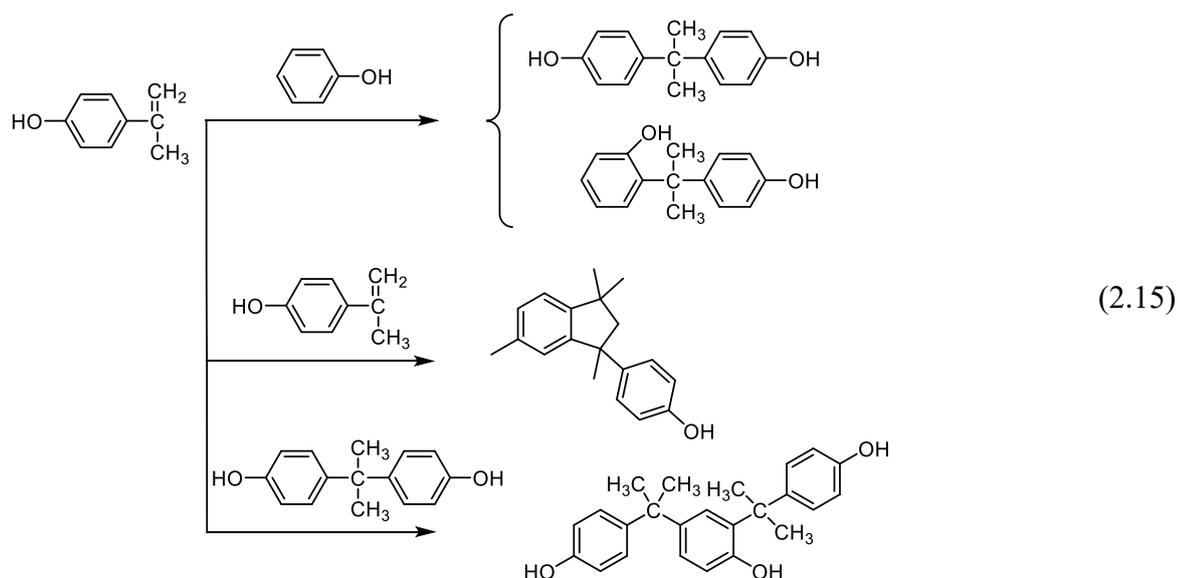


Рисунок 2.4 – Хроматограммы исходного ДФП (А) и низкомолекулярной органической фракции (Б) продукта реакции ДФП и ГХФ в расплаве при 170°C в присутствии  $K_2CO_3$  и продолжительности реакции 2 ч. 1-6 - масс-спектры веществ, содержащихся в органической фракции [615]

Таблица 2.1 – Состав низкомолекулярной органической фракции продукта реакции ДФП и ГХФ в расплаве при 170°C в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (по данным хроматомасс-спектрометрии) [615]

№ на рисунке 2.4	Время удерживания, мин	Относительное содержание, %	Соединение
1	9,2	58	4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропан (ДФП)
2	8,5	9	2,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропан
3	2,3	15	фенол
4	4,6	3	<i>n</i> -изопропенилфенол
5	9,8	3	бисфенол индан
6	12,6	12	2,4-бис[2-(4'-гидроксифенил)-2-пропил]фенол

Оба этих соединения проявляются на масс-спектрах. Как видно из рисунка 2.4, низкомолекулярная фракция содержит приблизительно 68% ДФП и его *орто*-изомера. В продуктах разложения ДФП преобладает фенол и *n*-изопропенилфенол, суммарное количество которых составляет до 20%. Однако они присутствуют не в равном количестве: *n*-изопропенилфенола содержится меньше, из-за его участия в побочных реакциях с образованием соединений 5 и 6 (рисунок 2.4). Вероятные побочные реакции, приводящие к изменению состава низкомолекулярной диановой фракции представлены на схеме (2.15) [615].



Фосфазенсодержащая часть продукта реакции в расплаве по данным MALDI-TOF (рисунок 2.5) содержит две основные фракции: первая с молекулярными массами 1300 - 2000 соответствует соединениям с одним фосфазеновым циклом с 6 замещенными атомами хлора, в том числе основному продукту 2-VII с  $m/z = 1500$ ; вторая группа с удвоенными значениями  $m/z$

отвечает соединениям с двумя замещенными фосфазеновыми циклами, связанными диоксиарильным радикалом.

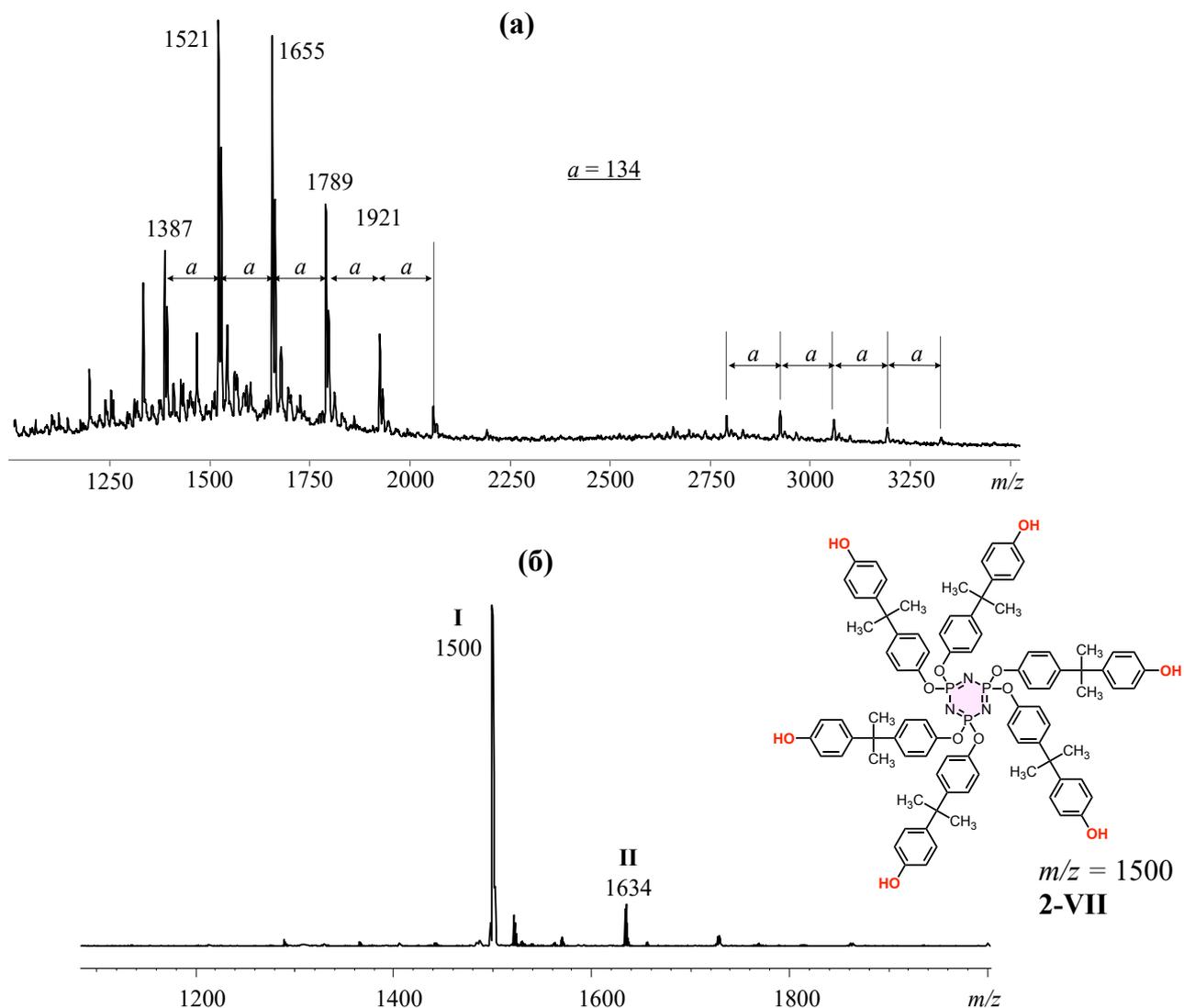
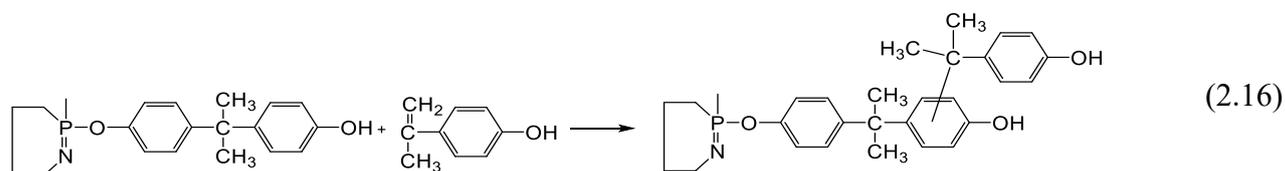


Рисунок 2.5 – Масс-спектры MALDI-TOF продукта взаимодействия ГХФ с избытком ДФП в расплаве при 170°C в присутствии  $K_2CO_3$  (а) и в растворе хлорбензола в присутствии пиридина при 110°C (б) [615]

Примечательно, что интервалы  $a$  между основными пиками на MALDI спектре в обеих фракциях равны между собой и составляют  $a = 134$ , что соответствует молекулярной массе *n*-изопропенилфенола. Очевидно, последний алкилирует соединенные с атомами фосфора ароматические радикалы по схеме (2.16):



Несмотря на простоту замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах в расплаве ДФП и высокую скорость этого процесса, он осложнен побочными превращениями избыточного ДФП, потому реакция (2.13) была осуществлена в среде инертных растворителей в присутствии гетерогенного ( $K_2CO_3$ ) и гомогенного (пиридин) акцепторов HCl. В качестве растворителя был выбран хлорбензол.

Как следует из MALDI-TOF масс спектроскопии (рисунок 2.5), из ЯМР  $^{31}P$ -спектров (рисунок 2.6) продуктов реакции ГХФ с 24-кратным мольным избытком ДФП при акцептировании карбонатом калия достигнуть полного замещения атомов хлора не удастся даже за 20 часов; в реакционной смеси преобладает пентазамещенное производное (рисунок 2.6 а). Более эффективным акцептором оказался пиридин, в присутствии которого за 10-12 ч образуется гексагидроксиарилоксициклотрифосфазен 2-VII с  $\delta_P = 9,0$  м.д. (рисунок 2.6 б).

Вследствие более низкой температуры процессы деструкции ДФП в растворителе выражены незначительно - не более 5%. ЯМР  $^1H$ -спектр продукта взаимодействия ГХФ с избытком ДФП в присутствии пиридина (рисунок 2.7 б) подобен спектру исходного ДФП (рисунок 2.7 а). Однако MALDI-TOF спектр (рисунок 2.5 б) помимо основного гексазамещенного продукта 2-VII показывает наличие в них побочного продукта алкилирования 2-VIII одного из диановых заместителей *n*-изопропенилфенолом с  $m/z = 1634$  по схеме (2.16) [44].

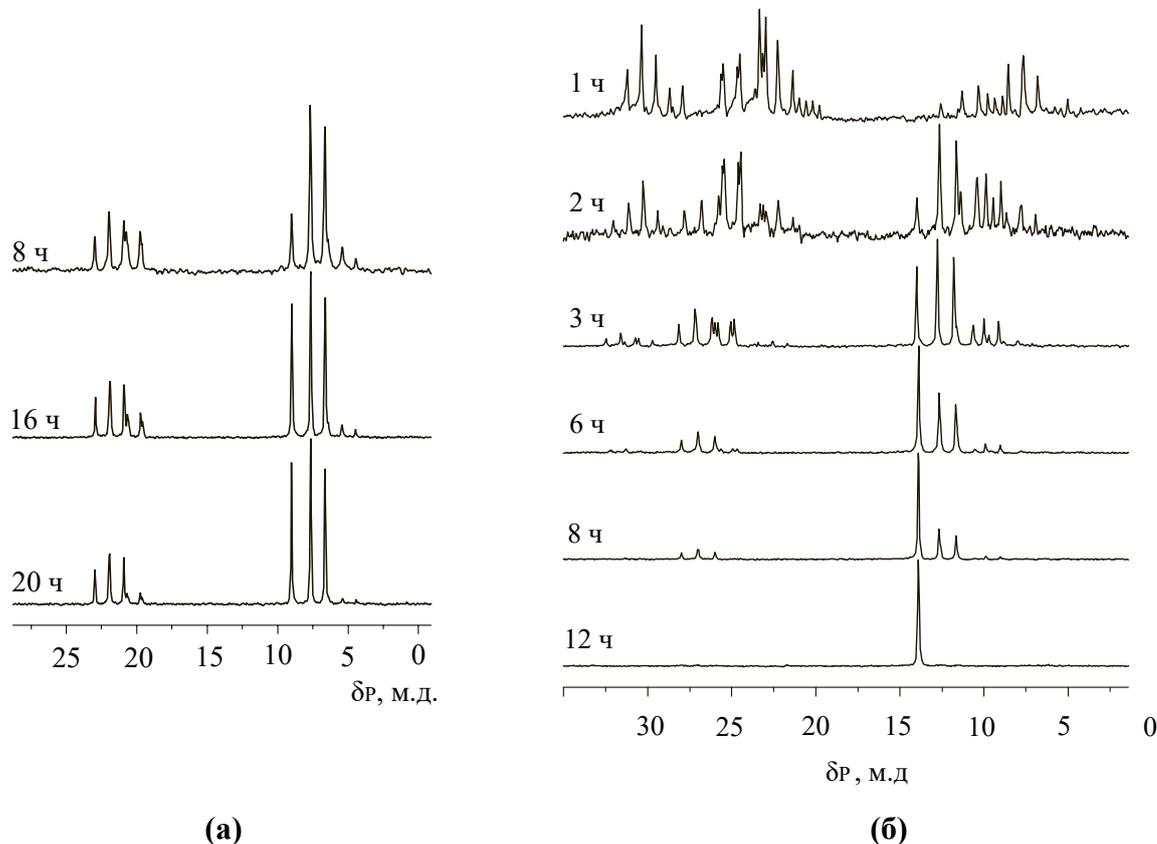


Рисунок 2.6 – ЯМР  $^{31}P$ -спектры продукта взаимодействия ГХФ с избытком ДФП в хлорбензоле в присутствии избытка  $K_2CO_3$  (а) или пиридина (б) [44]

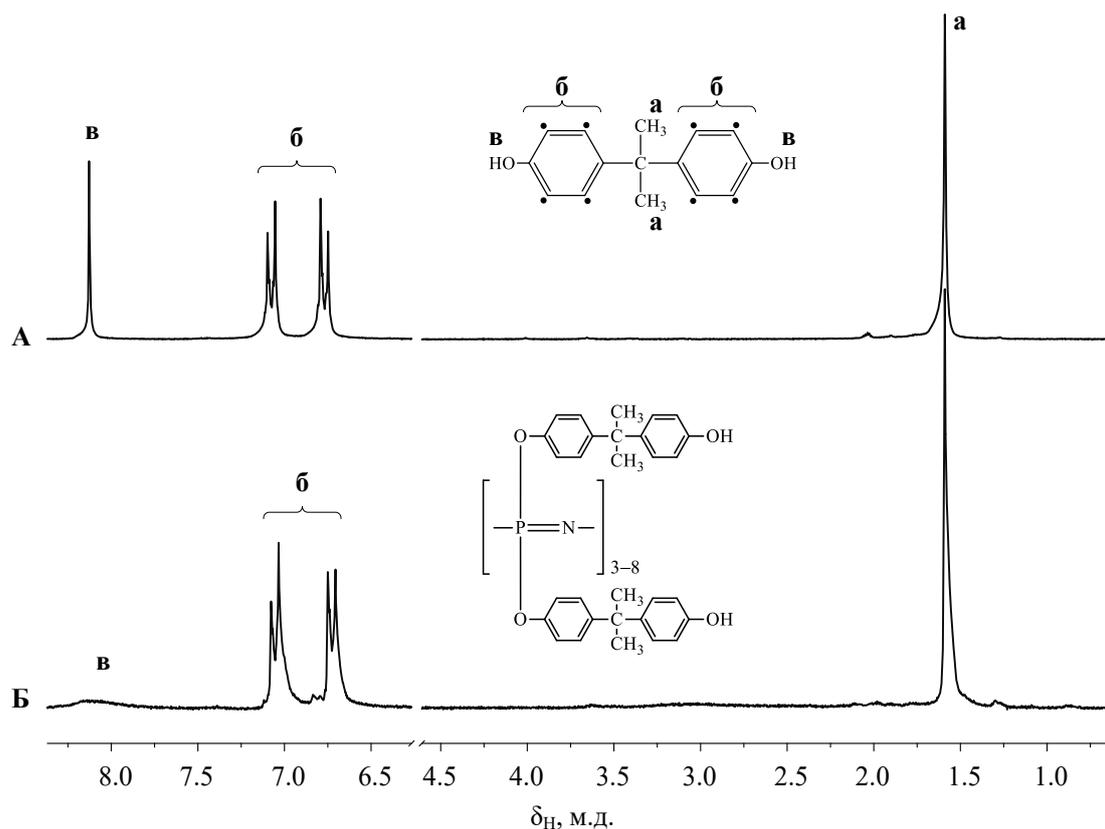
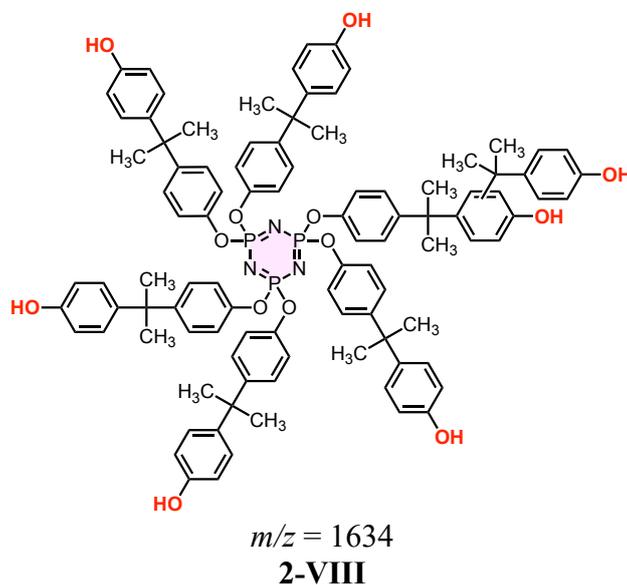


Рисунок 2.7 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры: А – исходного дифенилолпропана; Б – гидроксиариллоксифосфазенов на основе ГХФ или смеси  $[\text{NPCl}_2]_{n=3-8}$  [615]

Принципиальным является соотношение ГХФ : ДФП, оказывающее влияние на молекулярную массу образующегося ГАрФ: при уменьшении его соответственно до 1:9 - 1:6 возрастает доля соединений со связанными радикалами двух частично или полностью замещенных фосфазеновых циклов вследствие чего повышается молекулярная масса, образующихся олигомеров.

Установлено [615], что гексахлорциклотрифосфазен в реакции может быть заменен на смесь хлорциклофосфазенов  $[\text{NPCl}_2]_{n=3-8}$ . Единственной особенностью в этом случае является повышенная реакционная способность высших циклов – при прочих равных условиях замещение хлора в  $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$  происходит быстрее, чем в ГХФ. Так, по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектров, циклы  $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$  полностью замещаются уже за 4 часа (рисунок 2.8 д), а ГХФ – лишь за 10-12 ч (рисунок 2.8 е). Кроме того,



происходит несколько более интенсивное разложение ДФП, по-видимому, из-за большого количества HCl, образующегося при замещении хлора в высших хлорциклофосфазенах.

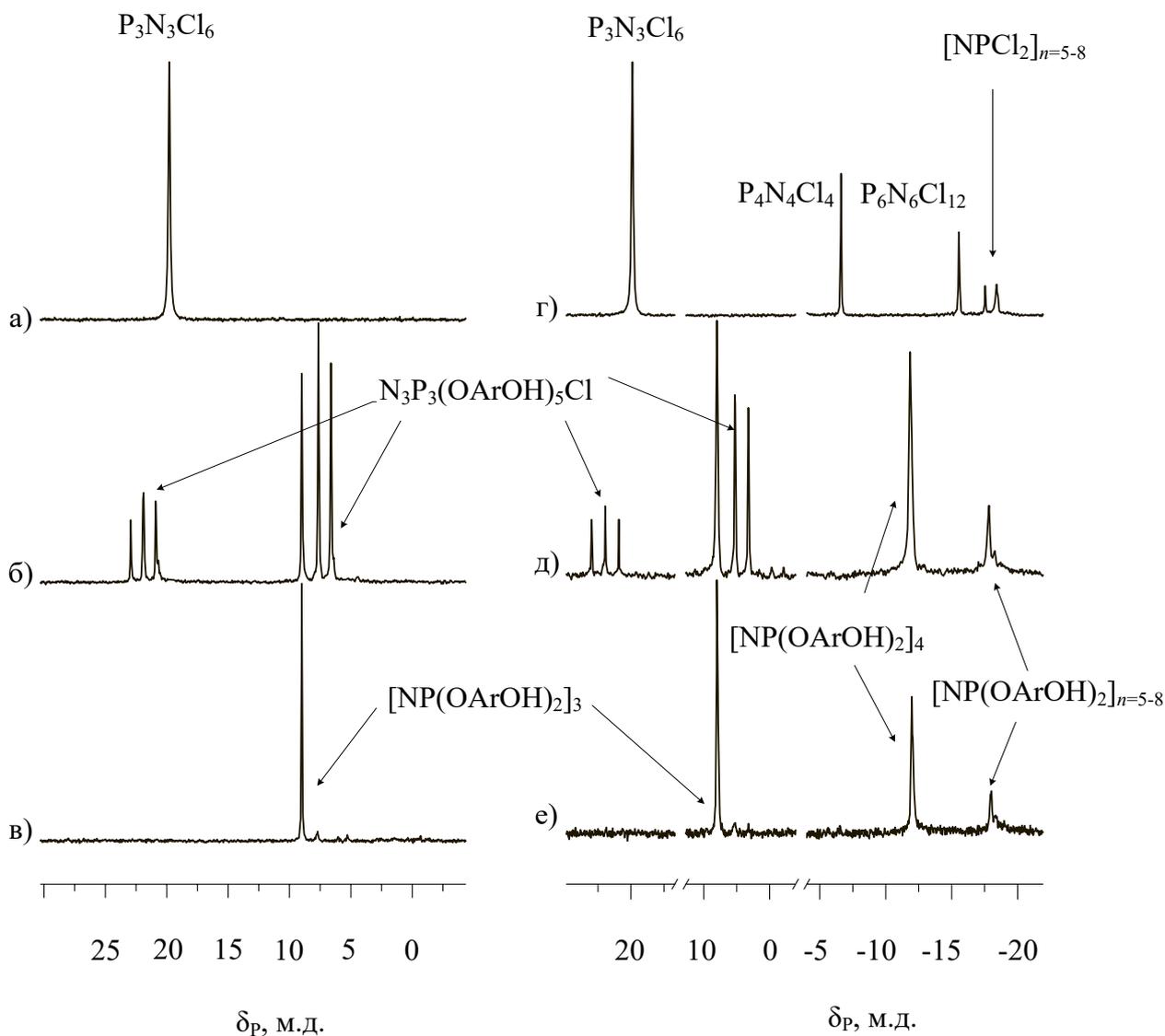


Рисунок 2.8 – ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры: а, д – исходных ГХФ (а) и смеси  $[\text{NPCl}_2]_{n=3-8}$  (д); б, в, д, е – гидроксиарилорксифосфазенов (ГАрФ) на основе ГХФ (б, в) и смеси  $[\text{NPCl}_2]_{n=3-8}$  (в, е); Условия синтеза ГАрФ: хлорбензол,  $\text{NPCl}_2$  : ДФП = 1:8. б – синтез при  $131^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и продолжительности процесса 20 ч; в, д, е – в присутствии пиридина при  $110^\circ\text{C}$  и продолжительности 10 (в), 4 (д) и 12 ч (е) [615]

Полученные смеси гидроксиарилорксифосфазенов и дифенилолпропана могут быть разделены методами дробной кристаллизации, либо путем возгонки дифенилолпропана в глубоком вакууме. Однако, с практической точки зрения, наиболее целесообразным представляется использовать полученные продукты без разделения для последующего синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в смеси с бис-глицидильными производными ДФП. В таблице 2.2 сопоставлены условия реакции ГХФ и высших хлорциклофосфазенов с ДФП,

выход и состав образующихся гидроксарилоксифосфазенов, а также значения выхода продуктов различной степени замещения. С использованием этих результатов можно получать как полностью замещенные циклофосфазены так и, в случае необходимости, соединения с необходимой частичной степенью замещения, атомов хлора в хлорциклофосфазенах.

Таблица 2.2 – Условия реакции хлорфосфазенов с дифенилолпропаном и содержание основных соединений в образующихся продуктах (Ar =  $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ ) [615]

Исходный хлорфосфазен	Растворитель	Акцептор, HCl	T, °C	Время реакции, ч	Относительное количество продуктов с различной степенью замещения хлора в хлорциклофосфазене, мол.%	Степень разложения ДФЦ*, мол.-%
[NPCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	расплав ДФП	–	170	8-24	Реакция не идет	2-5
	расплав ДФП	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	170	1	100% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub>	50
	хлорбензол	–	131	8-24	Реакция не идет	<1
	хлорбензол	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	131	12	30% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub> , 70% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>5</sub> Cl	5
	хлорбензол	пиридин	110	8-24	100% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub>	3
	ацетонитрил	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	81,6	12	100% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub>	–
[NPCl <sub>2</sub> ] <sub>3-8</sub>	расплав ДФП	–	170	8-24	Реакция не идет	3-10
	расплав ДФП	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	170	1	100% N <sub>n</sub> P <sub>n</sub> Ar <sub>2n</sub> , n = 3 – 8	52
	хлорбензол	–	131	24	Реакция не идет	<1
	хлорбензол	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	131	24	18% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub> , 42% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>5</sub> Cl 40% N <sub>n</sub> P <sub>n</sub> Ar <sub>2n</sub> , n = 4 – 8	6
	хлорбензол	пиридин	110	4	12% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>6</sub> 48% N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ar <sub>5</sub> Cl 40% N <sub>n</sub> P <sub>n</sub> Ar <sub>2n</sub> , n = 4 – 8	2
	хлорбензол	пиридин	110	12	100% N <sub>n</sub> P <sub>n</sub> Ar <sub>2n</sub> , n = 3 – 8	4

\* Степень разложения ДФП соответствует его относительному содержанию в компонентах низкомолекулярной диановой фракции, перешедшему в побочные продукты; определяли по данным хроматомасс-спектрометрии.

Для исключения возможных побочных процессов деструкции ДФП предпринята попытка получения ГАрФ взаимодействием ГХФ с избытком ДФП в более мягких условиях, в присутствии избытка карбоната калия, в среде ацетонитрила. Через три часа после начала реакции на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре продуктов реакции (рисунок 2.9) появляются сигналы атомов фосфора в полностью замещенном циклотрифосфазеновом ядре при  $\delta_p = 9,86$  м.д., так и сигналы системы  $\text{AB}_2$  ( $\delta_A = 23.98; 22.96; 21.93$  м.д. и  $\delta_B = 8.64; 7.62$  м.д.), которые относятся к пентазамещенному циклотрифосфазеновому ядру. Полное замещение атомов фосфора на дифенилолпропановый радикал достигается через 12 часов при всех выбранных мольных соотношениях ГХФ:бисфенол А ( $x=12, 16, 24$ ) согласно  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрами и данным МАЛДИ-ТОФ масс-спектрометрии (рисунок 2.10). Признаки деструкции ДФП не проявляются.

На MALDI-TOF масс-спектре продуктов реакции, полученных при соотношении ГХФ:ДФП = 1:12 (рисунок 2.10) пик  $m/z = 1499$  относится к гексазамещенному производному. Пик с  $m/z = 2314$  соответствует циклолинейным олигомерам 2-IX с тремя дифенилолпропановыми мостиками между двумя тримерными циклами соответственно.

Судя по интенсивностям указанного пика на MALDI-TOF масс-спектрах, количество циклолинейных олигомерных гексагидроксиарилоксициклотрифосфазенов не превышает 8 % даже при соотношении ГХФ:бисфенол А = 1:12.

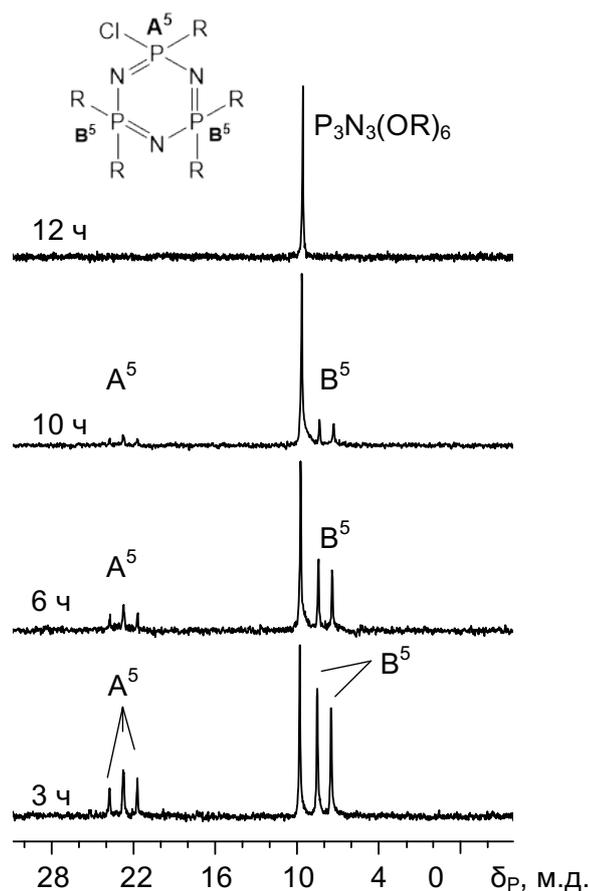
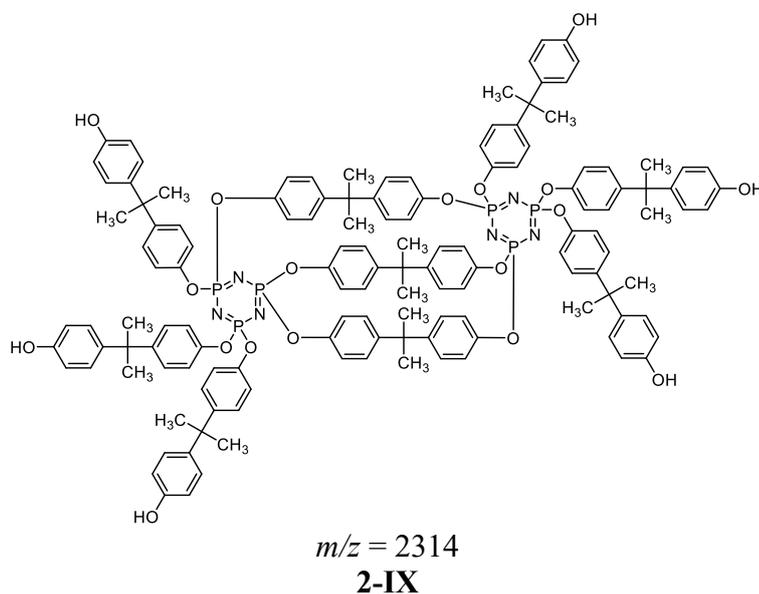


Рисунок 2.9 – Изменение  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектров продуктов реакции ГХФ и ДФП (1:24) в растворе ацетонитрила при продолжительности процесса 3-12 ч



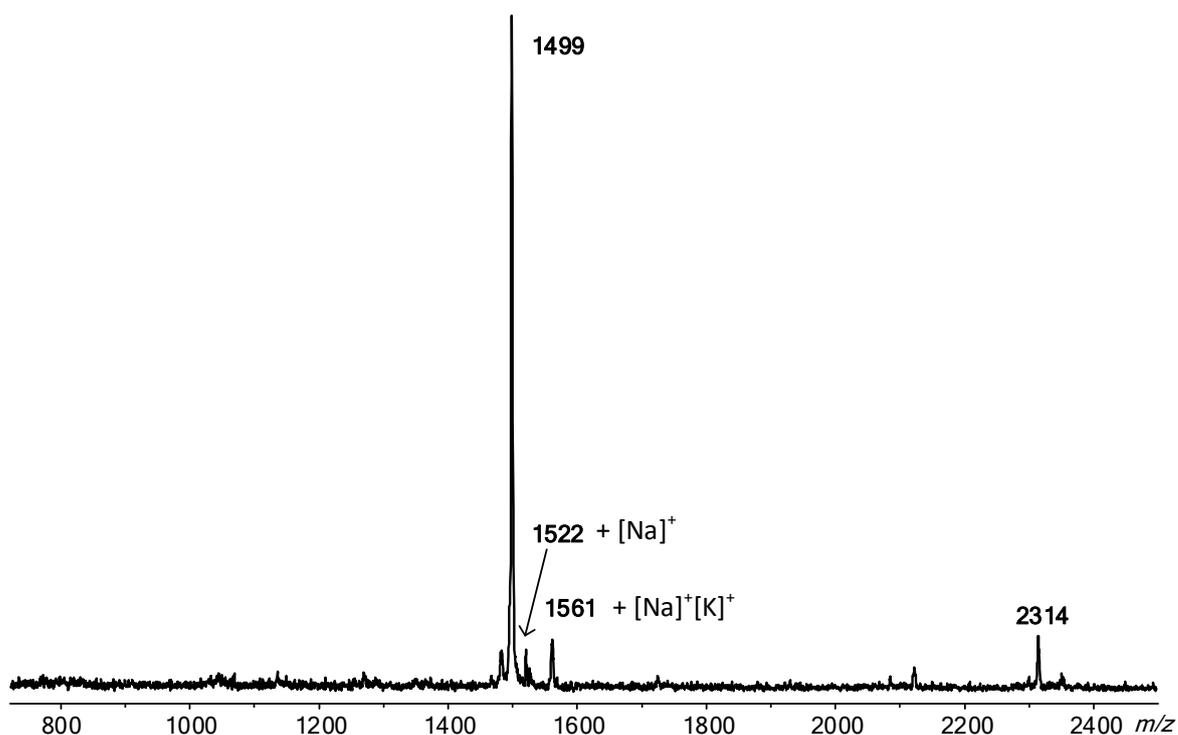


Рисунок 2.10 – MALDI-TOF масс-спектр гидроксиарилорксифосфазенов, синтезированных при мольном соотношении ГХФ:бисфенол А = 1:12 в среде кипящего ацетонитрила в присутствии  $K_2CO_3$  [618]

Таким образом, в реакции ХФ и БФА в качестве акцептора хлороводорода более эффективны пиридин, триэтиламин, однако применение последнего в большинстве использованных растворителей затруднительно вследствие летучести. Ключевую роль играет полярность среды: скорость процесса возрастает в ряду хлорбензол < диоксан < ТГФ < ацетон < ацетонитрил. Реакция протекает полностью только в кипящем хлорбензоле или диглиме при  $150^\circ C$  в присутствии пиридина за 10-12 ч или в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 12 ч. Последний вариант является наиболее предпочтительным, поскольку при сравнительно невысокой температуре  $82^\circ C$  деструкции БФА не происходит.

Гидроксиарилорксифеноксифосфазены (ГАрФФ) пониженной функциональности в смеси с БФА синтезировали акцепторным способом в присутствии  $K_2CO_3$  в ацетонитриле. К исходному реагенту – феноксихлорциклофосфазенам (трифенокситрихлорциклотрифосфазена (триФХФ), тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена (тетраФХФ) или пентафеноксимонохлорциклотрифосфазен (пентаФХФ)) добавляли расчётное количество бисфенола А в зависимости от содержания атомов хлора в исходном ФХФ и карбоната калия соответственно ФХФ:бисфенол А:карбонат калия = 1:6:6; 1:4:4; 1:2:2. Бисфенол А использовали в избытке для минимизации образования олигомеров, соединённых диоксиарильными мостиками [260].

Динамику протекания реакция отслеживали с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии (рисунок 2.11). После получаса от начала протекания реакции наблюдаются сигналы гекса-замещённых производных в области  $\delta_{\text{P}} = 9,5$  м.д. в виде системы из синглетов. Полное замещение атомов хлора на гидроксиарилокси-группы обнаружилось для триГАрФФа за 9 ч или меньше, для диГАрФФ – 6 ч или меньше, для моноГАрФФ – 6 ч или меньше. Сигналы фосфора в области 7,3-8 м.д. и 22,1-23,3 м.д. принадлежат дублету и триплету пента-замещённых производных [260].

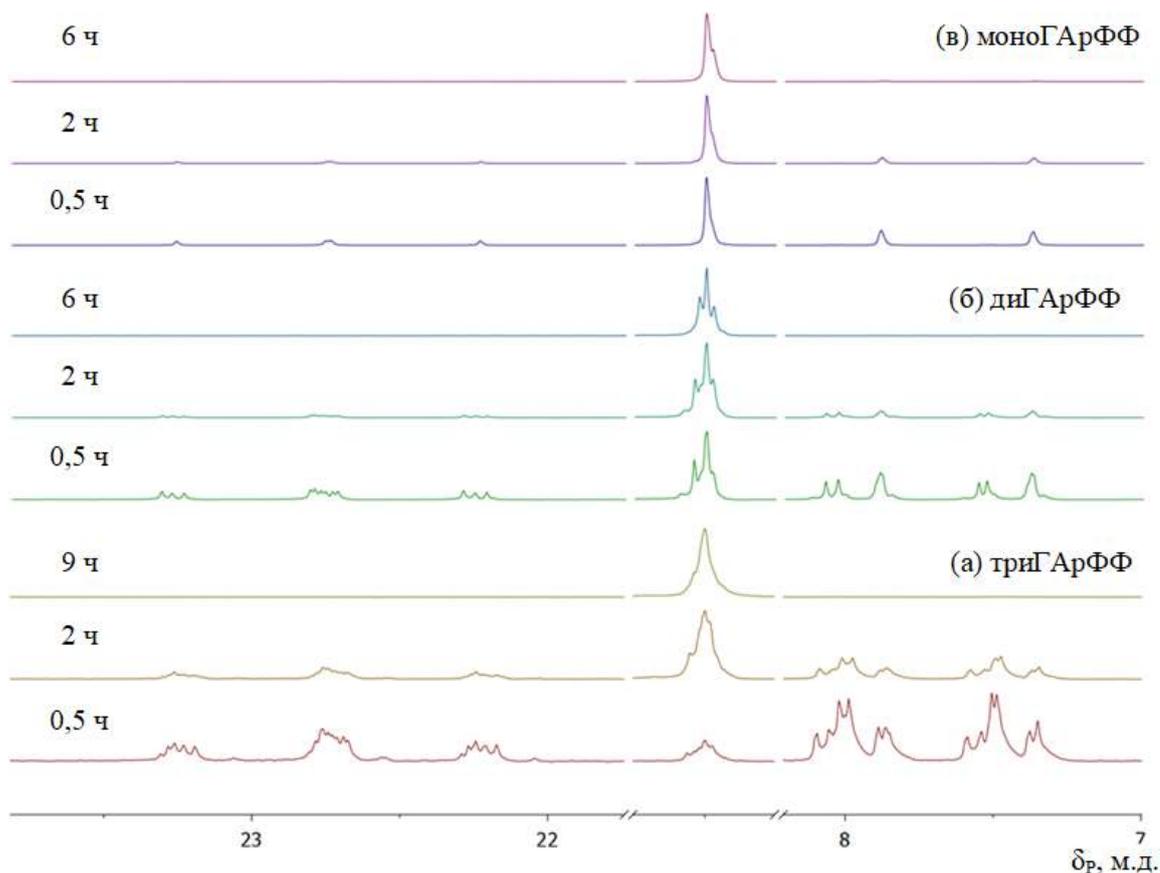


Рисунок 2.11 –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры по мере протекания реакции для синтеза образцов а) триГАрФФ, б) диГАрФФ, в) моноГАрФФ [260]

MALDI-TOF применяли для определения качественного присутствия соединений и тенденций их образования в зависимости от условий [260]. По полученным масс-спектрам, представленным на рисунке 2.12, наблюдаем характерные закономерности образования замещённых продуктов, формулы которых представлены в таблице 2.3. Для спектра с целевым замещением три- наблюдаем преимущественный пик тризамещённого продукта ( $m/z = 1096$ ), для ди- соответственно – дизамещённого продукта ( $m/z = 962$ ), для моно- монозамещённого ( $m/z = 828$ ). В качестве примесей в смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов с бисфенолом А фиксируются продукты с различными степенями замещения, а также пики олигомерных структур слабой интенсивности [260].

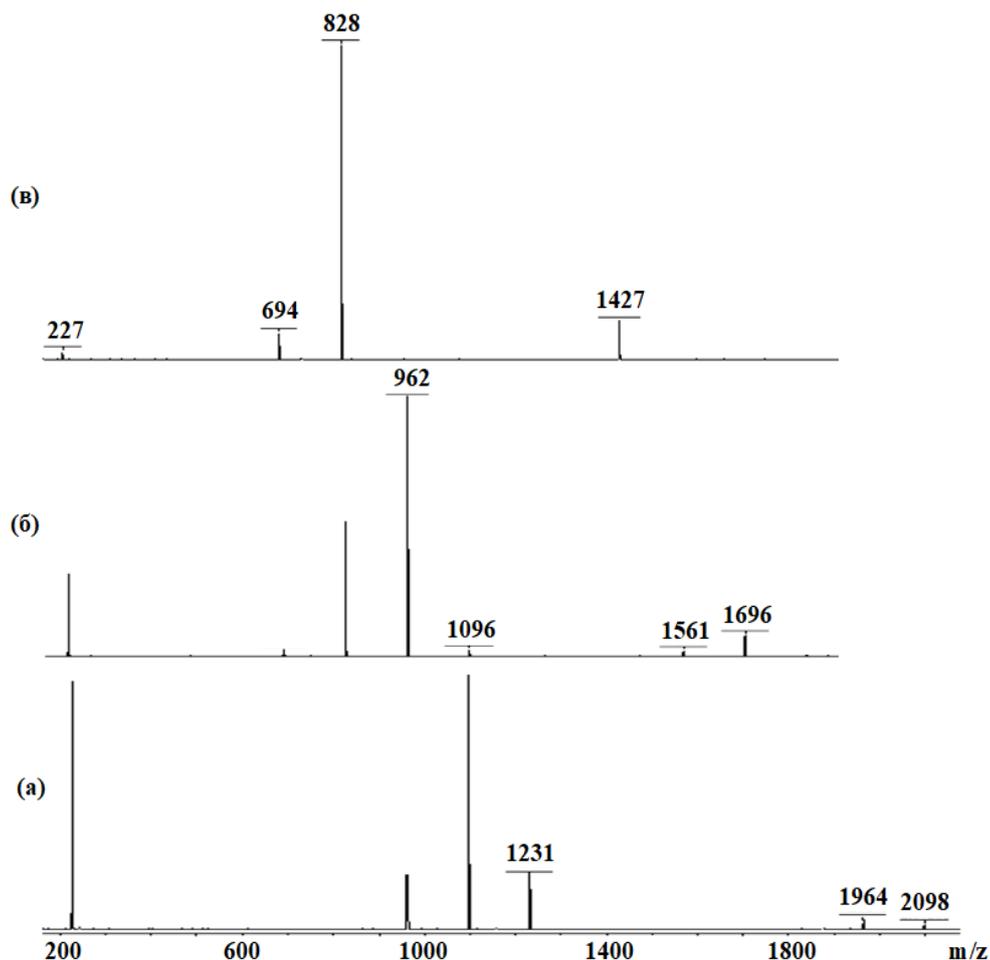
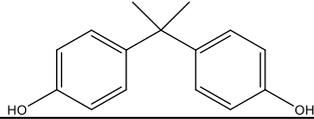
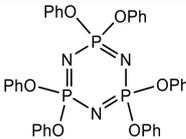
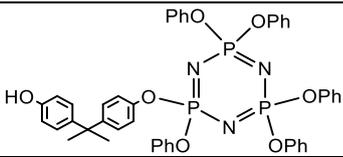
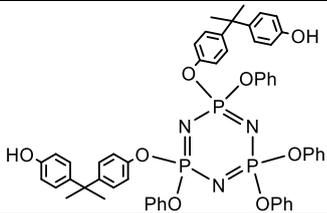
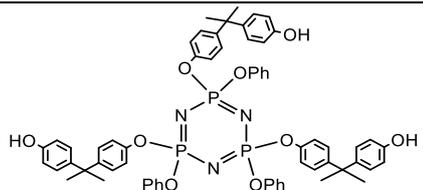
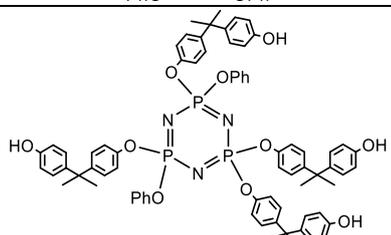
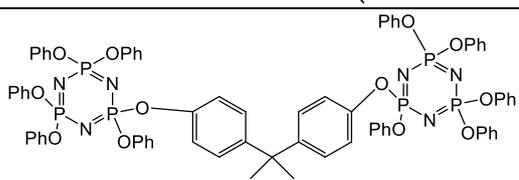
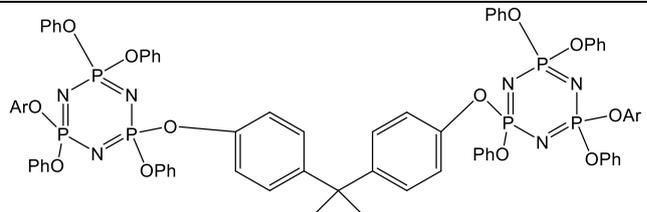
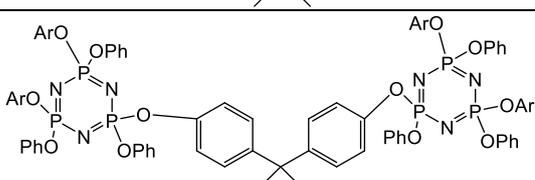


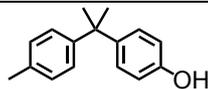
Рисунок 2.12 – Масс-спектры MALDI-TOF полученных гидроксиарилоксифеноксифосфазенов соответствующей функциональности в смеси с избыточным бисфенолом А: а) триГАрФФ, б) диГАрФФ, в) моноГАрФФ [260]

В таблице 2.3 представлены продукты образования гидроксиарилоксифеноксифосфазенов различной степени замещения, а также предположительные олигомерные структуры, образовавшиеся в ходе протекания реакции. Как видно для триГАрФФ, диГАрФФ и моноГАрФФ основными компонентами (содержание 60-70%) фосфазеновой фракции действительно являются трех-, двух- и монофункциональные ГАрФ. Таким образом, закономерности образования ГАрФ принципиально не меняются при замещении части атомов Cl на фенокси-радикалы [260].

Все синтезированные в настоящей работе ГАрФ – растворимые в ацетоне, ТГФ, хлороформе и ДМСО порошкообразные аморфные вещества с температурой размягчения 80-120°C. Они содержат до 11-13 % фосфора, являются полностью негорючими веществами и могут быть использованы как сами по себе для модификации органических полимеров с целью повышения их огнестойкости, так и для синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол и полибензоксазинов.

Таблица 2.3 – Основные компоненты ГАрФФ [260]

<i>m/z</i>	Брутто-формула	Структура
227	$C_{15}H_{16}O_2$	
694	$P_3N_3(OPh)_3$	
828	$P_3N_3(OPh)_5(OAr)$	
962	$P_3N_3(OPh)_4(OAr)_2$	
1096	$P_3N_3(OPh)_3(OAr)_3$	
1231	$P_3N_3(OPh)_3(OAr)_3$	
1427	$P_6N_6(OPh)_{10}O_2C_{15}H_{14}$	
1696	$P_6N_6(OPh)_8(OAr)_2O_2C_{15}H_{14}$	
1964	$P_6N_6(OPh)_6(OAr)_4O_2C_{15}H_{14}$	

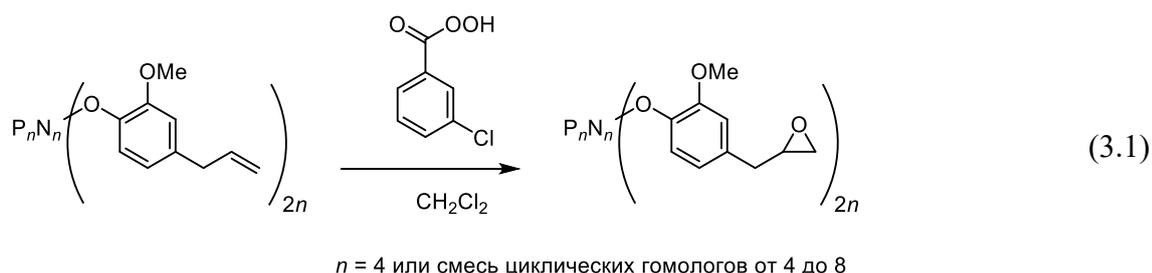
где Ar = 

### Глава 3. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

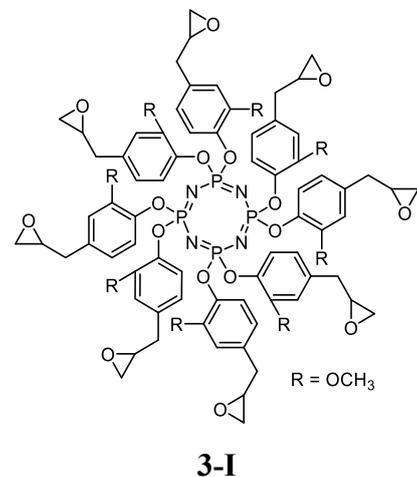
В работе использовали два подхода к синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Первый подход является двухстадийным и основан на реакции эпоксицирования ненасыщенных связей эвгенольных производных или взаимодействии гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ) с эпихлоргидрином (ЭХГ). Одной из наиболее приоритетных целей настоящей диссертации явилась разработка второго, альтернативного подхода – более совершенного и регулируемого метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), пригодного для масштабирования и реализации в рамках существующих технологий и оборудования.

#### 3.1 Двухстадийный синтез эпоксифосфазенов эпоксицированием эвгенольных циклофосфазеновых производных (ЭФ-Э)

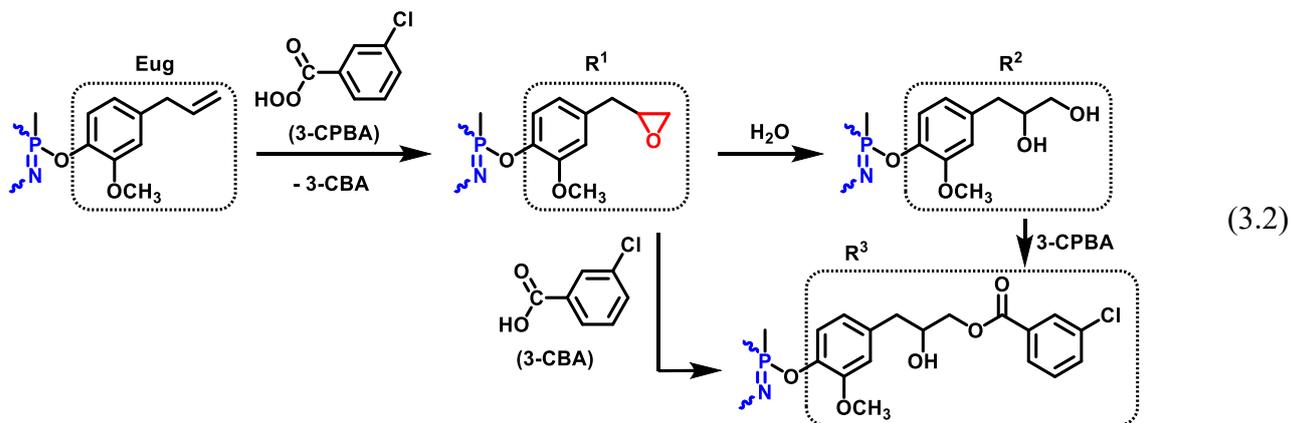
Синтез эпоксифосфазенов (ЭФ-Э) на основе олиго-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклофосфазенов проводили по схеме (3.1):



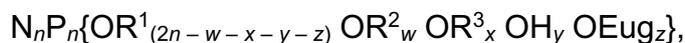
На примере модельного тетрамерного октаэпоксида 3-I, полученного в неполярных органических растворителях обработкой *m*-хлорнадбензойной кислотой исходного *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазена ( $T_{пл} = 84^\circ\text{C}$ ) показано [619], что наряду с пиком основного продукта с  $m/z=1468$  на MALDI-TOF масс-спектре появляются дополнительные пики других соединений. Их интенсивность зависит от избытка надкислоты: при мольном соотношении субстрата и *m*-хлорнадбензойной кислоты (МХНБК) равном 1:12 в составе продукта присутствуют соединения с  $m/z = 1582$  и  $1598$  содержащие соответственно две и одну неокисленные аллильные группы. Пики с  $m/z 1636$  и  $1649$  относятся к продуктам присоединения одной или двух молекул воды к молекуле 3-I [254], а пик с  $m/z 1768$  – продукту присоединения МХНБК к молекуле 3-I. При 16-кратном



избытке МХНБК эпоксидирование протекает полностью, однако возрастает и количество указанных и аналогичных им побочных продуктов, образующихся по схеме (3.2).



Показана возможность проведения синтеза эпокси-производных на основе смеси хлорциклофосфазенов  $[PNC\ell_2]_{3-8}$ : на масс-спектрах зафиксированы пики всех эвгенольных и эпоксидных гомологов. Р-ОН-группы в исходных эвгенольных производных не препятствует эпоксидированию и остаются незатронутыми. С учетом возможных побочных процессов, аналогичных наблюдаемым для модельного октаэпоксида (схема (3.2)), эпокси фосфазены на основе эвгенольных производных смеси ХФ соответствует формуле 3-II и наличием радикалов, с содержанием эпоксидных групп 16,5% и молекулярной массой 1000-3000.



### 3-II

в которой  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$ , которые обведены пунктиром на схеме (3.2).

## 3.2 Двухстадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров взаимодействием эпихлоргидрина и предварительно полученных ГАрФ на основе ГХФ и смесей хлорциклофосфазенов

Показана [44, 241, 254] возможность двухстадийного синтеза эпокси фосфазенов на основе смесей ГАрФ с БФА в большом избытке ЭХГ, выполняющего одновременно функции реагента и растворителя в присутствии КОН при 50-60°C. Реакция с эпихлоргидрином завершается за 1 – 2 ч и не сопровождается по данным ЯМР  $^{31}P$ -спектров деструкцией фосфазеновых циклов.

Для получения исходного ГАрФ успешно использовали как индивидуальный гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), так и смеси гомологов хлорциклофосфазенов (ХЦФ)  $[PNC\ell_2]_n$  (их синтез описан ранее в главе 2). Последнее целесообразно с целью исключения трудностей и энергозатрат при разделении смеси, образующихся при частичном аммонолизе  $PC\ell_5$

хлористым аммонием. В частности, была показана возможность использования ГАрФ на основе различных смесей ХЦФ:

- $[\text{PNCl}_2]_{3,4}$  содержащей 75-80% тримера, 15% тетрамера и 5-10% гексамера [241];
- $[\text{PNCl}_2]_{3,4,6}$  содержащей 80-85% тримера, 15-20%;
- $[\text{PNCl}_2]_{3-8}$  содержащей 49% тримера, 24% тетрамера, 3% циклических пентамера, 12% гексамера  $[\text{N}(\text{PCl}_2)_6]$  и 12% гептамера и высших гомологов  $[\text{N}(\text{PCl}_2)_{\geq 7}]$ .

Учитывая более высокую реакционную способность высших циклических гомологов, процесс синтеза эпоксициклофосфазенов проводили в две стадии. Вначале для получения ГАрФ, ХЦФ и БФА конденсировали в среде кипящего хлорбензола в присутствии карбоната калия в качестве акцептора HCl. Затем в реакционный раствор вводили избыток эпихлоргидрина и твердый КОН. Указанные операции можно проводить в однореакторной установке без выгрузки промежуточного ГАрФ.

Выход и содержание эпоксидных групп эпоксифосфазенов на основе ГАрФ  $[\text{NP}(\text{OArOH})_2]_3$  (получены на основе ГХФ) составили 95 и 18%, на основе ГАрФ  $[\text{NP}(\text{OArOH})_2]_n$  (получены из смесей  $[\text{N}(\text{PCl}_2)_n]$ ) – 80-90 и 16-7% соответственно (расчетное содержание эпоксигрупп 20,3%). Низкомолекулярная фракция по данным ГХ-МС содержит практически чистый диглицидиловый эфир бисфенола А вне зависимости от типа исходного ГАрФ.

По данным лазерной масс-спектрометрии основными веществами в высокомолекулярной фракции эпоксидных олигомеров на основе ГХФ является  $[\text{NP}(\text{OArOGly})_2]_3$  с  $m/z = 1835$  и незначительное количество побочных продуктов.

Анализ продуктов на основе смесей ХЦФ на первом и втором этапе с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров и MALDI-TOF-масс-спектрометрии позволили сделать следующие заключения.

Из сопоставления масс-спектров очевидно, что массовое соотношение всех индивидуальных соединений в фосфазеновых фракциях конечных продуктов реакций примерно соответствует соотношению хлорциклофосфазенов в исходной смеси. Достигается полное замещение всех атомов хлора на бисфенольные фрагменты во всех гомологах. Так, для смеси  $[\text{PNCl}_2]_{3,4,6}$  образование целевых соединений подтверждается масс-спектрами, где пики с  $m/z$  1835, 2446 и 3669 соответствуют полностью замещенным циклам с  $n = 3, 4$  и  $6$  [241, 620]. Этот факт имеет важное прикладное значение: он позволяет исключить из процесса стадию разделения указанных хлорциклофосфазенов и существенно упростить процесс.

Таким образом, рассмотренные в разделе 2.3 ГАрФ, содержащие функциональные ОН-группы в ароматическом радикале, могут быть использованы для синтеза эпоксидных олигомеров по промышленному методу – реакцией с эпихлоргидрином в присутствии щелочи. При сохранении всех основных свойств промышленных эпоксидов они отличались огнестойкостью и повышенной ударной стойкостью получаемых из них материалов.

### 3.3 Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

Главным преимуществом рассмотренных выше двухстадийных синтезов фосфазенсодержащих эпоксидов является возможность получения если не индивидуальных соединений, то достаточно чистых эпоксифосфазенов, в том числе не содержащих атомов галогенов, а также достаточно широкие возможности регулирования их функциональности.

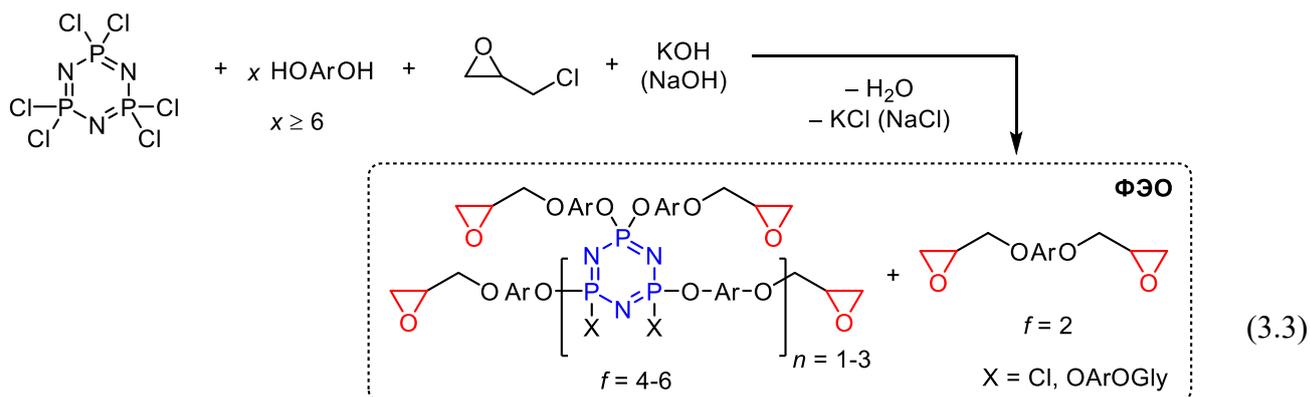
Главным недостатком ФЭО на основе ГАрФ является невозможность получения растворимых смесей ФЭО – ДГЭБА с содержанием эпоксифосфазена свыше 20-30%, поскольку, как следует из теории Флори, гелеобразование будет происходить на стадии получения ГАрФ при менее чем 15-кратном мольном избытке бисфенола по отношению к ГХФ [241].

В отношении же эвгенольных эпоксидных олигомеров на основе смеси хлорциклофосфазенов впоследствии было показано (см. главу 5), что, они не имеют значительных преимуществ в улучшении механических свойств и огнестойкости перед эпоксидно-бисфенольными ФЭО на основе циклического тримера.

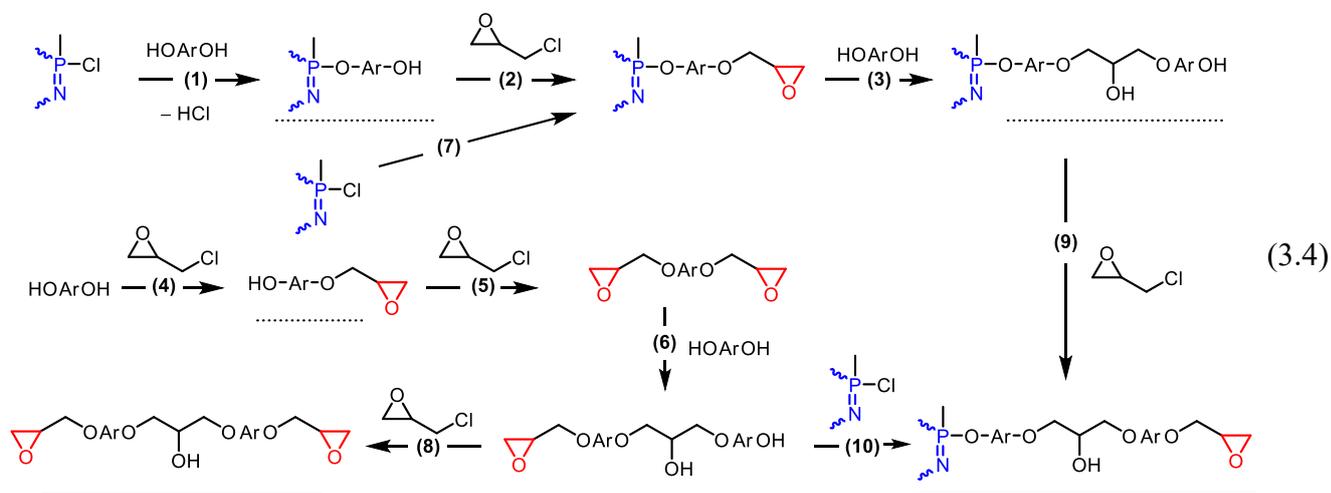
Наконец, обусловленная содержанием высокомолекулярных высших циклических гомологов и/или полициклических олигомеров высокая даже при 68-80°C вязкость затрудняла их введение в композицию. Поэтому в дальнейшем приоритетное внимание было уделено совершенствованию методов получения эпоксифосфазенов на основе циклического тримера.

Одной из главных целей настоящей диссертации явилась разработка более совершенного и технологичного метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), пригодного для реализации в рамках существующих производств, на стандартном оборудовании. В качестве такового автором впервые предложен одnoreакторный, одностадийный метод синтеза ФЭО непосредственным взаимодействием хлорциклофосфазенов с дифенолами в среде избытка эпихлоргидрина как реагента и растворителя в присутствии КОН [621] или NaOH [622] по общей схеме (3.3). В указанных условиях, в связи с одновременным эпоксидированием образующихся гидроксиарилоксициклофосфазенов и дифенола, а также взаимодействием промежуточных соединений продукт реакции ФЭО априори должен состоять из двух фракций – фосфазеновой (ЭФ) и органической (ЭО), то есть  $\text{ФЭО} = \text{ЭФ} + \text{ЭО}$ , причем ЭФ как правило имел функциональность до 4-6, а ЭО – 2.

Ниже детально рассмотрены закономерности формирования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в различных условиях и с использованием ряда дифенолов, чаще всего применяемых в производстве промышленных эпоксидных смол: бисфенола А (БФА, дифенилолпропан – ДФП) и его смесей с фенолом, резорцина, бисфенола F (БФ-F – смесь 2,2', 2,4' и 4,4' изомеров дигидроксибензилметана).



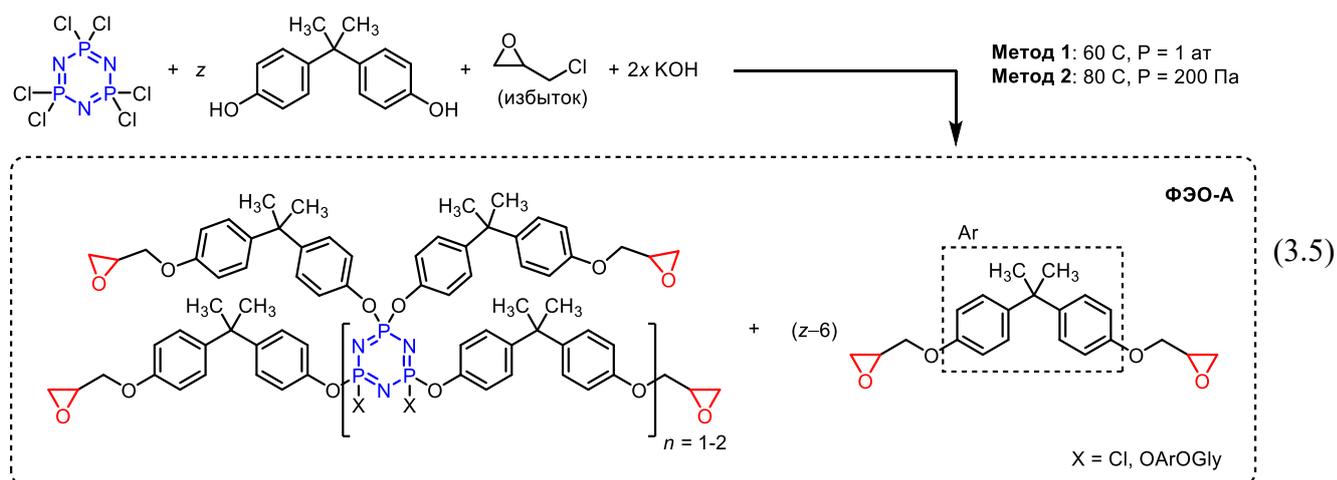
На схеме (3.4) представлены возможные реакции, протекающие в указанной четырехкомпонентной системе. Конкретными задачами настоящего раздела диссертации были: установление оптимальных температурно-временных условий процесса, соотношения исходных компонентов, состава и строения образующихся ФЭО и путей регулирования, указанных параметров. Данная схема оказалась справедлива для всех использованных дифенолов.



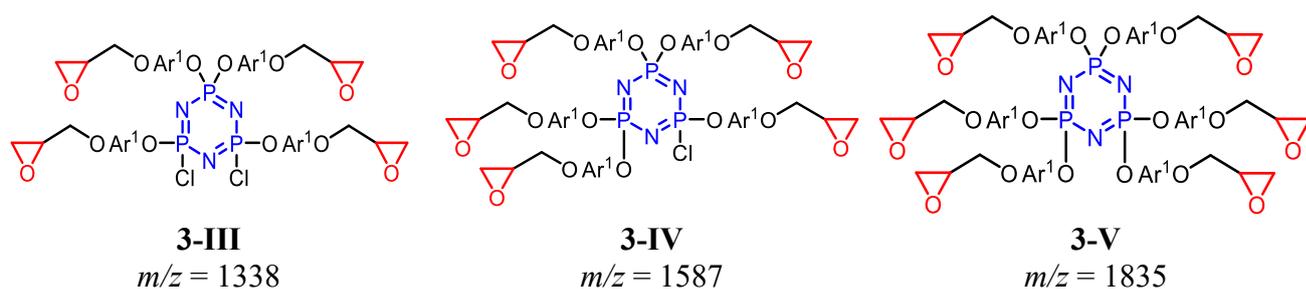
Конкуренное замещение атомов Cl (схемы 3.4-1, 3.4-7) и эпексидирование с участием OH-групп дифенола (реакции 3.4-2, 3.4-4) позволяет избежать гелеобразования при соотношении  $\text{NPCl}_2 : \text{HOArOH}$  от 1 : 1,33 и выше, а следовательно – добиться более высоких содержаний фосфазена в смеси, чем при двухстадийном синтезе. В таблице 3.13 приведены выход, состав и характеристики, образующейся при мольных соотношениях от 1:8 до 1:24 смеси эпоксидных олигомеров и их эпоксифосфазеновых аналогов.

### 3.3.2 Эпоксифосфазены на основе бисфенола А (ФЭО-А)

Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе бисфенола А (ФЭО-А) синтезировали по схеме (3.5) непосредственным взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), 6-24 молей бисфенола А [44, 241, 260, 623], эквивалентного количества КОН и многократного избытка эпихлоргидрина (ЭХГ), выполняющего роль одновременно как реагента так и растворителя при температурах 60-80 °С (метод 1).



Конкурентное протекание процессов образования эпоксифосфазенов и глицидиловых эфиров бисфенола А приводит к неполному замещению атомов хлора в ГХФ. При любых соотношениях ГХФ : БФА, основными продуктами в составе эпоксифосфазеновой фракции продукта являются тетра- 3-III и пентазамещенные 3-IV производные ГХФ. В меньшем количестве образуется гексазамещенное производное 3-V, а моно-, ди- и тризамещенные производные отсутствуют.



Образование преимущественно этих соединений подтверждается  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрами (рисунок 3.1), содержащими системы сигналов, состоящие из дуплета  $\delta_{\text{P}} = 20 - 22$  м.д. и триплета в области 5 - 8 м.д. для тетразамещенного эпоксифосфазена 3-III, а также триплета в  $\delta_{\text{P}} = 22 - 26$  м.д. и дуплета в области 10 - 8 м.д. для пентазмещенного эпоксифосфазена 3-IV. Увеличение исходного мольного отношения ГХФ:БФА от 1:6 до 1:16 и более приводит лишь к незначительному увеличению средней степени замещения атомов хлора в ГХФ от 4,3 до 4,7 [241].

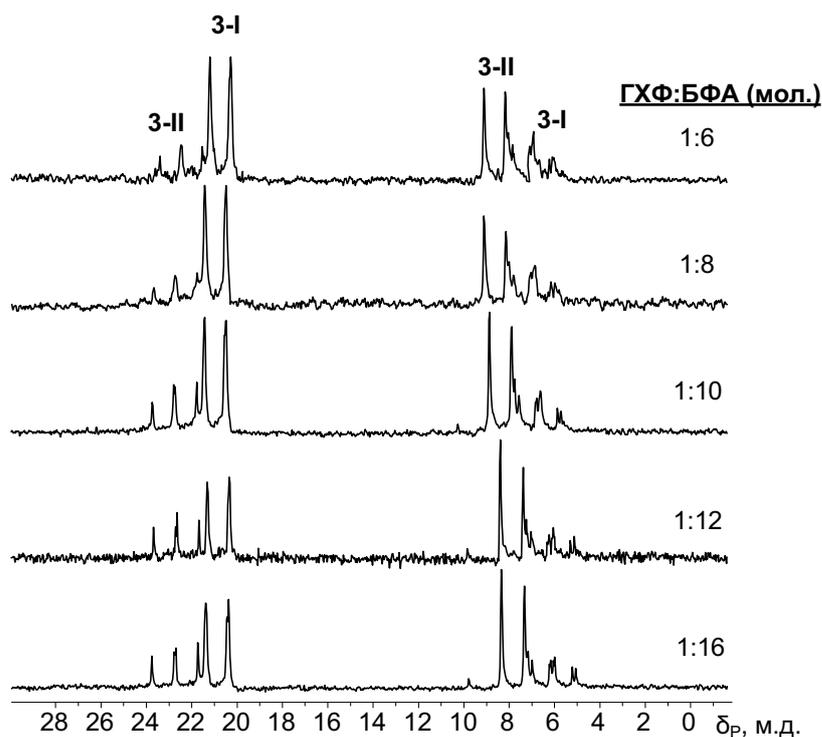


Рисунок 3.1 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры эпоксидных олигомеров полученные при различных мольных соотношениях ГХФ:БФА [241]

Завершение реакции контролировали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, по наличию характерных пиков глицидилового фрагмента эпоксидных олигомеров и отсутствию пиков в области  $\delta_{\text{H}} = 3,5-3,8$  м.д., характерных для продуктов побочных реакций с участием оксиранового цикла (рисунок 3.2) [241].

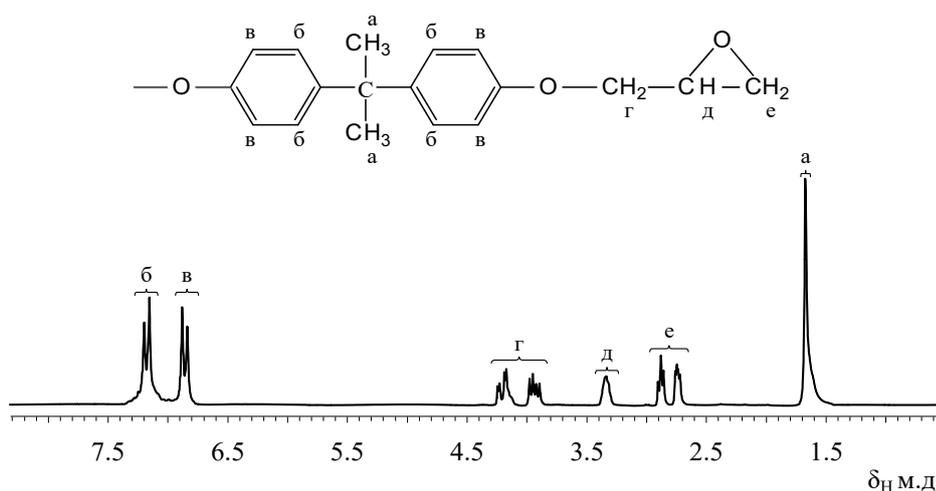
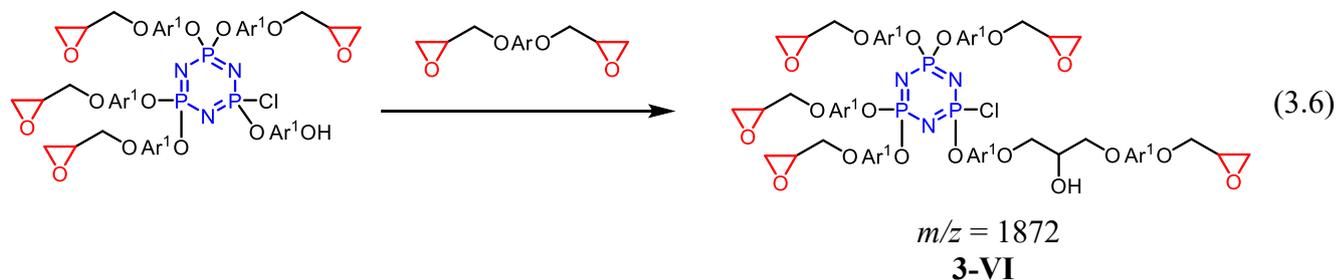


Рисунок 3.2 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

Исследование полученной смеси проводили методами лазерной MALDI-TOF (анализ фосфазеновой фракции ЭФ) (рисунок 3.4б) и электроно-ионизационной масс-спектрометрией (анализ фракции ЭО) (рисунок 3.4а). Основными компонентами эпоксифосфазеновой фракции являются смеси тетра - 3-III и пентазамещенных 3-IV производных ГХФ; они – представлены

характерными пиками на MALDI-TOF масс-спектре с  $m/z$  1338 и 1588 соответственно (рисунок 3.3). Кроме двух основных продуктов в смеси присутствует соединение 3-VI с массой 1872, соответствующей пентазамещенному эпоксифосфазену 3-IV с одной из боковых цепей, удлиненных на одно звено (схема (3.6)) [44, 241, 260, 623].



Как будет показано далее, указанная олигомеризация боковых цепей проявлялась вне зависимости от используемого дифенола и метода синтеза.

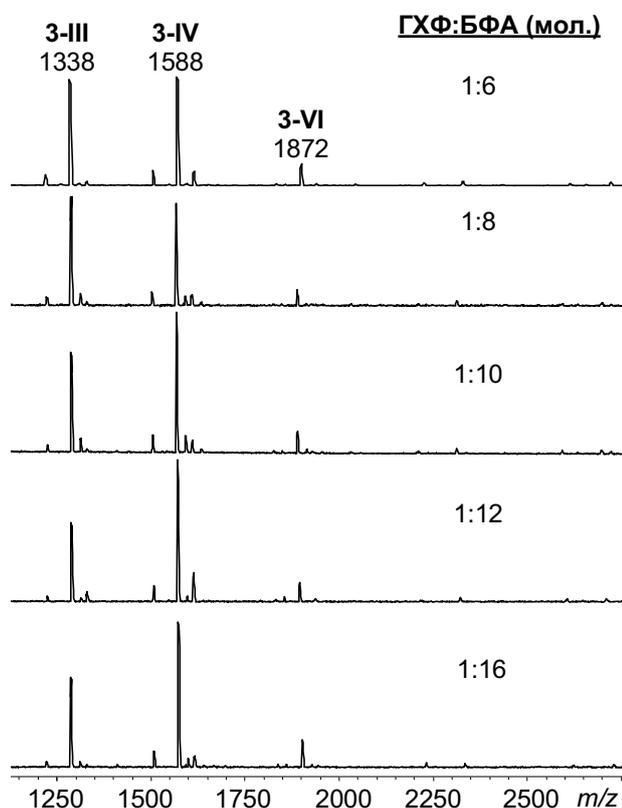


Рисунок 3.3 – MALDI-TOF масс-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных при различных мольных соотношения ГХФ:БФА [241]

Приведенные в таблицах 3.13 и 3.1 данные позволили рассчитать содержание эпоксифосфазенов в смеси с ЭО. В основу расчета были положены следующие допущения. Во-первых, содержанием высокомолекулярных олигомеров и прочих примесей пренебрегали, в силу их незначительного количества. Так, на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах (рисунок 3.1) и MALDI-TOF масс-спектрах (рисунок 3.3) фиксируются преимущественно тетра- и пентаэпоксифосфазены.

Второе допущение, принятое при расчете содержания доли органической фракции ЭФ в смеси, состоит в том, что низкомолекулярную фракцию полагали состоящей преимущественно из диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА), что вполне разумно, учитывая наличие избытка ЭХГ [44, 241, 260, 623].

Это подтверждает её анализ методом электроно-ионизационной масс-спектрометрии (рисунок 3.4): основными на спектре являются пики с  $m/z = 325$  и  $340$ , совпадающие с табличными значениями для ДГЭБА.

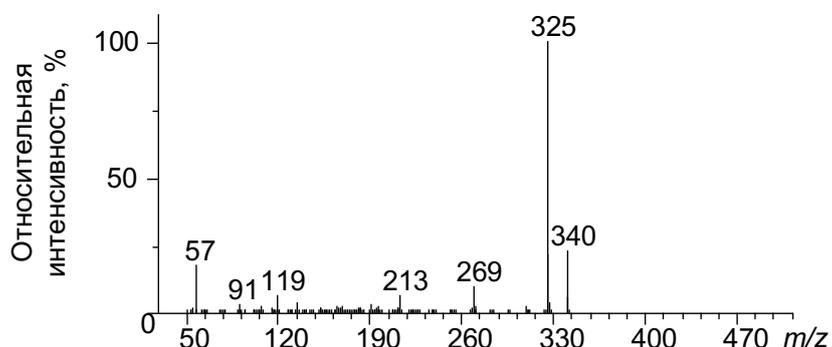


Рисунок 3.4 – Электронно-ионизационные масс-спектры низкомолекулярной органической фракции ФЭО-А, полученного при мол. соотношении ГХФ:БФА = 1:24

С использованием найденных значений содержания фосфора, хлора и эпоксидных групп (таблица 3.13), а также определённые по MALDI-TOF масс-спектров соотношение 3-III и 3-IV в смеси ЭФ, рассчитали содержание эпоксифосфазеновой фракции в продукте (таблица 3.1). Несмотря на некоторые расхождения между полученными данными и определенным из кривых ГПХ содержанием фракции ЭФ, совпадение результатов всех четырех методов оценки состава смеси ЭФ и ЭО с учетом сделанных допущений следует признать удовлетворительным [44, 241, 260, 623].

Во всех модифицированных эпоксидных олигомерах содержание фосфазеновой фракции ниже расчетного значения; это связано с неполнотой замещения хлора в ГХФ и образованием смеси тетра- и пентазамещенных эпоксифосфазенов, о чем свидетельствует также наличие остаточного хлора в конечном продукте (таблица 3.1). Интересно, что соотношение тетра- и пентазамещенных в составе олигомеров, полученных при исходном соотношении ГХФ:БФА = 1:6 и 1:8, приблизительно одинаково. При переходе к соотношениям ГХФ:БФА = 1:10 и 1:12 возрастает количество пентазамещенного эпоксифосфазена, но при дальнейшем увеличении избытка БФА состав ЭФ изменяется мало, наблюдается образование только органических эпоксидов из избыточного БФА, тем самым уменьшая долю ЭФ в смеси [241, 620, 624].

Синтез модифицированных олигомеров при исходном соотношении ГХФ:БФА 1:6 приводит к образованию смеси эпоксидов, содержащей заниженное количество фосфазеновой фракции. Это связано с частичным образованием трехмерных нерастворимых поли(гидроксиарилокси)циклотрифосфазенов удаляемых вместе с КСl при фильтрации реакционной смеси. С увеличением количества исходного ГХФ общий выход олигомеров также

снижался, по всей видимости вследствие гидролиза с образованием нерастворимых, выпадающих в осадок соединений [44, 241, 260, 623].

Таблица 3.1 – Содержание фосфазеновой фракции в смеси эпоксидных олигомеров [44, 620]

Исходное мольное соотношение ГХФ:БФА	Количество эпоксифосфазеновой фракции (масс. %), рассчитанное			
	по данным ГПХ	по содержанию		
		фосфора	хлора	эпоксидных групп
1:6	39	–	–	–
1:8	49	49	60	60
1:10	41	32	50	41
1:12	36	30	41	33
1:16	30	25	38	22

При соотношении ГХФ:БФА выше 1:8 вместе с некоторым увеличением среднего числа замещенных атомов хлора в циклотрифосфазене от 4,3 до 4,7 наблюдается уменьшение разницы между вычисленным и экспериментально определенным содержанием фосфазеновой фракции. Несколько заниженное эпоксидное число обусловлено взаимодействием эпокси-групп с БФА, приводящим к более высокомолекулярным олигомерам с относительно меньшей долей этих групп. Дальнейшее увеличение избытка БФА по отношению к ГХФ не помогает достижению полного замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов. Это связано с совместным протеканием двух конкурирующих реакций, низкой реакционной способностью и высокими стерическими затруднениями замещения последнего атома Cl в хлорциклофосфазенах [241, 620, 624].

Получить ФЭО-А, содержащие минимум хлора возможно при введении в реакционную смесь второго растворителя, повышающего полярность среды – ацетонитрила. Образование фосфазеносодержащей смолы, содержащей преимущественно гексазамещенные эпоксиды 3-V и 3-VIII подтверждается MALDI-TOF спектром (рисунок 3.5б).

С целью увеличения выхода и получения олигомеров с максимальным содержанием фосфора и пониженным содержанием хлора апробирован модифицированный метод (схема (3.5), метод 2) синтеза при мольном соотношении ГХФ:БФА 1:8 при температуре 80 °С, причем твердый гидроксид калия (натрия) загружали непрерывно в течение первых 30-60 минут реакции [297], а также непрерывно отгоняли азеотропную смесь эпихлоргидрин-вода и подавали свежий сухой эпихлоргидрин. Этот технологический прием решает проблему неконтролируемого разогрева смеси, которая типична при синтезе значительных партий (более 500 г.) ФЭО-А при 60°С. ЯМР <sup>31</sup>P-спектр полученного олигомера указывает на преимущественное содержание в

продукте пентазамещенного соединения 3-IV и небольшое количество гекса-изомера  $P_3N_3(OArOGly)_6$  с  $\delta_p = 10$  м.д. [625].

Анализ лазерных масс-спектров олигомеров, синтезированных при различных температурах, показывает на их более сложный состав в случае проведения реакции при 80°C (рисунок 3.5). Первое отмеченное выше отличие, согласующиеся с ЯМР  $^{31}P$ -спектрами, заключается в существенном уменьшении в реакционной смеси содержания тетразамещенного олигомера ( $m/z = 1338$ ). Второе отличие связано с образованием некоторого количества димерных соединений с двумя и даже тремя незамещенными связями P-Cl, молекулы которых содержат по два фосфазеновых цикла (пики с  $m/z > 2000$ ). Как видно, при повышении температуры возрастает доля межмолекулярных взаимодействий групп P-Cl с дифенолом. Образование диоксиариленовых связей между фосфазеновыми циклами уменьшает доступность остающихся в них атомов хлора, что в условиях использования относительно небольшого избытка дифенола (мольное отношение ГХФ:дифенол = 1:8) приводит к образованию молекул, которые содержат по два фосфазеновых цикла соединенных одним ( $m/z = 2834$ ) или двумя диоксиариленовыми мостиками ( $m/z = 2198, 2245$  и  $2493$ ). Наличие малоинтенсивных пиков в области  $m/z > 3000$  свидетельствует о вероятном образовании незначительного количества олигомеров с большим числом фосфазеновых циклов в составе их молекул. Ниже представлены формулы основных соединений образующих в составе ФЭО- фосфазеновую фракцию ЭФ [625].

Найденные по MALDI-TOF масс-спектрам относительное содержание во фракции ЭФ соединений 3-III-3-V и 3-VII-3-XII, а также вычисленное содержание в них фосфора и хлора, позволили рассчитать среднее содержание этих элементов в указанной фракции (таблица 3.2). Сопоставление экспериментально найденных значений с расчетными показало их хорошее совпадение (таблица 3.3 ) [623, 625].

Таблица 3.2 – Расчет содержания атома фосфора и хлора в фосфазеновом фрагменте в ФЭО-А, полученных при 80 °С [623, 625]

Соединение	3-III	3-IV	3-V	3-VII	3-IX	3-X	3-XI	3-XII	Среднее
$m/z$ (мол. масса)	1338	1587	1835	2153	2198	2245	2493	2834	-
Относительное содержание соединения в ЭФ-фракции*	7,5	41,1	8,5	6,0	5,3	9,1	15,5	6,9	-
Содержание в соединении, %									
фосфора	6,9	5,9	5,0	8,6	4,2	8,3	7,5	6,4	<b>6,6</b>
хлора	5,3	2,2	0	1,6	4,8	4,7	2,8	2,5	<b>2,8</b>

\* По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

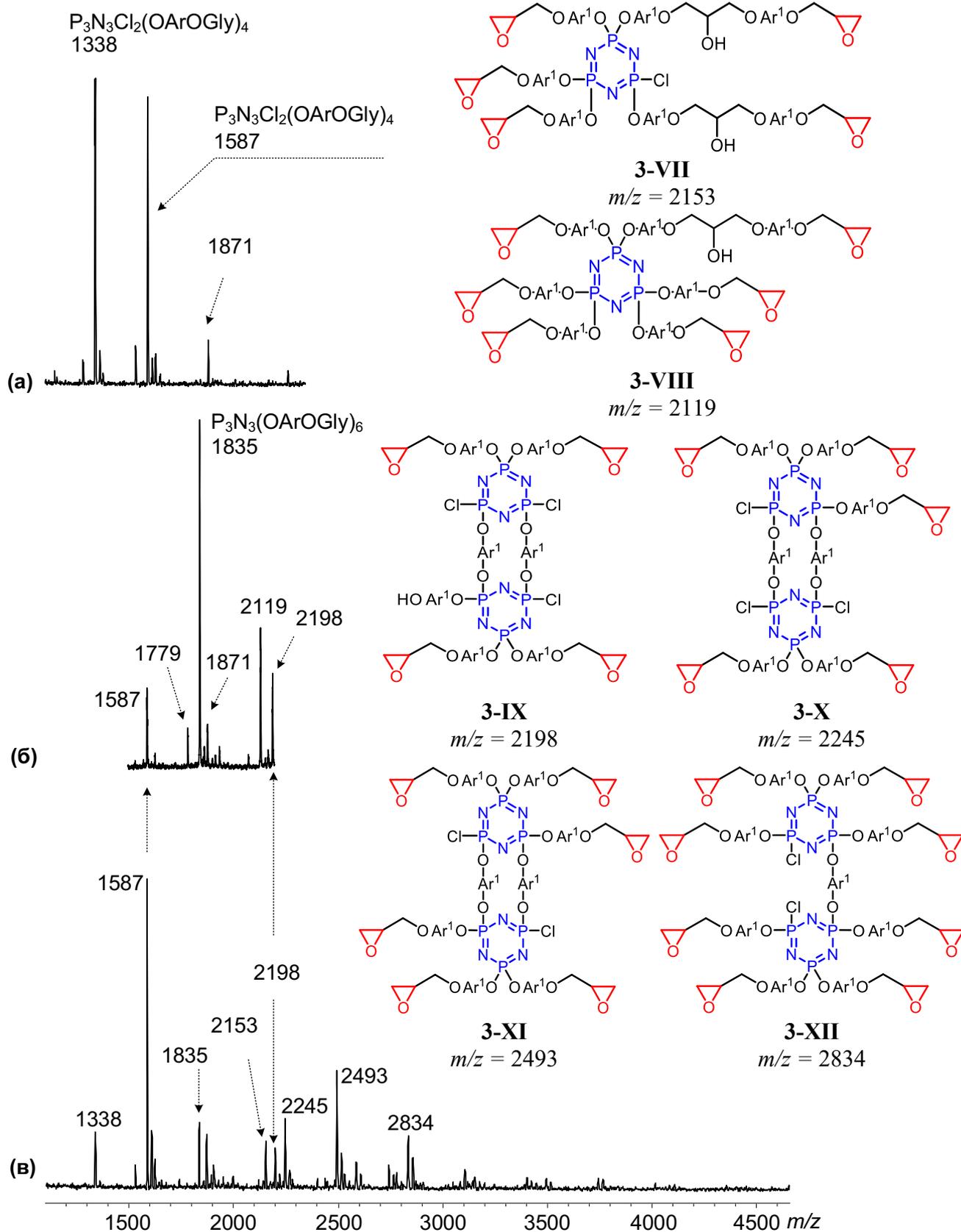


Рисунок 3.5 –MALDI-TOF спектры ФЭО-А, полученных по методам 1 при 60 °С (а) и 2 (в) (температура процесса 80°С, отгонка азеотропной смеси ЭХГ-вода, вакуум) [625] и в присутствии ацетонитрила (б)

По данным элементного анализа (таблица 3.3) видно, что проведение синтеза ФЭО при более высокой температуре позволяет получать олигомеры с близким содержанием фосфора, но с меньшим содержанием хлора [625].

Таблица 3.3 – Состав эпоксифосфазенового олигомера (ЭФ), синтезированного на основе ГХФ:БФА в мольном соотношении 1:8 [623, 625]

Метод синтеза ФЭО-А	Температура синтеза, °С	Выход, %	Найдено, %					Степень замещения *, %
			в смеси олигомеров(ЭО+ЭФ) по данным анализа			по данным MALDI-TOF фракции ЭФ		
			P	Cl	эпокси-групп	P	Cl	
Метод 1	60	83	3,1	2,7	17,1	6,3	5,5	4,4
Метод 2	80	95	3,4	1,4	18,5	6,6	2,8	5,2

\* Среднее число замещенных атомов хлора в одном трифосфазеновом цикле

Из приведенных выше лазерных масс-спектров олигомеров, как полученных ранее, так и синтезированных в настоящей работе, а также данных по составу ЭФ фракции (таблица 3.2 и 3.3) можно сделать следующие заключения. В случае синтеза при более высокой температуре в составе продукта реакции резко уменьшается количество тетрафункционального эпоксифосфазена ( $m/z = 1338$ ) и увеличивается содержание пентаэпоксидного фосфазена ( $m/z = 1587$ ) и продукт присоединения к одной из его эпоксидных групп глицилоксиарилокси-радикала ( $m/z = 2153$ ). При более высокой температуре синтеза в составе образующихся олигомеров появляются соединения, молекулы которых построены из соединенных одним ( $m/z = 2834$ ) или двумя оксиариленокси-радикалами ( $m/z$  от 2198 до 2493). Такие соединения, судя по MALDI-TOF масс-спектрам (рисунок 3.5) практически отсутствуют в олигомерной смеси, синтезированной при более низкой температуре. Дальнейшее повышение температуры осложняет контроль реакции [625] и приводит к увеличению количества побочных продуктов.

Так как полное замещение хлора в таких бициклических соединениях затруднено стерически, то они содержат в своем составе от 3 до 5 незамещенных атомов хлора в расчете на оба трифосфазеновых цикла. Таким образом, при увеличении степени замещения в моноциклических соединениях, оно изменяется незначительно в бициклических молекулах. Однако, с учетом относительно невысокой доли последних в составе олигомеров, общее содержание хлора в них оказывается все же ниже, чем в их аналогах, синтезированных при пониженной температуре (таблица 3.3) [625].

### 3.3.3 Эпоксифосфазены пониженной функциональности

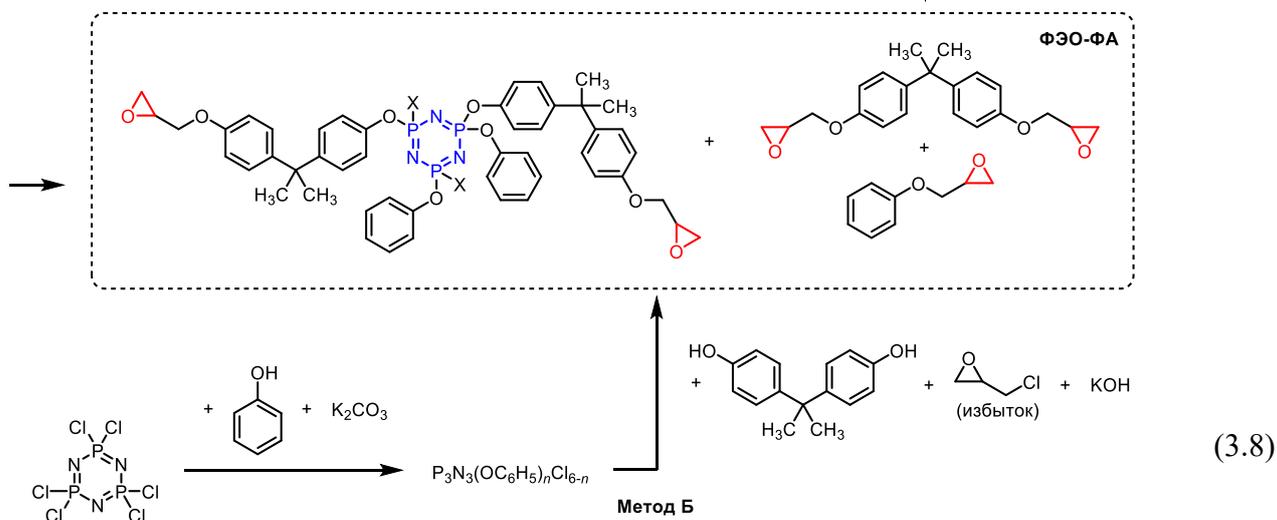
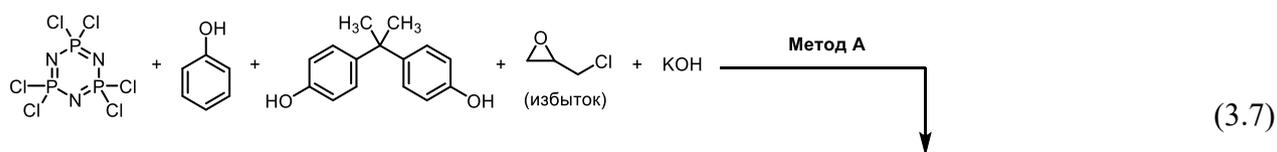
Как отмечено в главе 2 настоящей диссертации повышать содержание фосфора в фосфазенсодержащих гидроксацилоксифосфазенах и, следовательно, в эпоксидах на их основе можно замещением части атомов хлора в хлорциклофосфазенах на инертные радикалы, чаще арилоксидные. При их конденсации с БФА требуется меньший избыток последнего, что приводит к уменьшению доли образующегося из этого избытка органического эпоксида. Кроме того, замена части остатков БФА в молекуле на инертные арилокси-радикалы будет способствовать понижению молекулярной массы фосфазеновой фракции эпоксида за счет уменьшения доли межмолекулярных реакций и приводит, тем самым, к понижению вязкости смеси ЭФ и ЭО [241, 626].

Такой подход реализован в работах [154, 266], в которых для синтеза эпоксифосфазеновых олигомеров использовали феноксихлорциклофосфазены предварительно полученные из ХЦФ и фенолятов натрия. В настоящем разделе диссертации для получения аналогичных продуктов апробирован описанный выше одностадийный метод [626].

#### 3.3.3.1 Понижение функциональности введением фенола

Подход понижения функциональности за счет введения инертных фенокси-заместителей был реализован в рамках разработанного одnoreакторного (on-pot) метода прямым взаимодействием ГХФ, фенола иДФП в среде избытка эпихлоргидрина как реагента и растворителя в присутствии акцептора HCl карбоната калия (на первой стадии) и KOH (на второй) (схема (3.7)). Для сравнения по схеме (3.8) осуществляли ступенчатое замещение атомов хлора в ГХФ сначала на фенокси-группы, а затем на остаткиДФП.

Состав и строение фосфазеновой составляющей образующейся смеси эпоксидов оценивали методами ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, а органические компоненты – методом хромато-масс-спектрометрии. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии независимо от исходного мольного соотношения ГХФ:фенол:диан в составе фосфазеновой фракции преобладают соединения с пентазамещенными трифосфазеновыми циклами (триплет  $\delta_p=20-26$  м.д. и дублет  $\delta_p=8-10$  м.д.) вместе с незначительными количествами тетраарилокси-замещенных соединений (дублет в области  $\delta_p=20-22$  м.д. и триплет при  $\delta_p=5-8$  м.д.).



На примере исходного мольного соотношения ГХФ:фенол:ДФП 1:3:5 в таблице 3.4 сопоставлено содержание отдельных соединений в фосфазеновых фракциях, образующихся по схемам (3.7) и (3.8) [241, 626]. Данные лазерной масс-спектрометрии подтверждают наличие в фосфазеновой фракции в основном пентаарилокси-замещенных ГХФ, содержащих в виде заместителей остатки фенола и дифенола в различных пропорциях (таблица 3.4). Содержанием соединений, с различным соотношением замещающих моно- и дифенольных арилокси-радикалов, таким образом, можно регулировать изменение исходного соотношения ГХФ:фенол:ДФП. Более однородным является состав эпоксифосфазена, полученного по схеме (3.7): он содержит четыре основных соединения с одной, двумя, тремя и четырьмя эпоксидными группами (таблица 3.4). В продукте синтеза по схеме (3.8) проявляются в количестве до 10 масс.% арилоксифосфазены с незамещенными диановыми ОН-группами (пики с  $m/z = 960$  и  $1150$ ).

Как следует из данных хроматограмм (рисунок 3.6) основными соединениями в органической части эпоксида, синтезируемого по обеим схемам, являются моно- и диглицидиловые эфиры диана с преобладающим содержанием последнего ( $\sim 70$  и  $\sim 50$  % для схем (3.7) и (3.8), соответственно) [241, 626].

Фенилглицидиловый эфир присутствует в незначительном количестве только в продукте, синтезируемом по схеме (3.7) (5-10 %). Это свидетельствует о преимущественном взаимодействии на начальных стадиях процесса фенола не с эпихлоргидрином, а с ГХФ.

Таблица 3.4 – Состав синтезированных по схемам (3.7) и (3.8) фосфазеновых фракций по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии. Мольное соотношение ГХФ:фенол:ДФП = 1:3:5 [254]

<i>m/z</i>	Наименование <sup>1</sup>	Относительное содержание соединения (масс. %) в продуктах, полученных:	
		по схеме (3.7)	по схеме (3.8)
636	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_5$	12,3	3,6
654	$P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)(OArOGly)$	–	3,0
768	$P_3N_3Cl_3(OC_6H_5)_3(OArOGly)$	1,6	7,2
826	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OArOGly)$	14,0	8,6
958	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OArOGly)(OArOGly')$	–	5,0
960	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OArOH)(OArOGly)$	–	8,5
1016	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OArOGly)_2$	22,2	9,2
1150	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_2(OArOH)(OArOGly)_2$	–	3,0
1206	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_2(OArOGly)_3$	25,0	19,3
1397	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)(OArOGly)_4$	16,7	–
1587	$P_3N_3Cl(OArOGly)_5$	1,0	–

Поскольку низкомолекулярная органическая часть синтезированных эпоксиолигомеров лазерными масс-спектрами не фиксируется, для ее анализа был использован метод хромато-масс-спектрометрии. Как следует из рисунка 3.6 органический эпоксид включает соединения с различными временами удержания в хроматографической колонке. Полученные из масс-спектров молекулярные массы этих соединений и производных, образующихся в результате воздействия электронного удара, позволили предложить приведенные в таблице 3.5 их химические формулы.

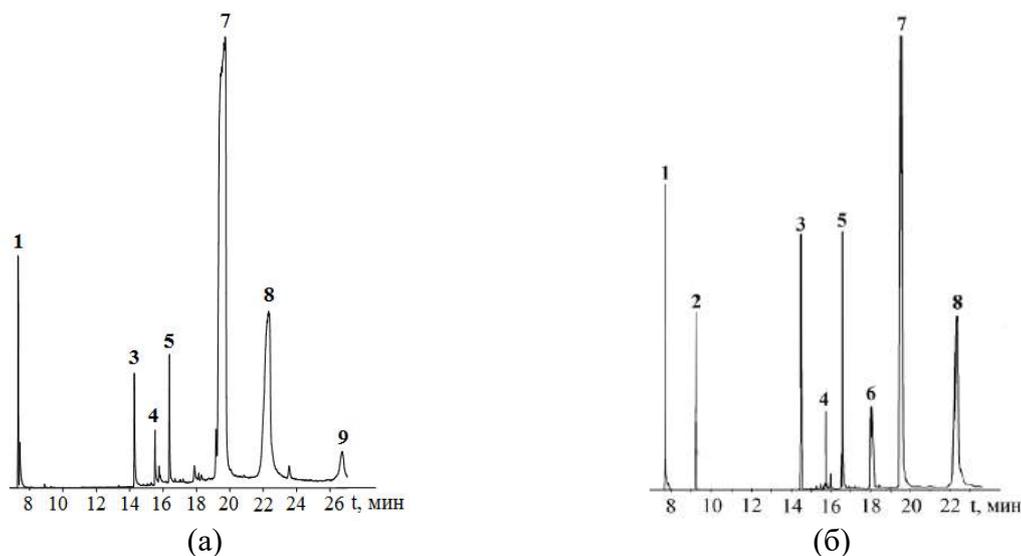


Рисунок 3.6 – Хроматограммы органических эпоксидов, полученных по схемам (3.7) и (3.8)

Таблица 3.5 – Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа органических фракций продуктов реакции полученных по схемам (3.7) и (3.8). Мольное соотношение ГХФ:фенол:ДФП = 1:3:5

Данные хроматографии				Данные масс-спектрометрии			
Номер пика	Время выхода, мин	Формула соединения на выходе из колонки	Расчетная мол. масс	Наиболее вероятная формула	Расчетная мол. масса	Значения m/z на масс-спектрах продуктов, синтезированных	
						по схеме (3.7)	по схеме (3.8)
1	7,8	$C_6H_5OH$	93,0	$C_6H_5OH$	93,0	93	93
	7,9	$C_6H_5OCH_2CH=CH_2$	134,0	$C_6H_5OCH_2CH=CH_2$	134,0	133	–
2	9,3	$C_6H_5OGly$	150,0	$C_6H_5OGly$	150,0	–	149
3	14,6	$HOArOH$	229,0	$HOAr'OH$	212,0	212	212
4	15,8	$HOArOGly$	284,0	$HOAr'OCH_2CH=CH_2$	252,0	250	250
5	16,7	$HOArOGly$	284,0	$HOAr'OGly$	268,0	268+283	268+283
6	18,7	$HOAr'OGly'$	306,5	$HOAr'OGly'$	306,5	–	305
7	19,8	$GlyOArOGly$	340,0	$GlyOArOGly$	325,0	325+340	325+340
8	22,4	$Gly'OAr'OGly$	361,0	$Gly'OAr'OGly$	361,0	361	361
9	26,8	$Gly'OAr'OGly'$	397,0	$Gly'OAr'OGly'$	397,0	397	–

Результаты анализа приведенных на рисунке 3.7 масс-спектров, выделяемых из хроматографической колонки фракции, позволяет сделать следующее заключение (таблица 3.5). Элюируемые из колонки продукты реакции в результате воздействия электронного удара при снятии масс-спектров претерпевают некоторые трансформации, основным из которых является превращение изопропилидной группы в этилиденую (схема (3.9)).

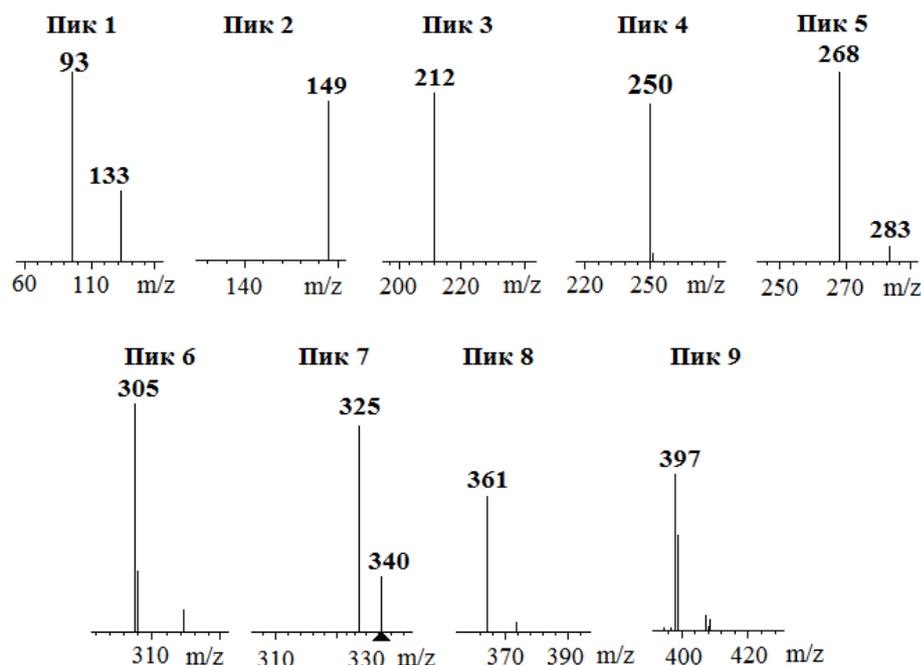
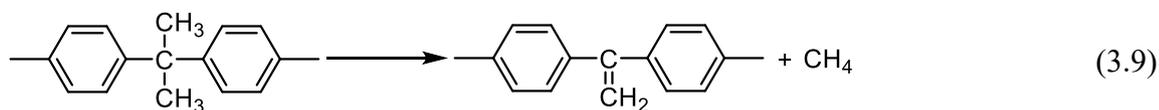
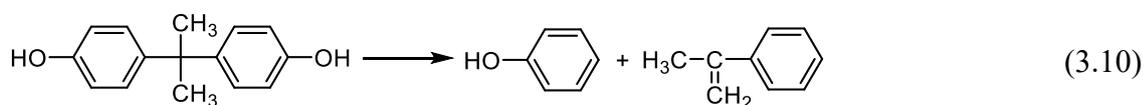


Рисунок 3.7 – Масс-спектры фракций органических эпоксидов, синтезированных по схемам (3.7) и (3.8). Номера пиков соответствуют номерам фракций на хроматограммах на рисунке 3.6

В результате большинство фиксируемых на масс-спектрах соединений (пики 3-8 на рисунке 3.6) имеют молекулярную массу на 16 единиц меньше предполагаемой, что, по нашему мнению, обусловлено элиминированием метана.

Аналогичный распад изопропилиденной группы с образованием двойной связи наблюдали ранее в условиях синтеза гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе диана при 170°C (схема (3.10)).

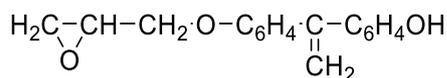


Основным компонентом органической фракции образующихся эпоксидов является диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), наибольший выход которого (~ 70%) достигается при синтезе по схеме (3.7) с одновременным введением исходных реагентов.

Приведенные в таблице 3.5 формулы соединений свидетельствуют об отщеплении метана от соответствующих соединений.

Нельзя исключать протекание реакций по схеме (3.9) непосредственно в условиях синтеза; об этом свидетельствуют пики 6, 8, 9, которые отвечают соединениям, содержащимся в реакционной смеси до воздействия электронного удара.

Характерным является практически полное отсутствие в реакционной смеси моноглицидилового эфира диана с молекулярной массой 284 – пики незначительной интенсивности на масс-спектрах фракции 5. Основным соединением во фракции 5 для обеих схем синтеза является соединение с молекулярной массой 268 – моноглицидиловый эфир 4,4'-дигидроксибензол-1,1-этилена 3-ХIII.



**3-ХIII**

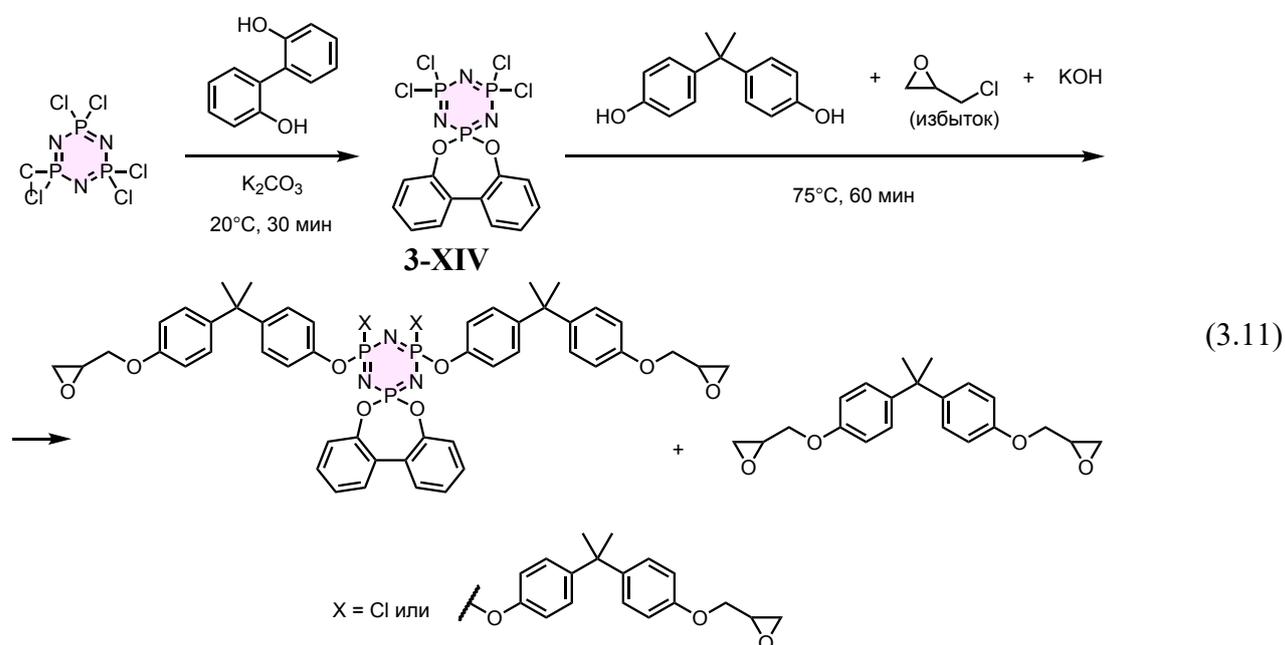
Что касается соединений с одной хлоргидридной группой и этенильной центральной группой (пик 8 на хроматограмме), то отсутствие его склонности к дегидрохлорированию, видимо, обусловлено как гетерогенностью процесса (KOH нерастворим в реакционной среде), так и его незначительной продолжительностью (2ч).

Из рисунков 3.6 и 3.7 следует, что образующийся по схеме (3.7) вместе с фосфазеновой фракцией органический эпоксид является более однородным по составу – он содержит около 90% моно- и диглицидиловых эфиров при минимальных количествах исходных фенола и диана.

Олигоэпоксиды на основе хлорциклофосфазенов пониженной функциональности имеют эпоксидное число в пределах 12-15, отверждаются обычными отвердителями с образованием композиций с пониженной горючестью, при этом другие характеристики этих композиций находятся на уровне обычных эпоксидных материалов.

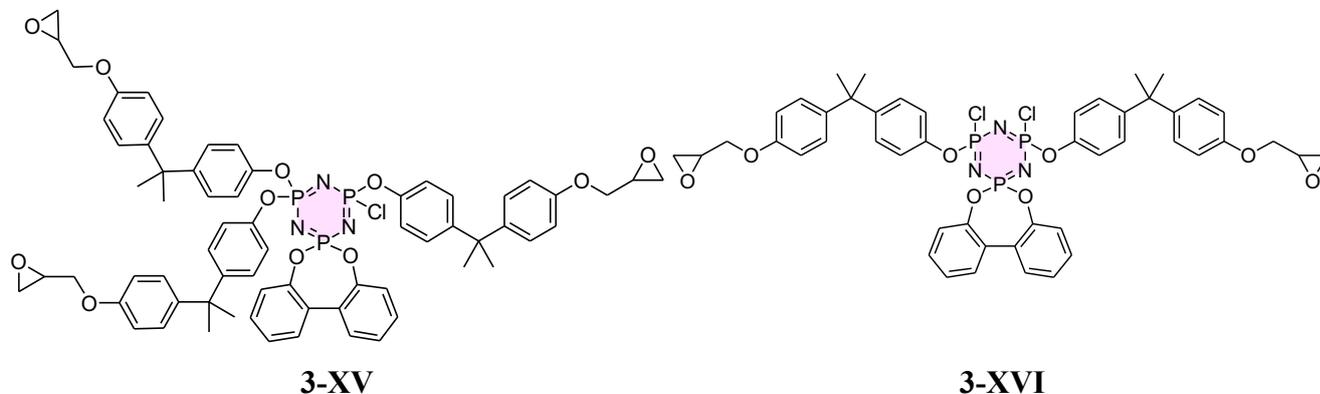
### 3.3.3.2 Понижение функциональности введением 2,2'-дигидроксибифенила

Другой примененный в данной работе метод понижения функциональности – введение спироциклов реакцией с 2,2'-дигидроксибифенилом [623]. Последний, в отличие от реакции с фенолятом натрия, замещает два атома хлора исключительно геминально и в мягких условиях в ацетоне при нормальных условиях в присутствии  $K_2CO_3$ , что является преимуществом этого метода. Олигомеры пониженной функциональности ФЭО-СП синтезировали по схеме (3.11) с образованием соединений с предполагаемой структурой от 3-XV и 3-XVI. Синтез ФЭО-СП осуществляли в одном реакционном сосуде (one-pot), на первой стадии позволяя образоваться спиро-производному гексахлорциклотрифосфазена и 2,2'-дигидроксибифенила их выдерживанием в эпихлоргидрине в присутствии карбоната калия [627], вторую стадию проводили аналогично методу (3.8).



Непосредственно после выдерживания раствора ГХФ и 2,2'-дигидроксибифенила в эпихлоргидрине в присутствии карбоната калия, свидетельствуют о преимущественном образовании моноспирофосфазена 3-XIV с характерной системой сигналов типа АВ<sub>2</sub> в области 25 (d) м.д. и 13,43 (t) м.д., что полностью согласуется с литературными данными. <sup>31</sup>P ЯМР-спектр конечного продукта свидетельствует о неполном замещении и образовании смеси тетра- и пента-арилоксипроизводных гексахлорциклотрифосфазена с преобладанием тетра-производного [627]. Тетра-замещенному продукту 3-XVI соответствует характерная система дублет (23-24 м.д.) и триплет (8,26 м.д.), а пентазамещенному 3-XV – система триплет (26 м.д.) и дублет (10 м.д.). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр полученных эпоксидных олигомеров характерен для диановых эпоксидных смол (промышленные марки ЭД-20, DER-331 и их аналоги), однако сигналы в области 3.55-3.95 м.д. указывают на наличие небольшого количества гликолевых концевых групп, образующихся в

следствие гидролиза эпоксидных групп, вызванного, по-видимому, присутствием в реакционной среде остаточной щелочи, неизрасходованной полностью из-за неполного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене. Данному предположению также соответствует несколько заниженное значение эпоксидного числа – 15,8% при теоретическом 19,1% [623].



Из MALDI-TOF масс-спектра продуктов реакции (3.11) (рисунок 3.8, таблица 3.6) видно, что помимо целевого продукта реакции с соотношением  $m/z = 1453$ , в готовой смоле присутствуют олигомеры с разной степенью замещения фосфазенового кольца и разветвления ( $m/z = 1071$ ;  $m/z = 1205$ ;  $m/z = 1728$ ;  $m/z = 2013$ ) [627]. Также в смеси в очень малых количествах обнаружены олигомеры с  $m/z = 2013$ , представляющие собой сшитые молекулой 2,2'-дигидроксифенила полностью замещенные фосфазеновые кольца с удлинненным на одно звено диана олигомерным участком [623].

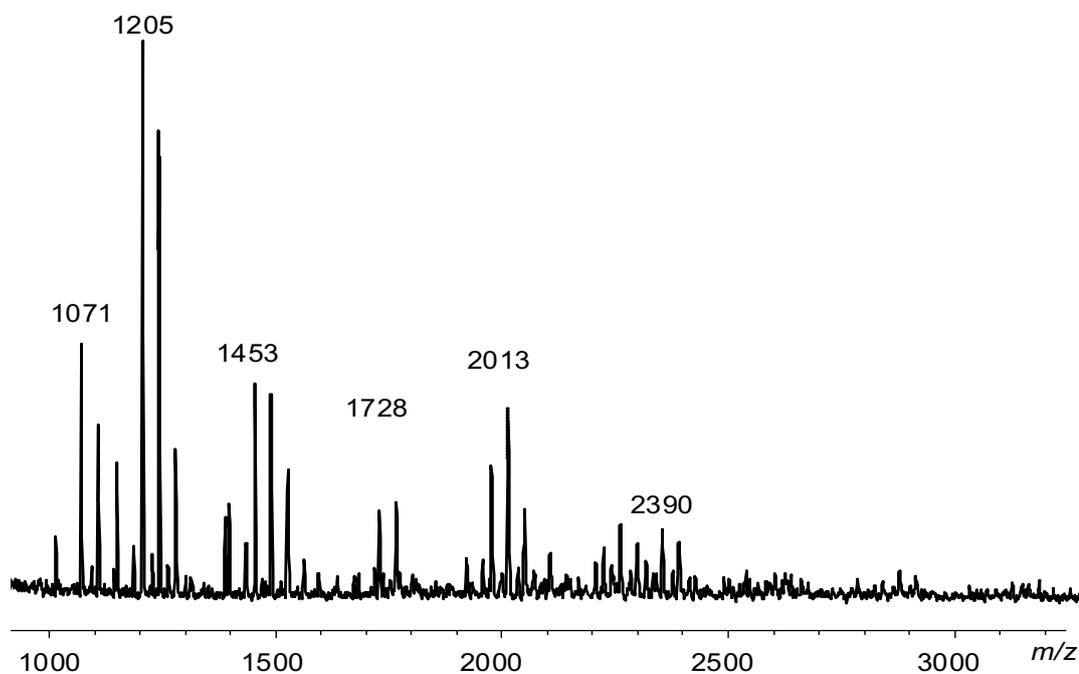
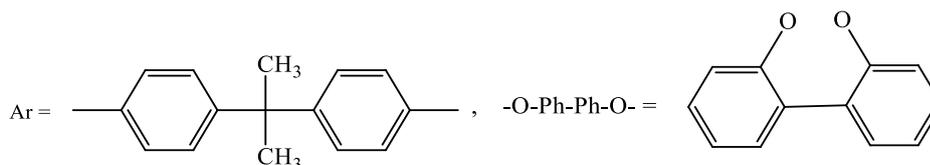


Рисунок 3.8 – MALDI-TOF масс спектр продуктов реакции (2.2)

Таблица 3.6 Предполагаемые формулы соединений, полученных реакцией (3.11)

Формула соединения	m/z
$P_3N_3Cl_2(-O-Ph-Ph-O-)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH \\   \\ Cl}}{CH}-CH_2)_2$	1071
$P_3N_3Cl(-O-Ph-Ph-O-)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_3$	1205
$P_3N_3(-O-Ph-Ph-O-)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_4$	1453
$P_3N_3(-O-Ph-Ph-O-)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_3(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)$	1728
$P_3N_3(-O-Ph-Ph-O-)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_2(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_2$	2013
$P_6N_6(-O-Ph-Ph-O-)_2(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)_4(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ Cl \\   \\ OH}}{CH}-CH_2)(-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2-OArO-CH_2-\underset{\substack{  \\ O}}{CH}-CH_2)$	2390

где:

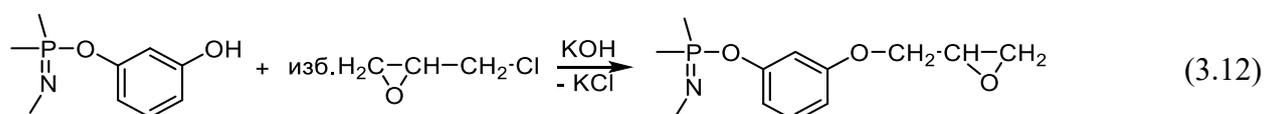


Полученный ФЭО-СП, содержащий спироциклы, обладает значительно более высокой вязкостью в сравнении со всеми полученными ФЭО:

Температура, °С	20	60	75	80	100	120
Вязкость, Па*с	стекл.	то же	890	250	23	4

### 3.3.4 Эпоксифосфазены на основе резорцина (ФЭО-Р)

В качестве аналога рассмотренных в главе 2 (раздел 2.3) ГАрФ, в присутствии пиридина получен продукт реакции ГХФ и резорцина, представляющий собой практически гексазамещенное соединение  $P_3N_3(OC_6H_4OH)_6$  с примесью исходного резорцина. С целью получения эпоксидного олигомера, указанная смесь была подвергнута эпоксидированию взаимодействием с эпихлоргидрином в присутствии спиртового раствора KOH (схема (3.12)):



Как следует из ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектров эпексидирование резорциновых ГАрФ не затрагивает фосфазеновый цикл (сохранение неизменным сигнала  $\delta_p = 9,8 - 10,0$  м.д.), но сопровождается появлением на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре сигналов протонов глицидильной группы в области  $\delta_H = 2,8 - 3,4$  м.д. Полноту эпексидирования подтверждает также MALDI-TOF-спектр (рисунок 3.9).

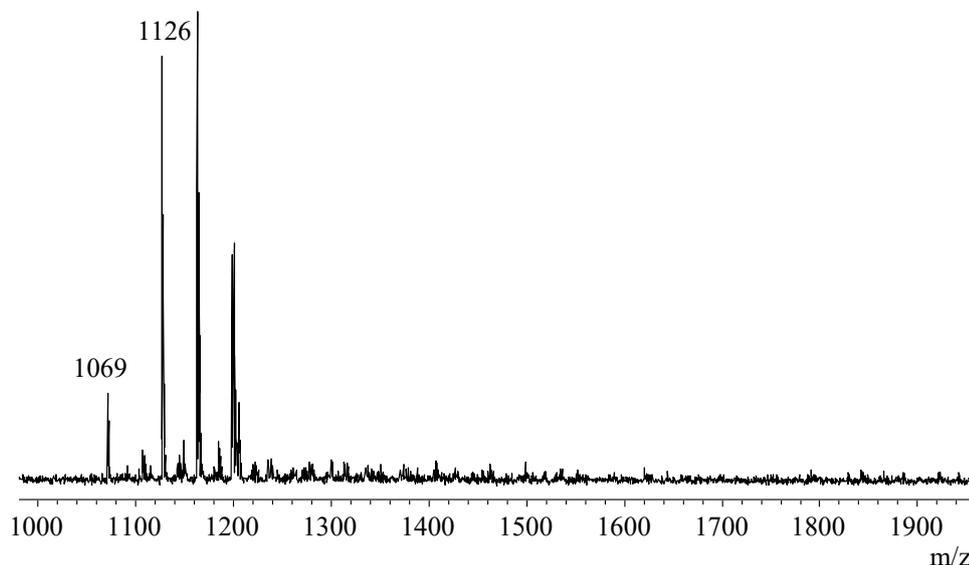
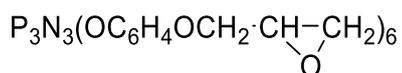
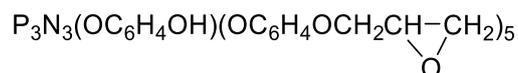


Рисунок 3.9 – MALDI-TOF масс-спектр продукта эпексидирования гекса(*м*-гидроксифеноксид)циклотрифосфазена [241]

Основным продуктом реакции является гексаэпоксид 3-**XVII** с  $m/z = 1126$  и две его формы с присоединенным ионом калия с  $m/z = 1165$  ( $1126+39$ ) и  $m/z = 1209$  ( $1126 + \text{K}^+ + \text{K}$ ). Пик с  $m/z = 1069$  отвечает пентаэпоксидному соединению 3-**XVIII**, которое, однако, присутствует в конечном продукте в количестве не более 5 масс. %.



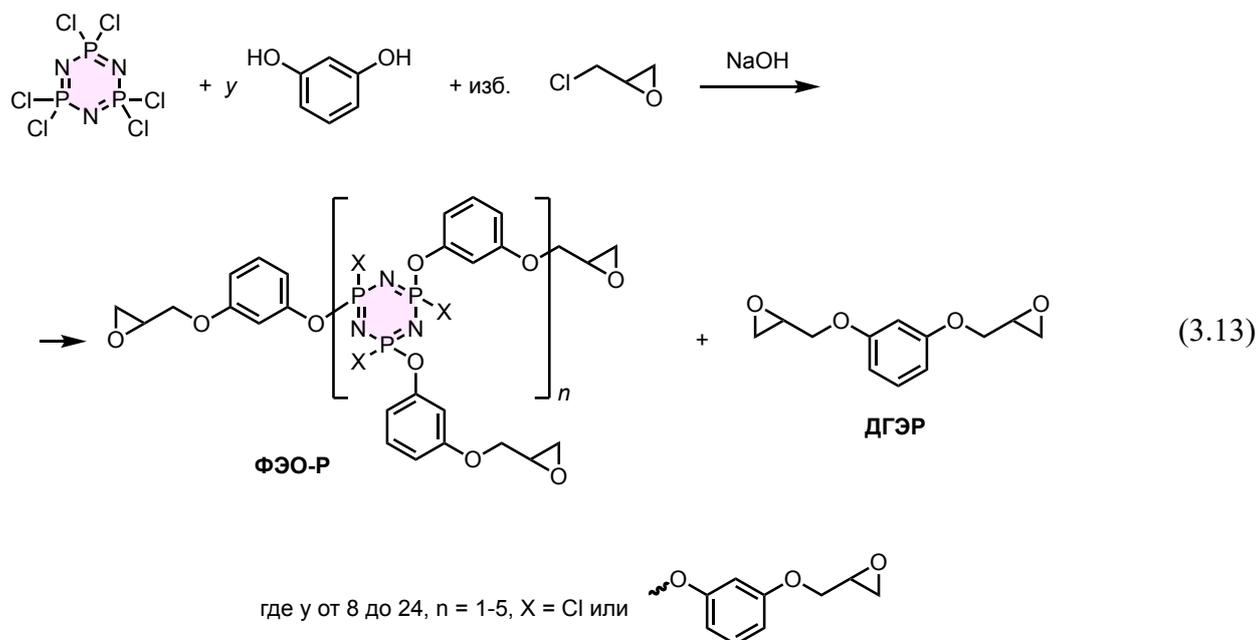
**3-XVII**



**3-XVIII**

Синтезированный олигомер представляет собой вязкую окрашенную массу с эпексидным числом до 24% (рассчитанное для гексаэпоксида значение 22,9%, а для диглицидилового эфира резорцина 38,4%) и содержанием фосфора до 7,5 – 8,0%. Отвержденные аминными или ангидридными отвердителями композиции на основе указанного ФЭО-Р являются негорючими.

Рассмотренный выше метод получения ФЭО-Р, основан на эпексидировании гидрокси-*м*-фениленоксифосфазенов, синтезируемых с использованием пиридина, что в укрупненных масштабах технологически осложнено и требует специальных подходов как при регенерации этого амина, так и очистке продуктов и сточных вод. Поэтому представлялось целесообразным распространить успешно реализованный, на примере диановых олигоэпоксидов, однореакторный (one-pot) метод синтеза ФЭО-Р по схеме (3.13):



Соотношение исходных веществ и выход олигомеров ФЭО-Р, представляющих собой смесь фосфазенсодержащего и резорцинового эпоксидов, представлены в таблице 3.7. Как видно с увеличением мольного отношения ГХФ:резорцин от 1:12 до 1:24 выход возрастает за счет увеличения в конечном продукте относительной доли не содержащего фосфора резорцинового олигомера. Вследствие этого повышается и значение эпоксидного числа.

Таблица 3.7 – Количество исходных реагентов, выход и содержание эпоксидных групп в ФЭО-Р [618]

Мольное соотношение ГХФ:резорцин	Количество, г			Вычисленный выход*, г	Вычисленное эпоксидное число*, %
	ГХФ	Резорцин	NaOH		
1:12	1	3,80	2,90	7,30	30,4
1:16	1	5,06	10,20	10,20	
1:24	1	7,59	14,96	14,96	

\* Здесь и в таблицах 3.8 и 3.9 выход и содержание эпоксидных групп рассчитаны в предположении количественного образования только диглицидилового эфира резорцина и пента-(3-глицидилоксифенокси)-хлорциклотрифосфазена.

Из таблицы 3.8 следует, что при оптимальной температуре синтеза (116°C), продолжительности 30 мин и одновременном введении щелочи, выход ФЭО-Р составляет 50-75%, мало зависит от соотношения ГХФ:резорцин, в то время как эпоксидное число растет с увеличением указанного соотношения из-за повышенного содержания в ФЭО-Р органического компонента. Однако при постепенном введении щелочи (таблица 3.9) для одинаковых

соотношений ГХФ:резорцин и прочих равных условиях и выход, и эпоксидное число образующихся ФЭО-Р оказываются существенно выше (опыты №1 и №12 или №6 и №13 таблицы 3.9) [264, 618].

Таблица 3.8 – Условия реакции ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина, выход и эпоксидное число ФЭО-А при разовом введении NaOH [264, 618]

Образец №	Мольное соотношение ГХФ:резорцин	T, °C	Время, мин	Выход, %	Эпоксидное число, %
1	1:12	116	30	46	14,86
2	1:16	65	90	58	19,88
3		90	30	71	15,78
4		100	30	55	20,15
5		116	15	75	21,61
6		30	69	22,21	
7		45	75	21,43	
8		60	68	21,87	
9		1:24	116	30	70

Таблица 3.9 – Условия реакции ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина, выход и состав продуктов. Порционное введение NaOH, 116°C, 30 мин [264, 618]

Опыт №	Мольное соотношение ГХФ:резорцин	Выход, %	Содержание, масс. %*				
			Эпоксидных групп	Гидроксильных групп	P	Cl	Фосфазенового компонента
10	1:8	61	5,5/28,5	–	6,8/5,6	10,8/2,6	73,1/60,0
11	1:10	71	14,5/30,6	–	4,8/4,4	8,3/2,3	51,3/47,3
12	1:12	77	21,0/32,0	2,2	4,0/3,7	4,4/2,1	42,5/39,8
13	1:16	89	28,6/32,9	2,0	3,0/2,7	2,4/1,9	31,6/29,0
14	1:24	90	29,6/35,2	0,6	2,0/1,8	1,9/1,7	21,2/19,1

\* В числителе найдено, а в знаменателе - вычислено.

Как и в случае диановых эпокси фосфазеновых олигомеров, фосфазеновая фракция ФЭО-Р содержит преимущественно соединения с 1-2 незамещенными атомами хлора в трифосфазеновом цикле. Об этом свидетельствует наличие на ЯМР <sup>31</sup>P спектрах (рисунок 3.10) сигналов атомов фосфора, относящихся к тетра- (система АВ<sub>2</sub> с цис-транс изомерией, δ<sub>P</sub> = 19.4

dd и 4.2 tt) и пента-замещенным (система  $AB_2$ ,  $\delta_P = 21.2$  t и 6.2 d) тримерным циклам. Малоинтенсивный синглетный сигнал  $\delta_P = 7.9$  м.д. в спектрах ЯМР  $^{31}P$  свидетельствует о незначительном содержании в ФЭО-Р гексазамещенных трифосфазеновых соединений [264, 618].

В указанных выше условиях (116°C, 30 мин) при одновременном введении в систему всех реагентов выход ФЭО-Р колеблется в пределах 55-57% (таблица 3.8), при этом эпоксидное число изменяется в соответствии с избытком резорцина, достигая максимального значения 27 % при мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:24 (таблица 3.8). Аналогичная картина наблюдается и при постепенном введении щелочи в реакцию смесь (таблица 3.9), хотя при соотношениях ГХФ:резорцин 1:12, 1:16, 1:24 несколько повышаются общий выход олигомера и существенно, на 10-20 % эпоксидное число.

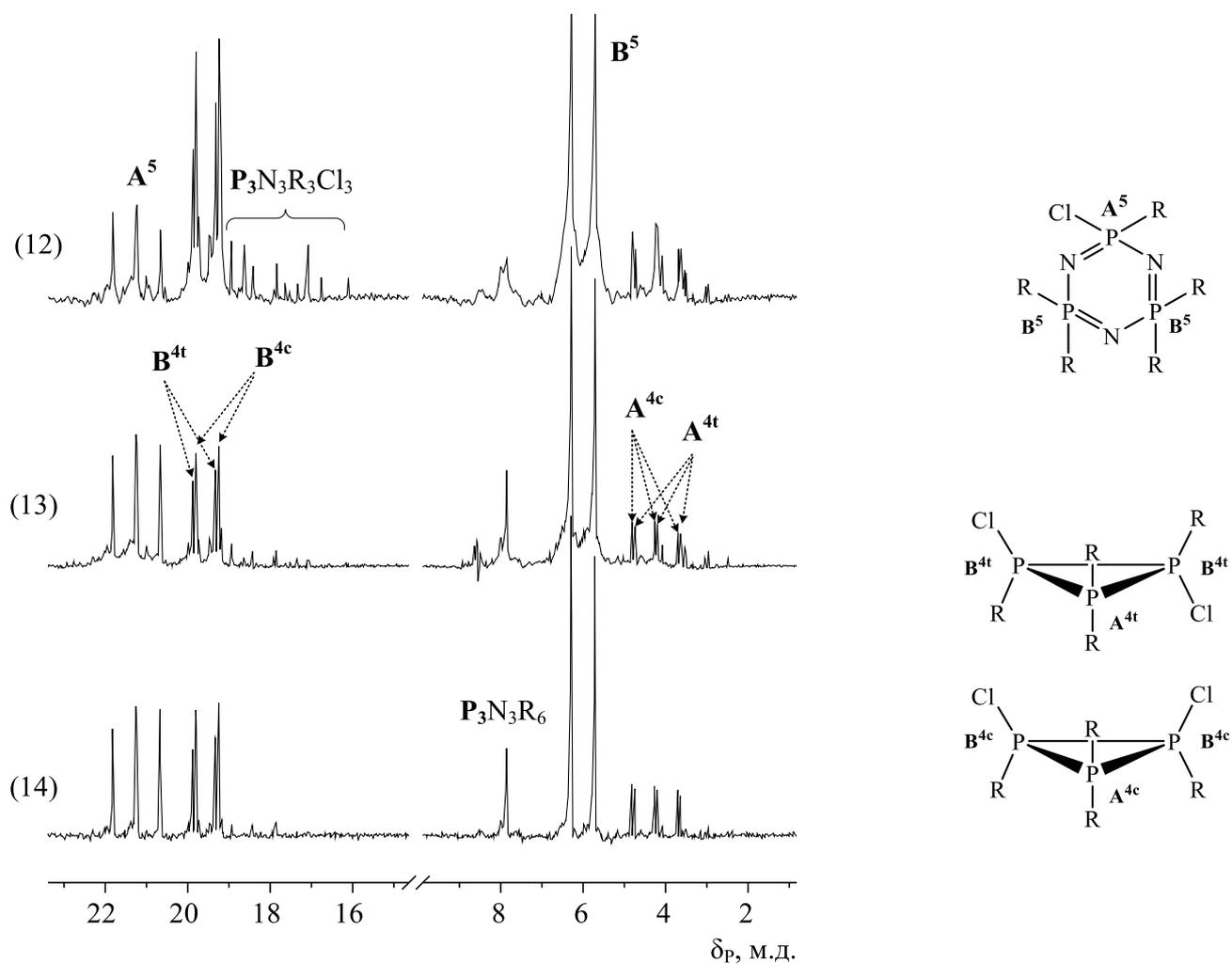


Рисунок 3.10 – ЯМР  $^{31}P$ -спектры ФЭО-Р №№ 12, 13 и 14 (таблица 3.9) [264, 618]

Последнее свидетельствует о возрастании, при дробном введении щелочи, доли как непосредственного взаимодействия эпихлоргидрина с фенольными группами резорцина и образующихся гидроксиарилоксифосфазенов, так и реакции дегидрохлорирования

хлоргидринных групп. Анализ ЯМР  $^1\text{H}$  спектров ФЭО-Р (рисунок 3.11) подтверждает наличие в составе обеих фракций кроме оксирановых циклов также хлоргидринных (ХГ) и небольших количеств 2,3-дигидроксипропильных групп (ДГ) и 2-гидроксипропиленовых мостиков. Наличие последних свидетельствует о протекании взаимодействия по схеме (3.14) [264, 618].

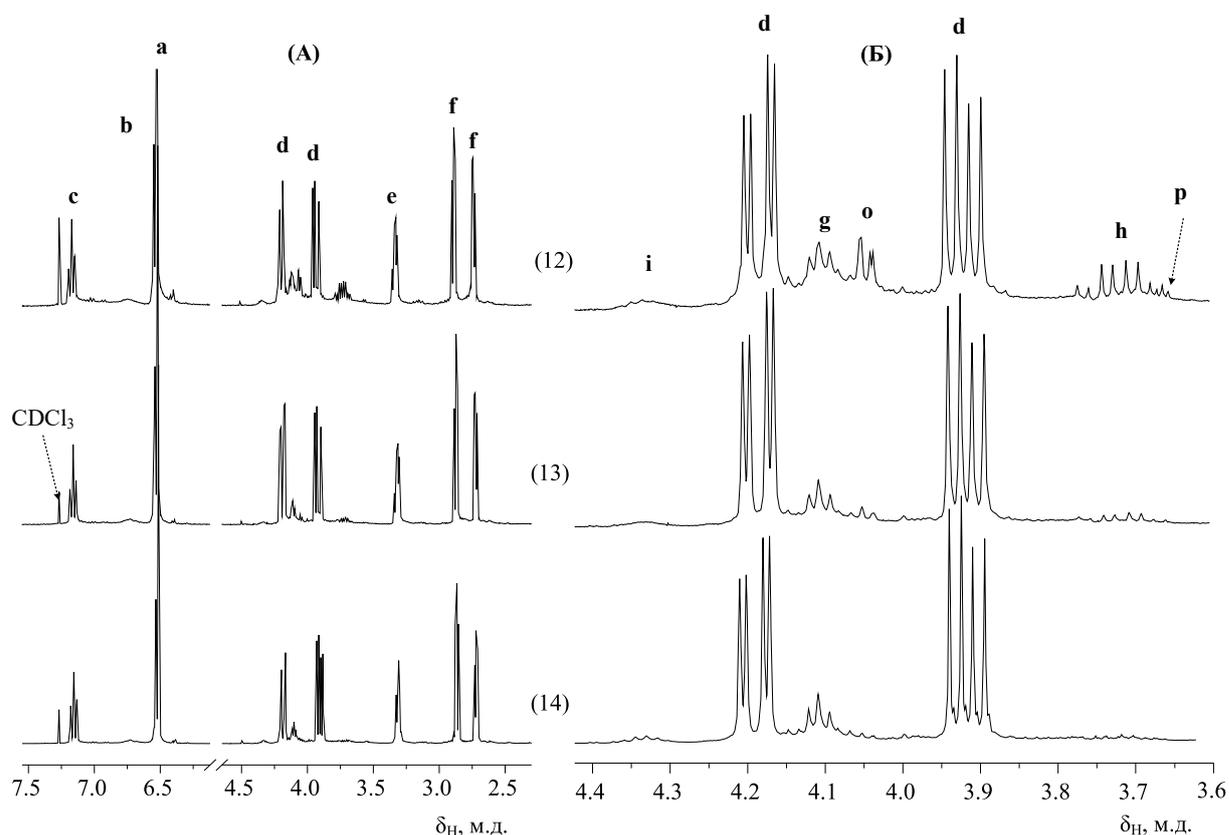
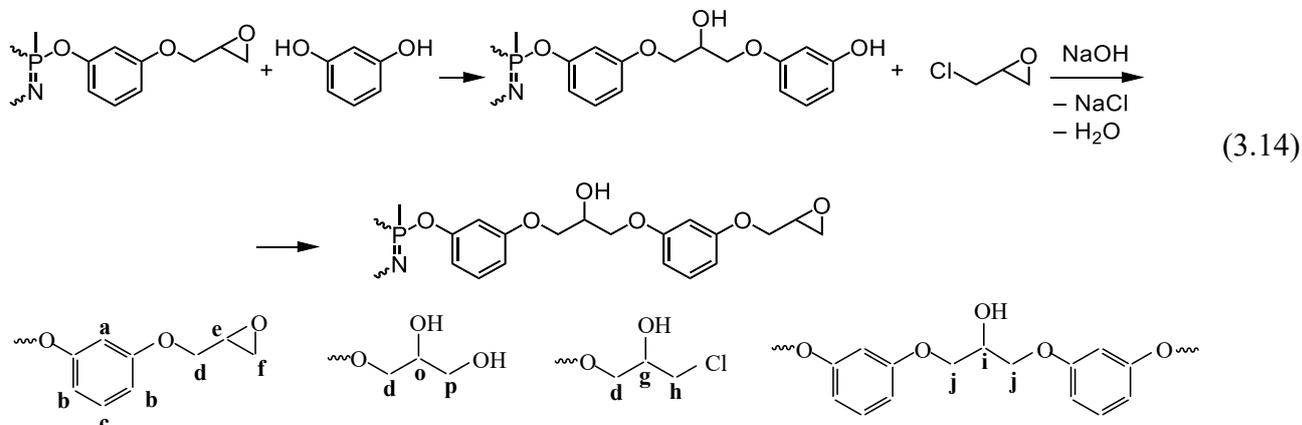


Рисунок 3.11 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры ФЭО-Р №№ 12, 13 и 14 (таблица 3.9) с отнесением сигналов протонов различных групп (А) и увеличенная область с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 3,6 - 4,4$  м.д (Б) [264, 618]

О количественном содержании ХГ и ДГ групп в составе ФЭО-Р можно судить по MALDI-TOF масс-спектрам (рисунок 3.12), отнесение основных пиков которых к предполагаемым брутто-формулам соединений приведено в таблицах 3.10 и 3.11. Однако, интерпретация

лазерных масс-спектров затруднена, так как незавершенное дегидрохлорирование и олигомеризация боковых групп приводит к образованию в числе прочих соединений ряда структурных изомеров фосфазенов, имеющих одинаковые брутто-формулы, элементный состав и молекулярную массу (например, 1033 у соединений 3-ХІХ и 3-ХХ и 1162 у соединений 3-ХХІ и 3-ХХІІ), но разное число замещенных атомов хлора в фосфазеновом цикле [264, 618]:

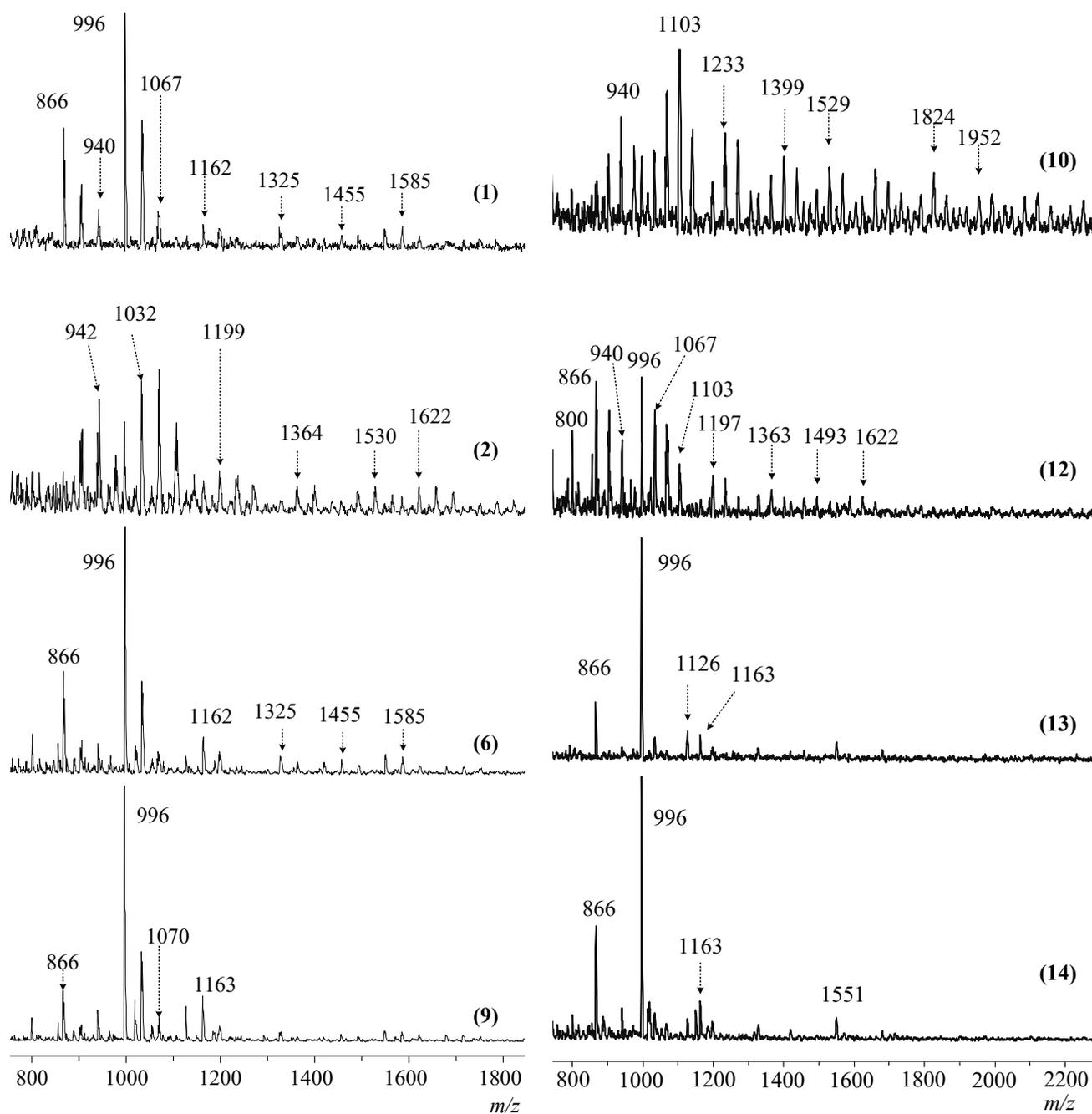
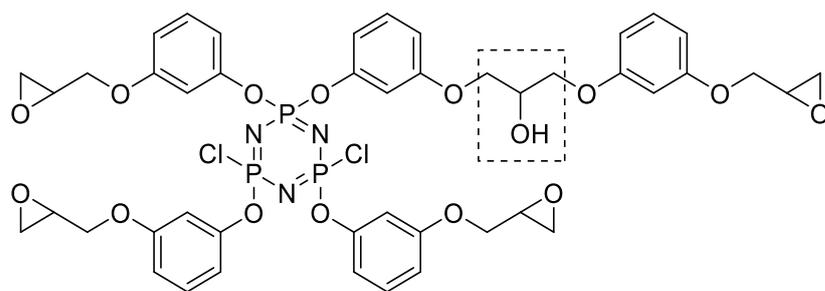
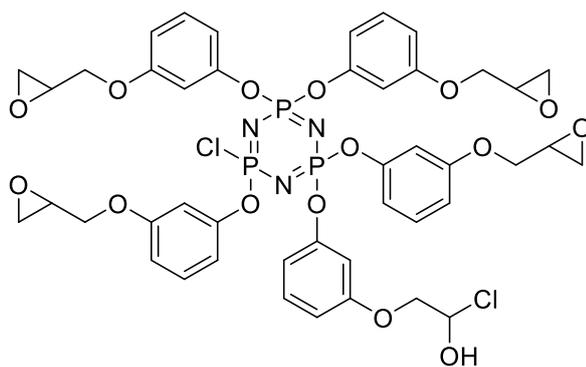


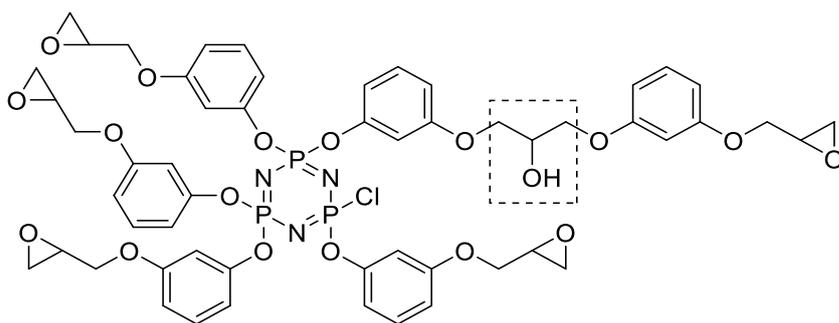
Рисунок 3.12 – MALDI-TOF масс-спектры ФЭО-Р, синтезированных при мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:16 (1, 6, 13), 1:12 (2, 12) и 1:24 (9, 14), при температурах 65°C (1) и 116°C (2-14), продолжительности 90 мин (1) и 30 мин (2-14) и одновременным (1-9) и дозированным (10-14) введением NaOH. Номера спектров соответствуют номерам образцов по таблицам 3.8 и 3.9 [264, 618]

**3-XIX**

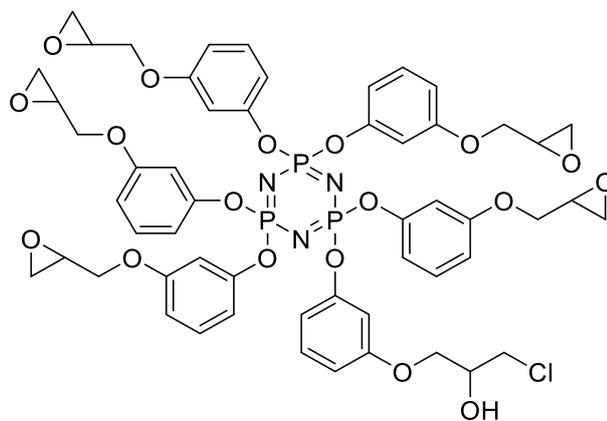
M = 1033

**3-XX**

M = 1033

**3-XXI**

M = 1162

**3-XXII**

M = 1162

Таблица 3.10 – Брутто-формулы соединений с одним трифосфазеновым циклом  $P_3N_3Cl_{6-n}(OArOX)_n$  и их относительное содержание в фосфазеновой фракции по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии [264, 618]

Количество радикалов X в брутто-формуле			Расчетная молекулярная масса	Значения m/z пиков на MALDI-TOF спектрах ФЭО-Р – относительная интенсивность пиков, %							
				Порционное введение NaOH в опытах № (таблице 3.9)				Одновременное введение NaOH в опытах № (по таблице 3.8)			
Gly	Gly'	XГ		14	13	12	11	9	6	1	2
Тетразамещенные циклотрифосфазены (n = 4)											
4			867	867(26,4)	866(14,0)	866(21,2)		866(17,5)	866(8,2)		866(14,2)
3	1		1033		1033(3,0)						
3		1	903			904(9,5)	904(3,7)			904(5,1)	904(8,5)
2		2	939			904(7,2)	904(5,5)		904(3,5)	904(6,0)	904(5,0)
1	1	2	1106			1103(4,9)	1103(9,4)			1106(6,1)	
1		3	976				976(5,2)				
	1	3	1142				1141(6,8)				
Пентазамещенные циклотрифосфазены (n = 5)											
5			996	997(65,0)	996(75,1)	997(12,5)		996(40,9)	996(45,1)	996(10,0)	996(29,4)
4	1		1162	1163(3,9)	1163(3,2)			1163(6,7)	1163(7,5)		1162(3,5)
3	2		1329	1328(0,6)		1325(2,3)		1326(1,5)	1326(0,7)		1325(2,5)
4		1	1033			1033(10,6)	1032(3,6)	1034(21,5)	1034(19,1)	1034(27,3)	1032(17,6)
3	1	1	1199					1197(1,9)	1054(2,9)	1199(2,5)	1197(3,7)
2	2	1	1365			1363(3,2)	1363(2,5)	1362(0,9)		1364(2,1)	1361(1,0)
3		2	1069	1068(0,9)		1067(9,1)	1068(7,5)		1070(3,3)	1068(28,5)	1067(5,2)
2	1	2	1235			1233(3,5)	1233(6,3)			1233(2,6)	
Гексазамещенные циклотрифосфазены (n = 6)											
6			1126	1127(,17)	1127(2,8)				1127(5,0)		
3	2	1	1495			1493(0,8)	1491(3,5)			1492(2,2)	1491(1,0)
4		2	1199			1197(4,1)	1197(3,4)				
всего соединений с одним трифосфазеновым циклом, %*				(98,3)	(98,0)	(91,4)	(57,5)	(91,0)	(96,2)	(92,5)	(91,7)

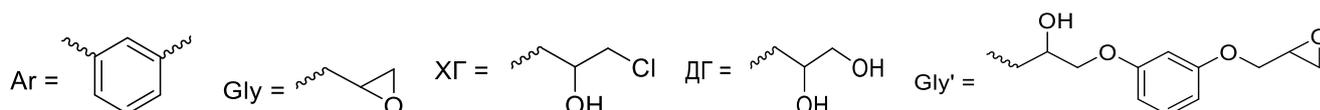
Таблица 3.11 – Соединения с двумя трифосфазеновыми циклами, содержащиеся в продукте реакции ГХФ и резорцина (опыт 11 таблицы 3.9) с брутто-формулой  $P_3N_3Cl_{5-n}(OArOX)_n-OArO-P_3N_3Cl_{5-m}(OArOX)_m$  [264, 618]

n	m	Значение и количества радикалов X в брутто-формуле*				Молекулярная масса (вычислено)	Значения m/z пиков
		Gly	Gly'	XГ	ДГ		
2	2	3			1	1269	1269
3	2	4			1	1399	1399
3	2	3		1	1	1436	1435
3	3	5			1	1529	1529
3	3	4		1	1	1565	1566
3	3	3		3		1620	1621
4	3	6			1	1659	1658
4	3	4	2			1991	1988
4	3	5		1	1	1695	1693
4	3	4	1	1	1	1861	1860
4	3	2	2	3		2082	2081
4	3	4		2	1	1731	1731
4	4	7			1	1788	1788
4	4	6	1	1	1	1954	1952
4	4	6			1	1825	1824
**2	1	2	2		1	2116	2117
**3	1	3	2		1	2246	2246

\* Распределение остаточного хлора по циклам – условное.

\*\* Соединения с тремя фосфазеновыми циклами.

Обозначения радикалов в таблицах 3.10 и 3.11:



По данным  $^1H$  ЯМР-спектров, содержание 2-гидроксипропиленовых мостиков (обведены штрих-пунктирным прямоугольником) невелико и мало зависит от соотношения ГХФ:резорцин. Заметно выше содержание хлоргидринных групп, которое возрастает при уменьшении количества резорцина на 1 моль ГХФ. Это свидетельствует, вероятно, о существенной доле соединений 3-XX в продуктах реакции [264, 618].

Анализ MALDI-TOF масс-спектров также позволяет установить наличие в составе ФЭО-Р незначительного количества соединений, молекулы которых содержат соединенные диоксифениленовым радикалом два частично замещенных трифосфазеновых цикла. Доля таких соединений в большинстве случаев составляет 2-9% и только для продуктов, синтезированных при порционном введении щелочи и мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:10, составляет 40%. В таблице 3.11 приведено вычисленное по MALDI-TOF-масс-спектрам содержание соединений

с двумя фосфазеновыми циклами. При внешней сложности лазерных масс-спектров и их кажущихся различиях можно отметить следующие моменты [264, 618]:

- более сложный состав ФЭО-Р образующихся при мольных соотношениях ГХФ:резорцин = 1:12 и присутствие в их составе соединений, молекулы которых содержат по два трифосфазеновых цикла ( $m/z > 1200$ );

- наличие в составе фосфазеновых фракций олигомеров, синтезированных при соотношении ГХФ:резорцин  $> 1:12$  преимущественно тетра ( $m/z = 866$ ) и пентаэпоксидных ( $m/z = 996$ ) производных с преобладающим содержанием последних;

- незначительное количество или практически полное отсутствие в составе ФЭО-Р гекса(3-глицилоксифеноксид)циклотрифосфазена ( $m/z = 1126$ ).

Наиболее однородным по составу фосфазеновой фракции является ФЭО-Р, синтезированный при мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:16 и 1:24, особенно в случае дробного дозирования твердой щелочи (рисунок 3.10, спектры 13 и 14). При указанном соотношении 1:24 в фосфазеновой фракции присутствует преимущественно тетра- ( $m/z = 866$ ) и пентазамещенные ( $m/z = 996$ ) соединения.

Повышение количества дифенола выше 24 молей на 1 моль ГХФ не приводит к увеличению степени замещения атомов хлора в ГХФ. Даже при соотношении ГХФ:резорцин 1:48 основным фосфазенсодержащим продуктом реакции по-прежнему является пентазамещенный фосфазеновый цикл с незначительным содержанием тетра- и гексазамещенных циклов.

Для синтеза ФЭО-Р предпочтительно использовать порционное (дробное) введение щелочи, а наиболее оптимальное соотношение ГХФ:резорцин находится в интервале от 1:24 до 1:16, при котором в образующемся олигомере достигается содержание фосфора от 3 до 5%, эпоксидное число 29-30% и минимальное содержание остаточного хлора 2,2-2,7% [264, 618].

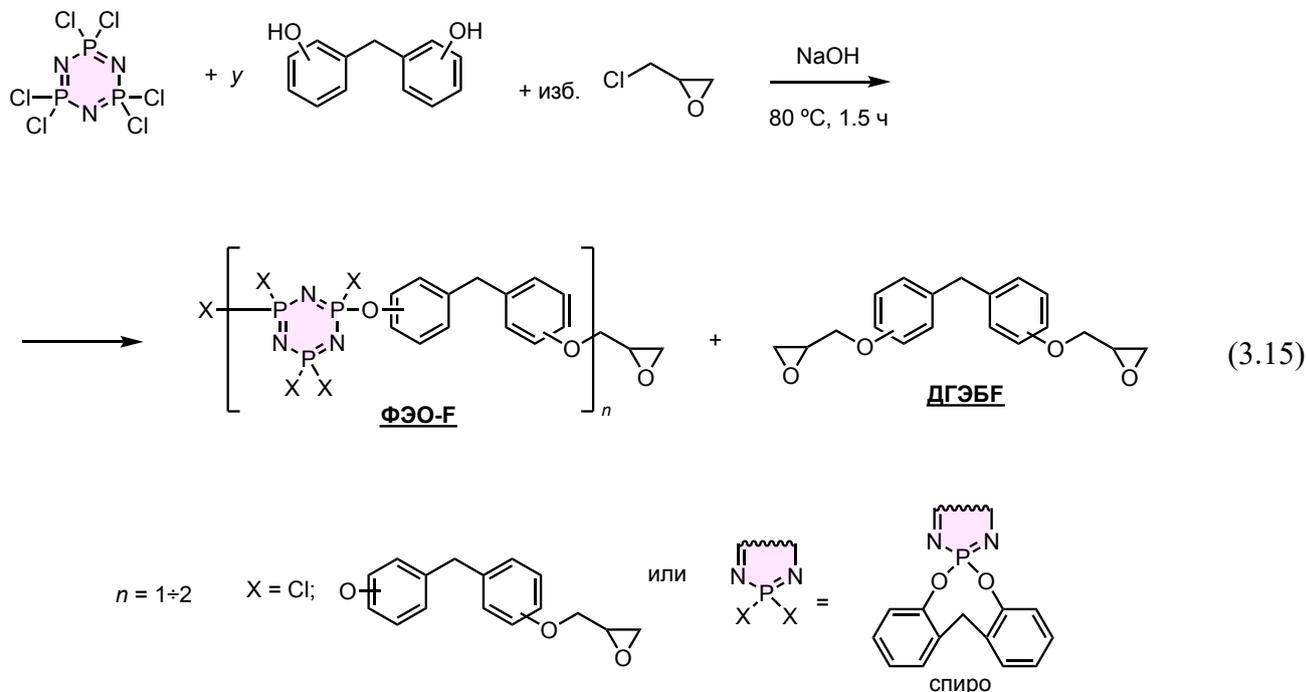
Как видно из таблицы 3.13, значения вязкости ФЭО-Р, полученных при соотношении ГХФ:резорцин 1:16 и промышленной эпоксидно-диановой смолы ЭД-24 сопоставимы.

В то же время вязкость смесей ФЭО-Р с глицидиловыми производными резорцина более чем на порядок ниже вязкости диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол с примерно тем же содержанием фосфазенового компонента [628].

Таким образом синтез олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и резорцина в среде избытка эпихлоргидрина с порционной равномерной подачей твердого NaOH позволяет изменением соотношения ГХФ:дифенол регулировать эпоксидное число образующегося олигомера в пределах до 30%, а содержание фосфора от 2 до 5 % и, тем самым, улучшать огнестойкость композиционных материалов на основе указанных ФЭО-Р.

### 3.3.5 Эпоксифосфазены на основе бисфенола F (ФЭО-F)

Эпоксифосфазены на основе бисфенола F (ФЭО-F) получали аналогично ФЭО-А в присутствии натриевой щелочи в виде чешуек или водного раствора по схеме (3.15). Соотношение исходных реагентов ГХФ: Бисфенол F варьировали от 1:8 до 1:24 [260].

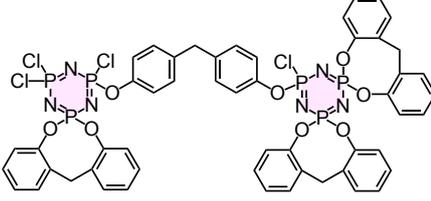
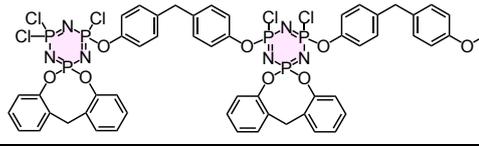
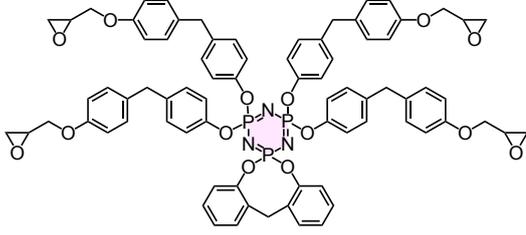


Использование водного раствора щелочи нецелесообразно, поскольку хотя и дает продукт аналогичный по характеристикам, но с меньшим выходом - 75-80%. В остальном закономерности образования продукта сопоставимы с таковыми для ФЭО-А. По данным  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектрометрии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, органическая низкомолекулярная фракция состоит из диглицидилового эфира бисфенола F (смеси 2,2', 2,4' и 4,4') изомеров. Из анализа масс-спектров высокомолекулярной фракции (таблица 3.12) и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектров видно, что основными продуктами являются преимущественно десять производных ГХФ со степенью замещения от 3 до 6 разнообразного строения [260].

Именно структура некоторых фосфазеновых продуктов является главным отличием от ФЭО-А (таблица 3.12): в составе присутствуют молекулы с 8-членными спиро-циклами (3-XXXIII), сформированным остатком молекулы 2,2'-дигидроксидифенилметана, содержащегося примерно в 10 %-м количестве в исходном бисфеноле F, представляющем смесь трех изомеров (2,2', 4,4' и 2,4') дигидроксидифенил метана. ФЭО-F, в сравнении с ФЭО-А, отличается большим содержанием фосфора и несколько меньшей вязкостью, а также меньшей средней функциональностью смеси около 2. Основные качественные характеристики ФЭО-F представлены ниже в таблице 3.13.

Таблица 3.12 – Основные соединения, входящие в состав высокомолекулярной фракции фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F (ФЭО-F) [260]

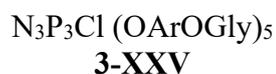
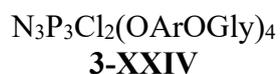
<i>m/z</i>	Шифр Соотношение ГХФ:бисфенол F → Структурная формула соединений ↓	Содержание соединения, масс. %				
		ФЭО-F-1	ФЭО-F-2	ФЭО-F-3	ФЭО-F-4	ФЭО-F-5
		1:8	1:9	1:12	1:18	1:24
693		0	0	8	0	0
822		7	9	8	10	9
914		6	5	3	2	4
985		5	6	6	7	6
1007		0	1	5	1	0
1043		3	3	7	10	7
1135		21	16	14	10	15

<i>m/z</i>	Шифр Соотношение ГХФ:бисфенол F → Структурная формула соединений ↓	Содержание соединения, масс. %				
		ФЭО-F-1	ФЭО-F-2	ФЭО-F-3	ФЭО-F-4	ФЭО-F-5
		1:8	1:9	1:12	1:18	1:24
1206		2	3	4	7	5
1298		8	7	6	5	7
1357		2	2	3	5	4
	Сумма	54	52	64	57	57

### 3.3.6 Обобщение основных закономерностей одностадийного синтеза эпоксифосфазенов

В таблице 3.13 приведены выход, состав, молекулярно-массовые характеристики и вязкости образующихся при различных мольных соотношениях смеси исходных веществ эпоксидных олигомеров и их эпоксифосфазеновых аналогов.

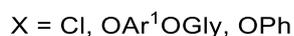
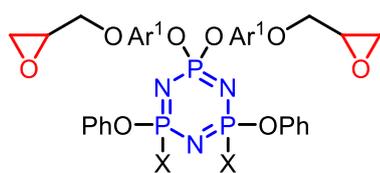
Независимо от соотношения исходных компонентов и природы дифенола в среде эпихлоргидрина основными продуктами фосфазеновой фракции являются тетра- 3-III и пентазамещенные 3-IV производные ГХФ, а три- (3-XXIII) и гексазамещенные 3-XXVI присутствуют в небольшом количестве или отсутствуют вовсе [241, 297, 623, 625]. Образование преимущественно этих соединений подтверждается  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрами, содержащими системы сигналов, состоящие из двойных дублета  $\delta_{\text{P}} = 19\text{-}20$  м.д. (dd) и триплета в области  $\delta_{\text{P}} = 4\text{-}5$  м.д. (tt) для тетразамещенного эпоксифосфазена (с учетом цис-транс изомерии) 3-III, а также триплета в  $\delta_{\text{P}} = 21\text{-}22$  м.д. (t) и дуплета в области  $\delta_{\text{P}} = 6\text{-}8$  м.д. (d) для пентазамещенного эпоксифосфазена 3-IV, синглет для 3-XXVI  $\delta_{\text{P}} = 8\text{-}9$  м.д.



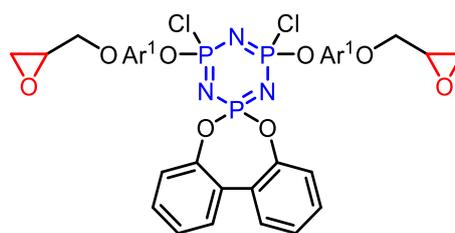
Для всех реакционных систем наилучшими условиям оказалось использование 3-5 кратного избытка ЭХГ по отношению к дифенолу, а в качестве щелочи – KOH в количестве,

эквивалентном числу фенольных групп, которую предпочтительно вводить постепенно, малыми порциями. Для всех дифенолов, кроме резорцина, при температуре 65-85°C реакция завершается за 1-2 часа с минимум побочных реакций, дальнейшее повышение температуры вызывало снижение выхода и увеличения доли побочных продуктов.

Для использования в составе связующих повышенная функциональность эпоксифосфазена не всегда желательна. Она может быть понижена предварительным или одновременным с дифенолом введением в реакционную смесь фенола с образованием олигомеров пониженной функциональности **ФЭО-ФА**, в которых ЭФ-фракция имеет структуру 3-XXVII. Причем, как следует и ЯМР и ГХ-МС спектров, 80-85% фенола расходуется на замещение до 5 атомов хлора в фосфазене, а остальное идет на формирование *in situ* активного разбавителя глицидилфенола. **ФЭО-ФА** характеризуются большей технологичностью в переработке и повышенным содержанием фосфора. Аналогичным образом функциональность может быть понижена введением 2,2'-дигидроксибифенила с образованием ЭФ-фракции структуры 3-XXVIII, однако этот продукт непригоден к переработке ввиду очень высокой вязкости.

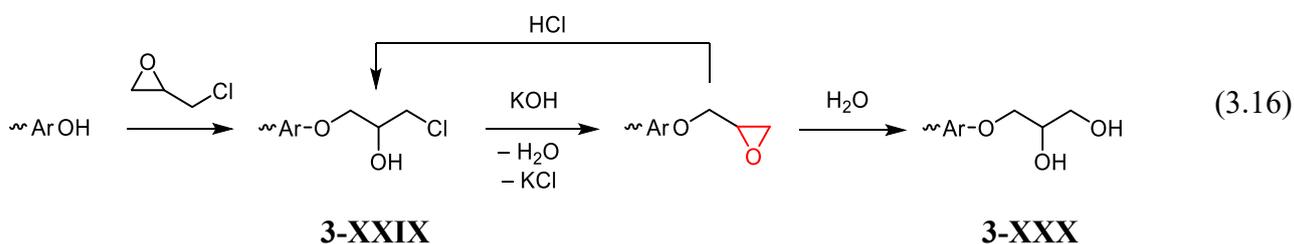


3-XXVII



3-XXVIII

Для резорцинового эпоксида характерно затрудненное протекание реакции дегидрохлорирования, поэтому наибольший выход был достигнут при температуре кипения ЭХГ 116°C. Постепенное дозирование щелочи увеличивало выход целевого продукта. С использованием  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF-спектрометрии установлены нежелательные побочные продукты, присутствующие как в органической, так и в фосфазеновой фракции продукта, которые включают в себя продукты неполного эпоксидирования и олигомеризации (подчеркнуты сплошной и пунктирной линией соответственно на схеме (3.4)) и неполного дегидрохлорирования 3-XXIX, а также гидролиза эпокси-групп 3-XXX на схеме (3.16).

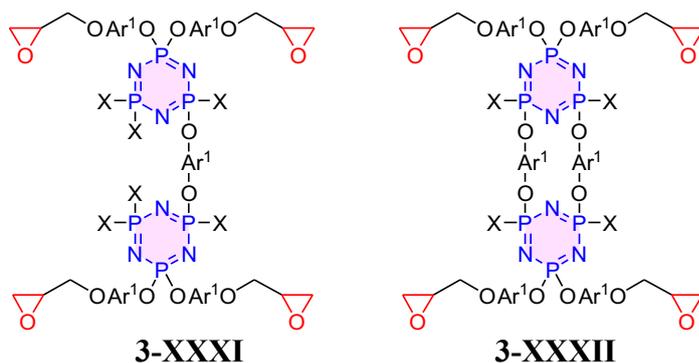


3-XXIX

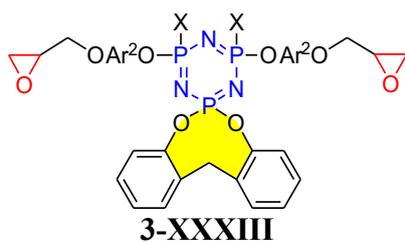
3-XXX

При оптимальных условиях процесса количество перечисленных побочных соединений не превышает 1-3%, а полупродукты неполного эпоксидирования (подчеркнуты пунктиром на схеме (3.4)) практически отсутствуют.

В отличие от двухстадийного метода, на выход продукта критически влияет присутствие в реакционной системе влаги. По этой причине одностадийный процесс с высоким выходом оказался возможен только в случае тримера и тетрамера. Предпочтительно также дробное введение твердого КОН. Однако использование сухой щелочи решает проблему лишь отчасти, поскольку образование оксирановых циклов сопровождается выделением KCl и воды. Последнюю также целесообразно удалять из зоны реакции для увеличения выхода. Найдено, что это проще всего осуществить азеотропной отгонкой с эпихлоргидрином в вакууме при 80-85°C.



Более жесткие условия процесса способствуют улучшению характеристик продукта, например, в случае БФА, содержание хлора уменьшается с 2,7 до 1,4%, увеличению выхода на 10-15%, средней степени замещения с 4,5 до 5,2, содержания фосфора с 3,1 до 3,4%. Кроме того увеличивается с 2-3% до 8-10% содержание димеров, причем в последнем случае появляются молекулы, состоящие из двух фосфазеновых циклов соединенных одним (3-XXXI) или двумя OArO-мостиками (3-XXXII). Увеличение полярности среды введением ацетонитрила позволяет добиться практически полного замещения всех атомов хлора.



Олигомеры типа ФЭО-А и ФЭО-Ф с точки зрения процесса получения очень схожи, однако существенным отличием последних является присутствие в их составе 8-членных спиро-циклов (выделены желтым в структурной формуле 3-XXXIII), сформированных остатком молекулы 2,2'-дигидроксиdifенилметана, содержащегося примерно в 10 %-м количестве в исходном бисфеноле F, представляющем смесь трех изомеров (2,2', 4,4' и 2,4') дигидроксиdifенил метана. По этой причине ФЭО-Ф, в сравнении с ФЭО-А, отличается большим содержанием фосфора и несколько меньшей вязкостью.

Таким образом, можно сделать вывод о высоком выходе продуктов (таблица 3.13) с несущественным содержанием побочных продуктов и достаточным для использования в составе связующих эпоксидным числом (15-30%), а также о возможности регулирования содержания фосфазенового компонента до 60-70% и технологичности разработанных методов синтеза.

Таблица 3.13 – Характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, синтезированных одностадийным методом

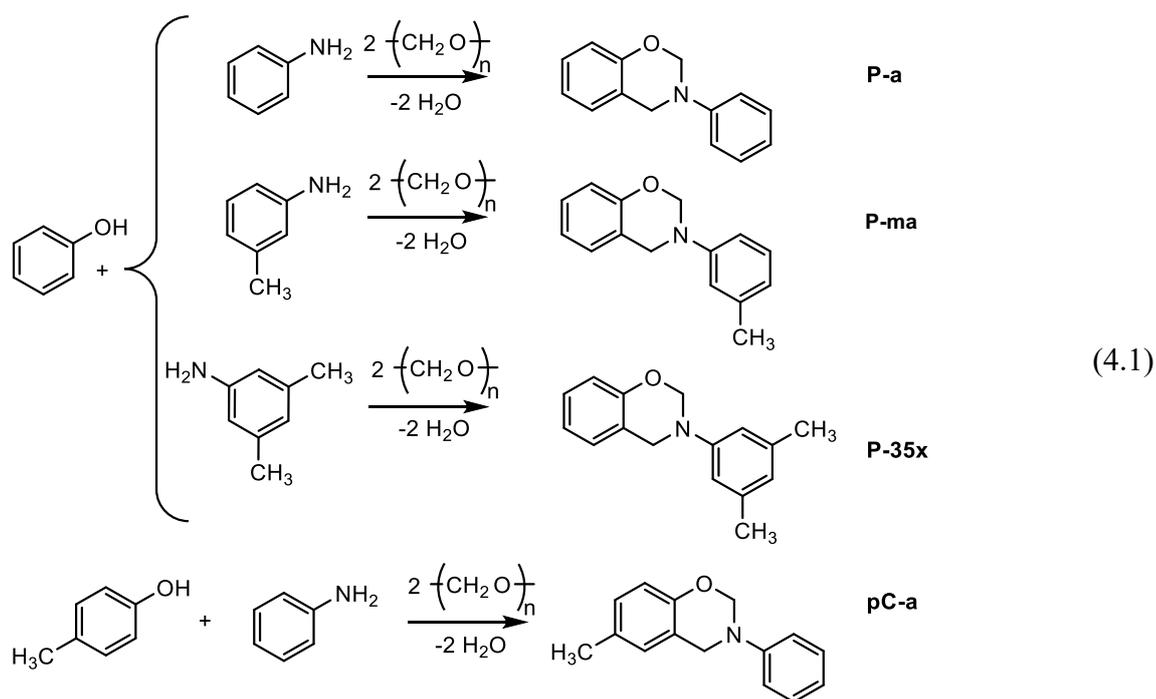
Шифр	Мольное соотношение реагентов	Выход, %	Средняя функциональность смеси <sup>б</sup>	Содержание в продукте, масс. %				Средний молекулярный вес			Вязкость (Па·с) при температуре, °С			
				эпокси-групп	P	Cl	фосфазеновой фракции*	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (ФЭО) по ГПХ	органической фракции	фосфазеновой фракции (MALDI-TOF)	20	40	70	
-	ЭД-22 / DER-331	-		24-26	-	-	-	340/-	-	-	-	5,83	0,86	0,06
-	УП-637	-		34-36	-	-	-	243/-	-	-	-	1,10	0,11	0,03
ФЭО-А	ГХФ:Бисфенол А	ФЭО на основе ГХФ, бисфенола А и эпихлоргидрина [628–630]												
	1:8	83	2.5	17,1	3,1	2,7	48/49	1490/720	340	1470	-	220	3	
	1:12	85	2.3	20,0	1,8	1,5	36/30	1210/680		1450	-	130	2	
	1:18	93	2.2	21,4	1,5	1,3	30/25	930/630		1490	440	78	2	
1:24	95	2.1	22.1	1.3	1.1	25/18	590/510	1450		225	30	1		
ФЭО-В	ГХФ:Бисфенол В	ФЭО на основе ГХФ, бисфенола В и эпихлоргидрина [622]												
	1:8	91	2.8	18.1	3.9	2.1	-/59	-	314	1086	2463	45	1.0	
	1:12	94	2.4	20.4	2.7	1.6	-/41			1026	283	11	0.4	
	1:18	94	2.2	22.8	1.8	1.4	-/28			1078	181	5	0.2	
1:24	94	2.2	21.5	1.5	1.3	-/22	1084			63	2	0.1		
ФЭО-Р	ГХФ:резорцин	ФЭО на основе ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина [264]												
	1:12	77	2.4	21,0	4,0	4,4	45/43	2325/380	220	2054	8,33	6,15	0,36	
	1:16	89	2.3	28,6	3,0	2,4	30/32	1260/260		1000	2,43	1,94	0,15	
1:24	90	2.2	29,6	2,0	1,9	23/21	1180/260	960		1,71	0,45	0,05		
ФЭО-ФА	ГХФ:фенол:ДФП	ФЭО на основе ГХФ, фенола и эпихлоргидрина [626]												
	1:2:6	75	2.2	16,1	4,6	2,2	61/54	4246/288	340	1210	64,6	13,7	0,80	
	1:3:5	75	2.0	15,5	5,0	2,3	61/51	3460/410		1060	58,6	10,6	0,80	
1:4:4	75	1.9	14,7	5,4	2,7	57/47	3250/320	930		9,4	6,0	0,80		

\* В числителе найдено по содержанию фосфора, в знаменателе по содержанию эпоксидных групп.

## Глава 4. Синтез бензоксазиновых мономеров и полимеров

### 4.1 Синтез монобензоксазинов

Для исследования полимеризации модельных бензоксазиновых мономеров с раскрытием оксазинового цикла для синтеза последних были выбраны ароматические амины различного строения [316]: анилин, *m*-толуидин, 3,5-ксилидин (3,5-диметиланилин), а также фенол и его гомолог – *p*-крезол по схеме (4.1).



Исходные мономеры были получены в среде толуола при температуре 80 °С в течение 8 часов [316]. Все мономеры очищены перекристаллизацией из ацетона. На <sup>1</sup>H ЯМР спектрах полученных бензоксазинов (таблица 4.1) наблюдаются химические сдвиги протонов групп –CH<sub>2</sub>–4,62-4,74 м.д., (–CH<sub>2</sub>–N–) и 5,35-5,49 м.д. (–CH<sub>2</sub>–O–); сигналы ароматической системы в области 6,59-7,49 м.д., а также метильных групп для P-*ma* 2,35 м.д., 2,28 м.д. – P-35x и 2,49 м.д. – pC-*a*. Наличие указанного набора сигналов для каждого из мономеров свидетельствует о получении бензоксазинов заданного строения [316].

Таблица 4.1 – Результаты  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии монобензоксазинов

Химический сдвиг протона, $\delta_{\text{H}}$ м.д.					
Мономер	-N-CH <sub>2</sub> -	-O-CH <sub>2</sub> -N-	CH <sub>3</sub> -амина	CH <sub>3</sub> -фенола	CH (Ar)
<b>P-a</b>	4,65	5,38	-	-	6,81-7,33
<b>P-ma</b>	4,65	5,38	2,35	-	6,77-7,12
<b>P-35x</b>	4,63	5,35	2,28	-	6,59-7,25
<b>pC-a</b>	4,74	5,49	-	2,49	6,99-7,50
Химический сдвиг углерода, $\delta_{\text{C}}$ м.д.					
Мономер	-N-CH <sub>2</sub> -	-O-CH <sub>2</sub> -N-	CH <sub>3</sub> -амина	CH <sub>3</sub> -фенола	CH (Ar)
<b>P-a</b>	51	80	-	-	117-155
<b>P-ma</b>	51	80	22	-	117-158
<b>P-35x</b>	51	80	21	-	117-158
<b>pC-a</b>	51	80	-	21	117-153

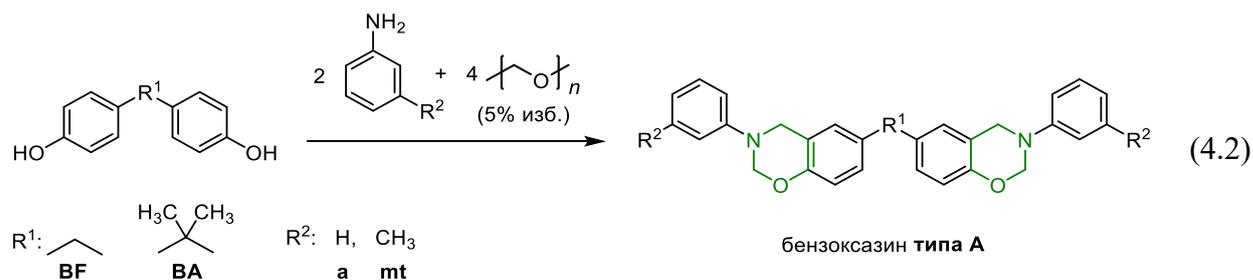
## 4.2 Синтез бензоксазинов на основе моноаминов, дифенолов и ГАрФ

### 4.2.1 Синтез дибензоксазинов типа А – на основе дифенолов

Известно, что при синтезе бензоксазинов, кроме формирования оксазинового кольца возможно образование олигомеров с «мостиками» Манниха и свободными фенольными группами [631], которые с трудом удаляются перекристаллизацией. Методы синтеза, которые предполагают стадию очистки от таких соединений промывкой щелочным раствором [632, 633] в нашем случае использовать нежелательно из-за возможного удаления фосфазенсодержащих олигомеров, которые планировалось получить в дальнейшем. Поэтому, необходимо было разработать метод синтеза, который обеспечивал бы высокий выход оксазиновых соединений без стадии очистки.

В качестве растворителя был выбран толуол [260, 616], как один из наиболее подходящих для растворного синтеза бензоксазинов [634, 635]. Использование параформальдегида представляется более удобным [260, 616] ввиду возможности его длительного хранения и более низкой реакционной способности по отношению к первичному амину за счет гетерогенности реакции, что понижает вероятность образования олигомеров с «мостиками» Манниха [485]. В работе [333] исследовано влияние различных параметров на синтез бензоксазинов и установлено, что повышение температуры выше 100°C влечет за собой потерю формальдегида из термически деструктируемого параформальдегида, который не успевает вступить в реакцию, поэтому синтез

бензоксазиновых олигомеров проводили при 80-90°C по схеме (4.2). С другой стороны, в процессе синтеза бензоксазинов в толуоле, выделяется вода, в которой также растворяется какая-то часть формальдегида и не вступает в реакцию. Поэтому использован 5 %-ный избыток параформальдегида по отношению к необходимому по расчету, с учетом содержания основного вещества в параформальдегиде (91%). Аналогично получали дибензоксазины типа А на основе бисфенола F, а также на основе различных аминов: анилина и *m*-толуидина.



На протонном спектре продуктов реакции (рисунок 4.1) сигналы с химическими сдвигами  $\delta_{\text{H}} = 4.60$  м.д. ( $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ ) и 5.35 м.д. ( $\text{O-CH}_2\text{-N}$ ) относятся к оксазиновому кольцу; значительных количеств образующихся по реакции Манниха фрагментов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-}$  с химическими сдвигами в области  $\delta_{\text{H}} = 4.20 - 4.50$  м.д., не обнаружено.

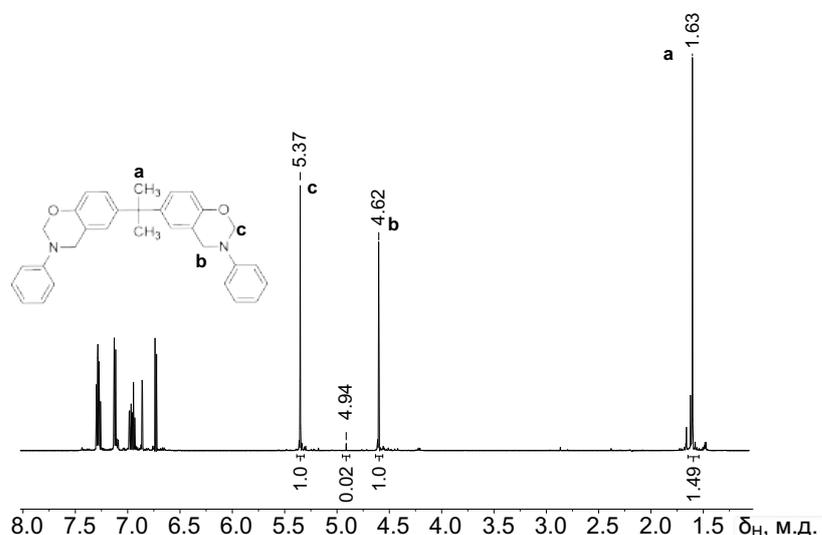
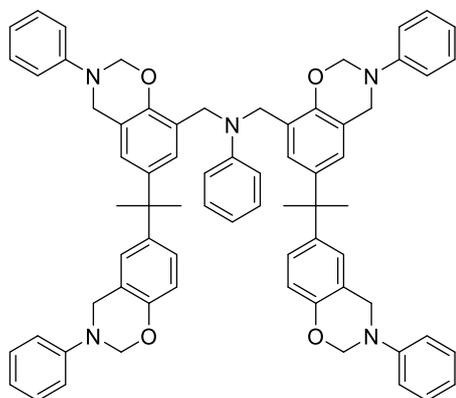


Рисунок 4.1 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр бензоксазина ВА-а, полученного по схеме (4.2)

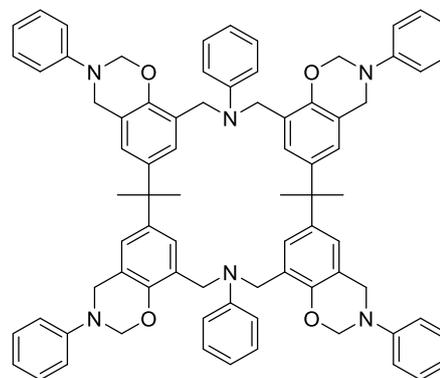
Таким образом, указанное решение понижает чувствительность процесса к нежелательным последствиям использования твердофазного источника формальдегида (оксиметилена), в частности, образуется меньше олигомеров со свободными гидроксильными или  $\text{NH}$ -группами, например типа 4-I, 4-II, 4-III, 4-IV. Указанные олигомеры, как известно, способны инициировать полимеризацию с раскрытием

бензоксазиновых циклов, поэтому их содержание необходимо контролировать [636]. Образование малого количества (не более 1-5%, по данным ВЭЖХ) таких олигомеров весьма значительно, поскольку позволяет избежать длительной и осложняемой образованием трудноотделимого устойчивого промежуточного слоя стадии промывки продуктов реакции раствором щелочи для их удаления.



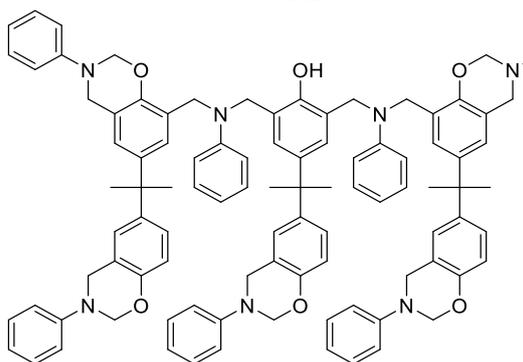
$M = 1042$

**4-I**



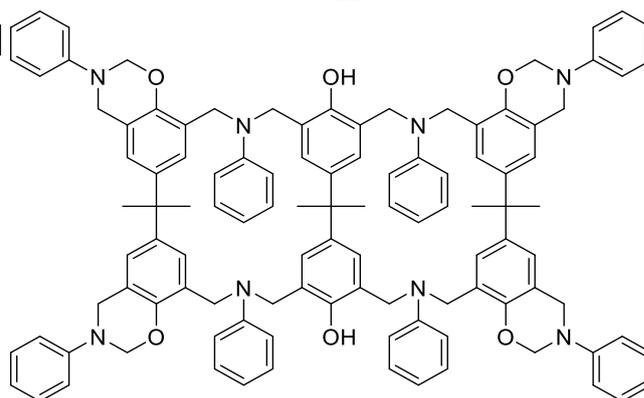
$M = 1159$

**4-II**



$M = 1509,93$

**4-III**



$M = 1622,08$

**4-IV**

Ко сожалению хорошо себя зарекомендовавший в химии фосфазенов метод масс-спектрометрии MALDI-TOF оказался неприменим к бензоксазинам из-за проблем с их ионизацией и полной фрагментации соединений. Поэтому для их обнаружения была использована хромато-масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем (ESI). Масс-спектры фракций, полученные, со временем выхода из хроматографической колонки 13,4, 15,4 и 17,6 минут представлены на рисунке 4.2 [485].

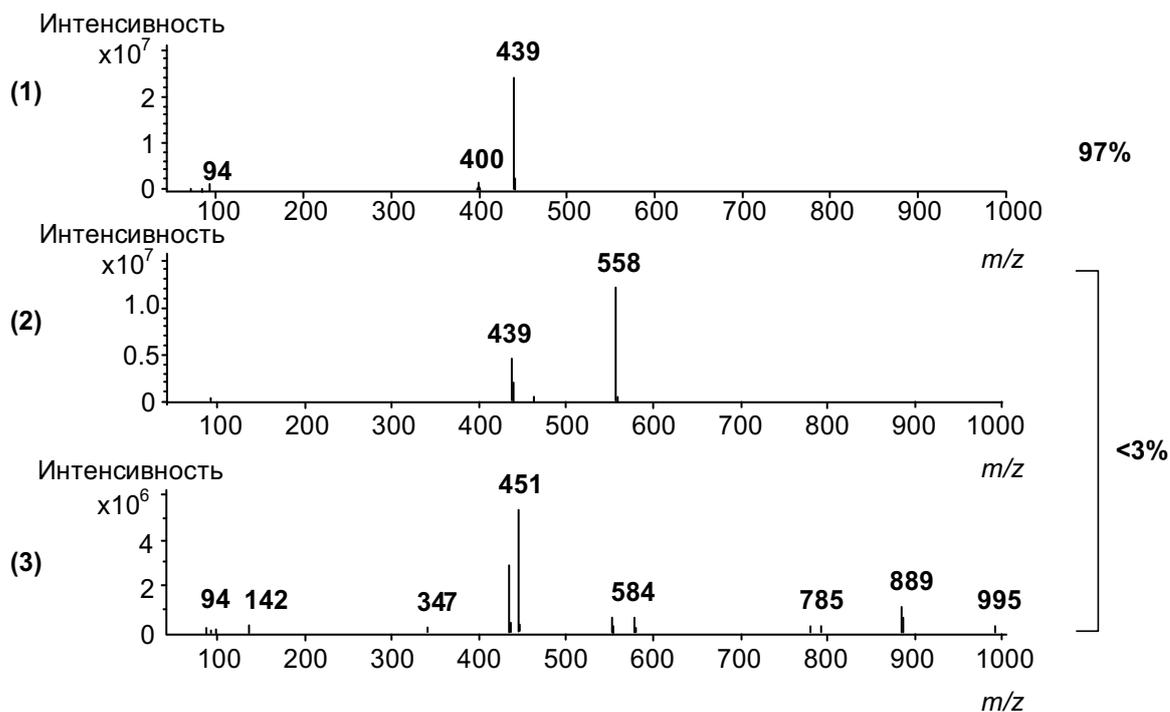


Рисунок 4.2 – ESI<sup>+</sup> масс-спектры фракций бензоксазина, синтезированного по схеме (4.2). Время выхода фракций 13,4 (1), 15,4 (2) и 17,6 мин (3) [485, 616]

Наиболее умеренная фрагментация для 1,3-бензоксазинов проявляется именно в указанном методе масс-спектрометрии [637], что позволяет вычислить молекулярную массу ионов *M* и предположить их структуру как приведено ниже. Значения *m/z* бензоксазинов складывается из формул  $[M+N+H_2O-CH_2O]^+$  или  $[M+N+2H_2O-CH_2O]^+$ , где отнесение структуры ионов с массой *M* к значению их *m/z* приведено на рисунке 4.3. Молекулярные ионы с *m/z* = 439 (время удерживания = 13.4 мин) отвечают дибензоксазину по формуле  $[M+N+2H_2O-2CH_2O]^+$  (462+1+36–60, рисунок 4.3б). При времени удерживания 15.4 мин проявляется пик с *m/z* = 558, который соответствует частице с двумя оксазиновыми кольцами и одним CH<sub>2</sub>N-мостиком  $[M+N+H_2O-CH_2O]^+$  (569+1+18–30, рисунок 4.3в); этот же пик может относиться к фрагменту димера 4-И. Относительная интенсивность 97% фракции 1, соответствующей целевому ВА-а со временем удерживания 13.4 мин свидетельствует о высокой чистоте продукта [485].

Ионы с *m/z* = 785, 889, 995 найденные в масс-спектре фракции со временем выхода 17,6 мин свидетельствуют о присутствии тримерного или более высокомолекулярных олигомеров, в виду различия указанных пиков на величину 104-106 а.е.м – массу фениламинометиленового фрагмента (рисунок 4.3а), что соответствует постепенной фрагментации тримера бензоксазина [485, 616].

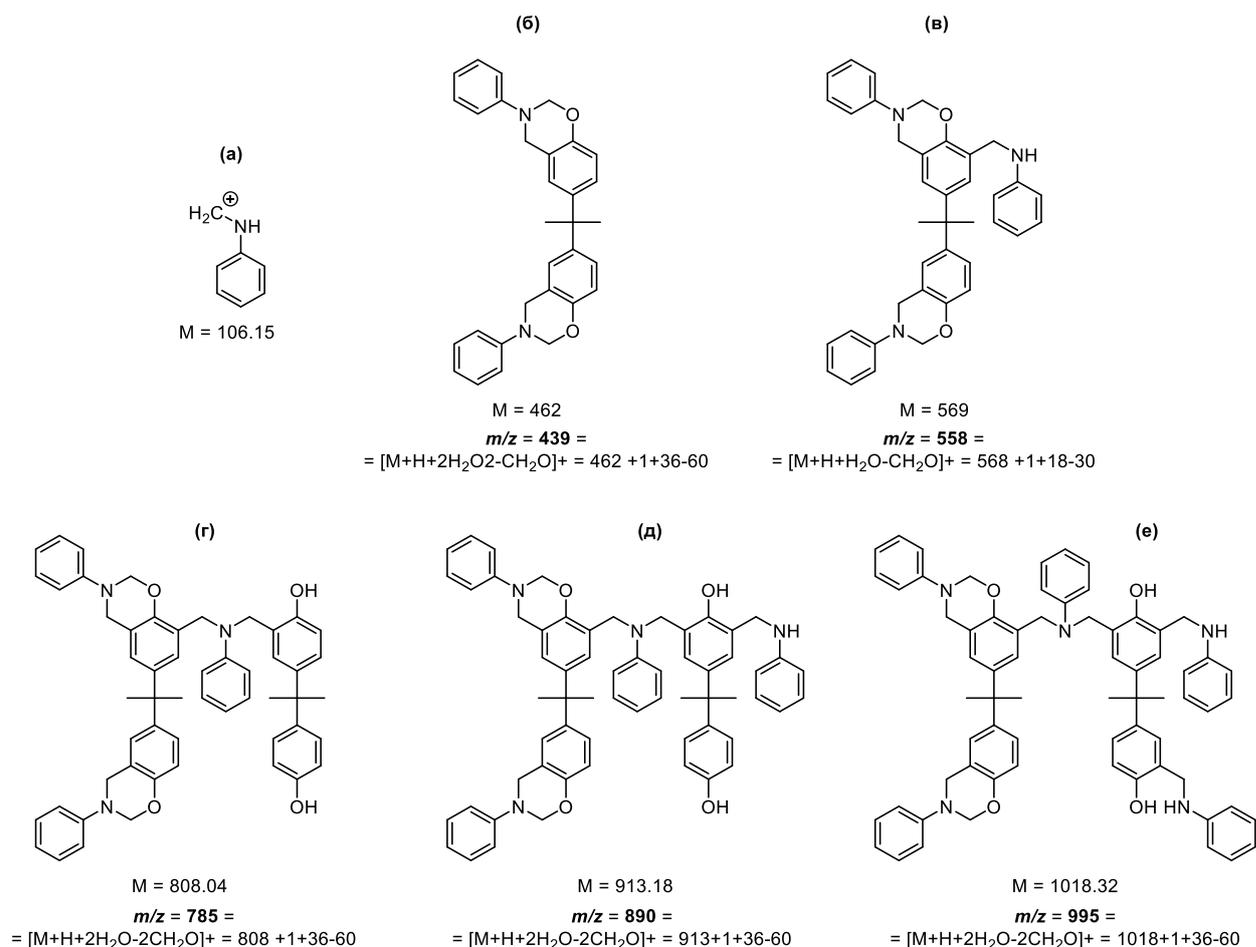


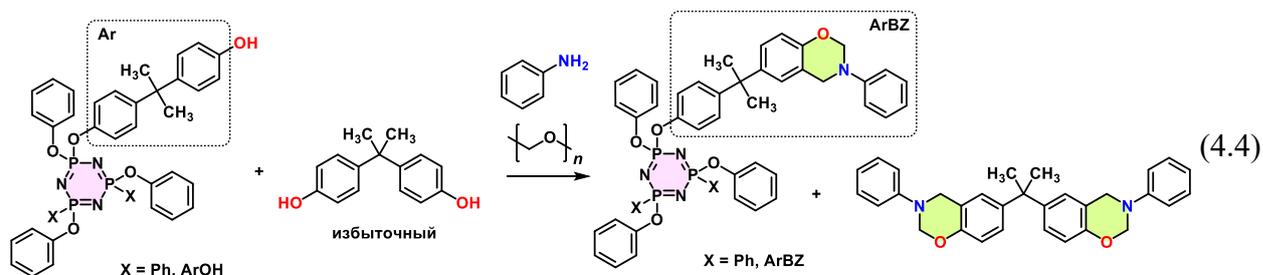
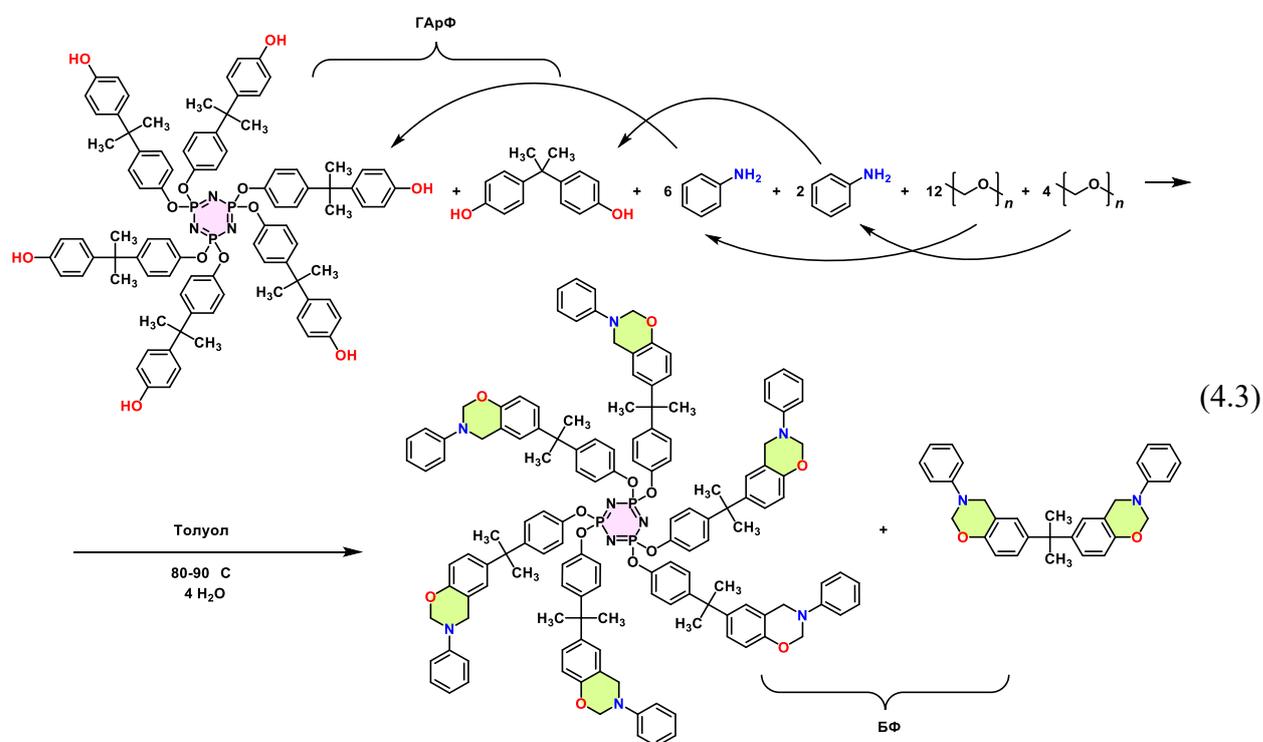
Рисунок 4.3 – Структуры ионов и их значения  $m/z$ , образующихся при масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем бензоксазинов ВА-а, полученных по схеме (4.2) [485, 616]

Таким образом, при использовании 5%-го избытка параформа в одностадийном синтезе могут быть получены мономеры технической чистоты, с умеренным количеством олигомеров с фенольными гидроксильными группами, что делает его применимым в качестве компонентов связующих [485].

#### 4.2.2 Синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов

Одним из способов модификации ПБз является также введение в структуру исходных мономеров органо-неорганических фрагментов [638], повышающих термо- и огнестойкость. Например, введение полиэдральных олигосилоксанов в структуру ПБз наряду с повышением термостабильности способствует улучшению диэлектрических свойств ПБз [639]. Известные из литературных данных фосфазенсодержащие бензоксазины [162, 163, 165, 229] образуют при полимеризации полностью негорючие композиции. Однако, синтез таких соединений является 4-5-стадийным.

В настоящем разделе решена задача синтеза олигомерных функциональных бензоксазиновых фосфазенов (БФ) на основе бисфенола А с различным содержанием фосфазенового компонента и различной функциональностью в 2 стадии. В качестве исходных реагентов использовали смеси олигомерных ГАрФ и бисфенола А, с различным содержанием фосфазенового компонента. ГАрФ для синтеза гексафункционального бензоксазина (БФ6) получены при соотношениях ГХФ:бисфенол А = 1:24, 1:16 и 1:12 (далее обозначены как БФ6-1, БФ6-2, БФ6-3 соответственно). Условия получения БФ6 были идентичны описанным выше для дибензоксазинов на основе бисфенола А и других дифенолов (схема (4.3)) [485, 616]. Аналогично по схеме (4.4) на основе ГАрФФ с пониженной функциональностью за счет введенных 3-5 фенокси-радикалов получали БФ с 1-3 бензоксазиновыми группами в фосфазеновом компоненте в смеси с бензоксазином ВА-а [260]. Синтез исходных ГАрФ и ГАрФФ описан выше в разделе 2.3.



На  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах фосфазенсодержащих олигомерных бензоксазинов во всех случаях наблюдается синглетный сигнал (для БФ6  $\delta_{\text{P}} = 9,83$  м.д., для БФ1-3 -  $\delta_{\text{P}} = 9,5$  м.д.), на основании чего можно сделать вывод о том, что фосфазеновое кольцо не подвергается

каким-либо побочным превращениям в условиях данной реакции, и фосфазен остается гексазамещенным. Отнесение сигналов на ЯМР спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  на примере БФ6 приведено на рисунке 4.4. Спектральные характеристики БФ приведены в таблице 4.2. Спектральные характеристики бензоксазин-фосфазенов пониженной функциональности БФ1, БФ2 и БФ3 аналогичны БФ6. Уменьшение интенсивности сигналов протонов  $\text{CH}_2$ -групп оксазинового цикла и  $-\text{CH}_3$ -групп в бисфенольном мостике пропорционально понижению функциональности в ряду три-, ди- и монозамещённых бензоксазинов. Из представленных данных также видно, что наряду с сигналами протонов оксазинового кольца  $\delta_{\text{H}} = 4,62$  (Ar- $\text{CH}_2$ -N) и  $\delta_{\text{H}} = 5,37$  м.д. (O- $\text{CH}_2$ -N), и сигналами атомов углерода при  $\delta_{\text{C}} = 50,70$  и  $79,13$  м.д., соответственно, присутствуют мало интенсивные сигналы протона  $\delta_{\text{H}} = 4,47$  м.д. и углерода  $\delta_{\text{C}} = 41,81$  м.д., которые указывают на образование незначительного количества олигомеров с аминотиленовым «мостиком» Манниха [260]. На  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах (рисунок 4.4) сигналов атомов углерода аминотиленового «мостика» Манниха не обнаруживается, однако, возникают различия в химических сдвигах атомов углерода в бензольном кольце бисфенола А (рисунок 4.4) [316, 485]. В случае, когда образуется оксазиновое кольцо, атом углерода в мета-положении имеет химический сдвиг  $\delta_{\text{C}} = 126,4$  м.д. (д), а при олигомеризации соединением двух или трех бензоксазиновых структур связями  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$  он смещается к  $\delta_{\text{C}} = 127,7$  м.д.

Таблица 4.2 – Результаты  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров

Образец	Содержание фосфазенового фрагмента (вычисленное), %	Относительная интенсивность сигналов протонов групп			
		$-\text{CH}_2\text{-O-}$ с $\delta_{\text{H}} = 5,37$ м.д.	$-\text{CH}_2\text{-N-}$ с $\delta_{\text{H}} = 4,62$ м.д.	$-\text{CH}_2\text{-N-}$ (олигомер с $\delta_{\text{H}} = 4,48$ м.д.)	$-\text{CH}_3$ с $\delta_{\text{H}} = 1,63$ м.д.
ВА-а	0	1,00	1,00	0,02	1,49
БФ6-1	27	1,00	1,01	0,13	2,05
БФ6-2	40	1,01	0,99	0,17	2,39
БФ6-3	52	1,00	1,01	0,29	3,19
БФ1	81	1,00	1,00	0,21	2,19
БФ2	72	1,00	1,00	0,16	2,00
БФ3	68	1,00	1,00	0,09	2,03

Как отмечалось ранее, MALDI-TOF масс-спектрометрия не подходит для идентификации соединений с оксазиновыми кольцами, ввиду интенсивной деструкции в условиях десорбции-ионизации, поэтому для изучения высокомолекулярной фосфазен-бензоксазиновой фракции в синтезированных продуктах, использовали хромато-масс-

спектрометрию с ионизацией электроспреем, где 1,3-бензоксазины тоже подвергаются фрагментации. На ESI<sup>+</sup> масс-спектрах БФ6-1, появляются молекулярные ионы с  $m/z > 1000$  (1116, 1140, 1202, 1289, 1535). Можно предположить, что ионы с  $m/z > 1000$  принадлежат фосфазенсодержащим бензоксазиновым олигомерам.

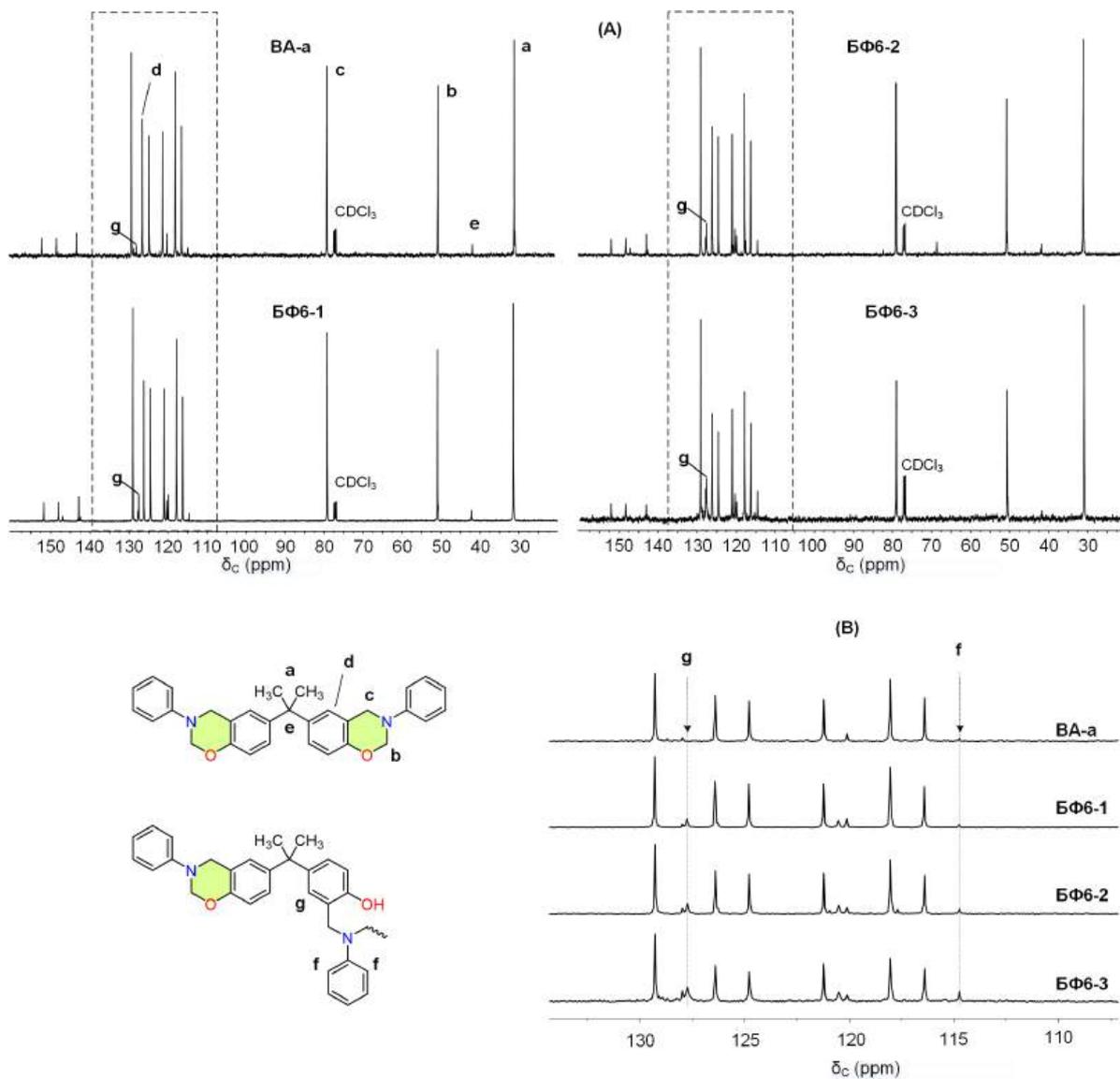


Рисунок 4.4 – <sup>13</sup>C ЯМР спектры бензоксазин-фосфазеновых олигомеров (А) и их увеличенные фрагменты (В)

По данным гельпроникающей хроматографии (рисунок 4.5, таблица 4.3), мономер ВА-а имеет  $M_n = 480$ ,  $M_w = 610$ . Несколько завышенные значения по данным ГПХ в сравнении с результатами масс-спектрометрии обусловлены, по всей видимости, ограниченной применимостью стандартной калибровки по полистиролу. Тем не менее, полученные значения молекулярных масс ВА-а удовлетворительно согласуются с фактическими 462, что позволяет с достаточной точностью судить о молекулярно-массовых

характеристиках фосфазенсодержащих бензоксазинов. В образцах БФ6-1 и БФ6-2 значения молекулярных масс и коэффициента полидисперсности достаточно хорошо согласуются с рассчитанными при допущении, что фосфазеновый компонент содержит

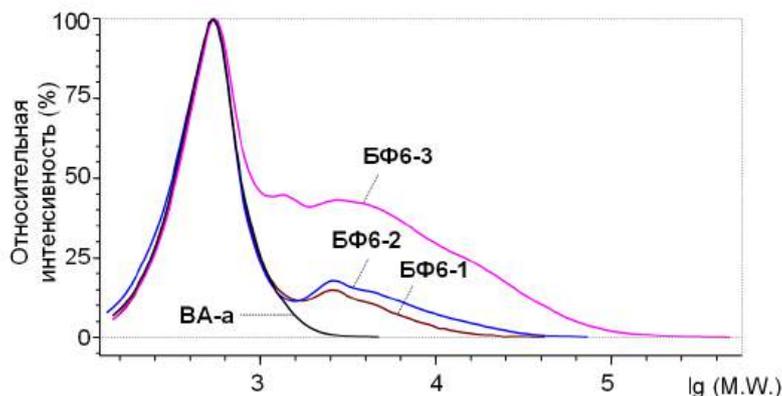


Рисунок 4.5 – Молекулярно-массовое распределение фосфазенсодержащих бензоксазинов по данным ГПХ

преимущественно гексафункциональный бензоксазин-фосфазен. Средняя молекулярная масса образца БФ6-3, равно как и коэффициент полидисперсности, существенно выше, чем в БФ6-1 и БФ6-2, что указывает на повышенное содержание в первой циклолинейных олигомеров, содержащих 2 и более фосфазеновых цикла.

Содержание в полученных смесях фосфазенового компонента (таблица 4.3), определенное по данным гелипроникающей хроматографии и по данным элементного анализа на фосфор, удовлетворительно согласуются между собой и с вычисленным значениями. БФ пониженной функциональности характеризуются заметно большим содержанием фосфора.

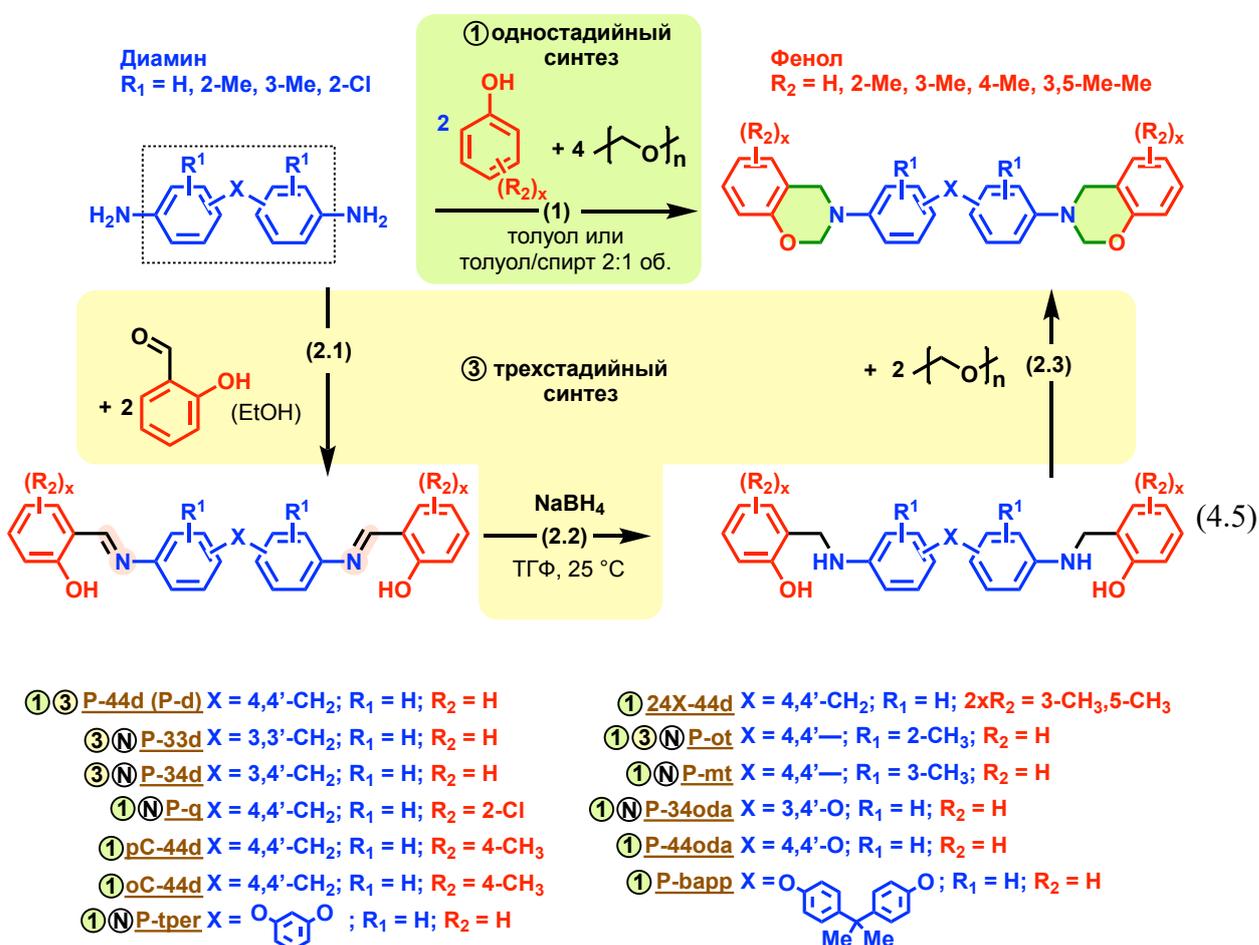
Таблица 4.3 – Молекулярно-массовые характеристики, состав олигомерных бензоксазинов, термические свойства и горючесть полимеров на их основе

Образец	ГарФ в исходной смеси, %	Функциональность (БФ / смеси)	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание в продукте, %		T <sub>c</sub> , °C	Категория UL-94
			M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sup>1</sup>	Фосфазен <sup>2</sup>		
ВА-а	-	- / 2	480	610	1,27	0,9/1,1	-	157	-
БФ6-1	27	6 / 2.8	570	1240	2,20	0,9/1,1	21/20	164	V1
БФ6-2	40	6 / 3.2	570	1830	3,23	1,4/1,6	32/25	158	V1
БФ6-3	52	6 / 4.0	910	5800	6,38	1,9/2,5	44/50	158	V0
БФ1	81	1 / 1.5	-	-	-	6,6 / 5,9	67/60	110	V0
БФ2	72	2 / 2	-	-	-	4,4 / 4,0	56/51	137	V0
БФ3	68	3 / 2.25	-	-	-	3,3 / 3,0	51/47	150	V0

<sup>1</sup> Вычислено / найдено. <sup>2</sup> Вычислено / найдено по элементному анализу / по ГПХ.

### 4.3 Синтез дибензоксазинов типа Б – на основе ароматических диаминов и фенола

Дибензоксазины на основе ароматических диаминов и монофункциональных фенолов (тип Б), являются более перспективными по сравнению с мономерами на основе дифенолов и моноаминов (тип А) в силу относительно большей тепло-, термо- и огнестойкости [312, 315–317, 320]. Приоритетной задачей, решенной в этом разделе диссертации, явилась разработка пригодного для масштабирования одностадийного процесса и получения ряда бензоксазинов (см. схему (4.5)<sup>8</sup> и таблицу 4.4) для последующего изучения процессов образования полимеров на их основе и сопоставления последних с фосфазенсодержащими полиэпоксидами и полибензоксазинами.



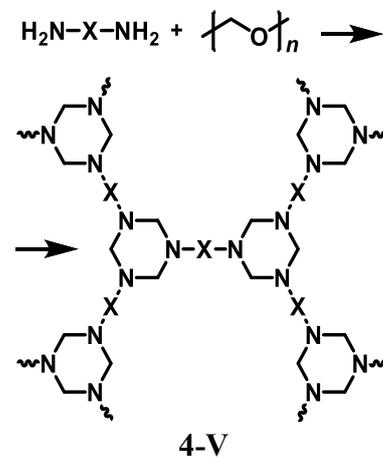
③ - неописанные ранее мономеры

Взаимодействие диамина и формальдегида на начальной стадии может приводить к формированию гексагидротриазиновых циклов, а в силу полифункциональности амина это приводит к образованию нерастворимых триазинановых структур 4-V (см. Главу 1, раздел

<sup>8</sup> Мономеры P-bapp, P-34oda, P-tper синтезированы в НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ И.А. Сарычевым и В.В. Хмельницким, остальные – в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

1.2.2) [337, 485], по мере выпадения которых в осадок нарушается стехиометрическое соотношение реагентов, что приводит к снижению выхода, невозможности полного завершения реакции циклизации оксазиновых циклов и образованию побочных продуктов (см. раздел 1.2.2.2).

Слабоинтенсивный сигнал с химическим сдвигом при  $\delta_{\text{H}} = 5,1$  м.д. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов, полученных в толуоле (Рисунок 4.6), указывает на небольшое количество триазиновых структур. При использовании смеси толуол/изопропанол с объемным соотношением 2:1 триазиновые структуры не образуются (Рисунки 4.6, 4.7 и таблица 4.4). Для исключения образования фрагментов с мостиком Манниха параформальдегид брали в избытке 5-10%, конденсацию проводили при 85-95 °С. Найдено, что



проблема образования нерастворимых продуктов в толуольной среде незначительно проявляется при постепенной загрузке параформальдегида после полного растворения амина и фенола, что делает маловероятным образование разветвленных триазиновых структур. Также установлено, что одностадийный синтез дибензоксазинов типа Б можно проводить в смеси толуол:изопропанол = 2:1, то есть этанол может быть заменен на более доступный изопропанол без заметного изменения характеристик процесса. Также установлено, что и в толуольной среде можно минимизировать образование триазианов если загружать параформальдегид двумя равными порциями [316, 485].

Из анализа данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии (Рисунки 4.6 и 4.7, Таблица 4.4) видно, что одностадийный синтез дибензоксазина на основе куамина, можно проводить как в смеси толуол-изопропанол, так и в среде толуола, так как образуется незначительно количество триазиана, который не мешает процессу конденсации и дальнейшей полимеризации. Синтез P-d и других мономеров по указанной методике в смеси растворителей толуол/изопропанол дает более чистый продукт, однако в толуольной среде синтез также возможен, хотя продукт может содержать до 5% больше триазиновых побочных продуктов в сравнении с P-q. Это связано с низкой активностью аминогруппы куамина из-за присутствия электроноакцепторных атомов хлора [316, 485].

Результаты спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР всех полученных мономеров в целом соответствуют их теоретическому строению. Значения химических сдвигов протонов метиленовых протонов оксазиновых колец не имеют больших различий, за исключением P-ot мономера, в котором сигналы протона оксазинового кольца сдвинуты в более сильное

поле. Для описанных в литературе бензоксазинов Р-ddm, Р-44oda и Р-barr полученные данные ЯМР полностью согласуются с литературными данными [316, 485].

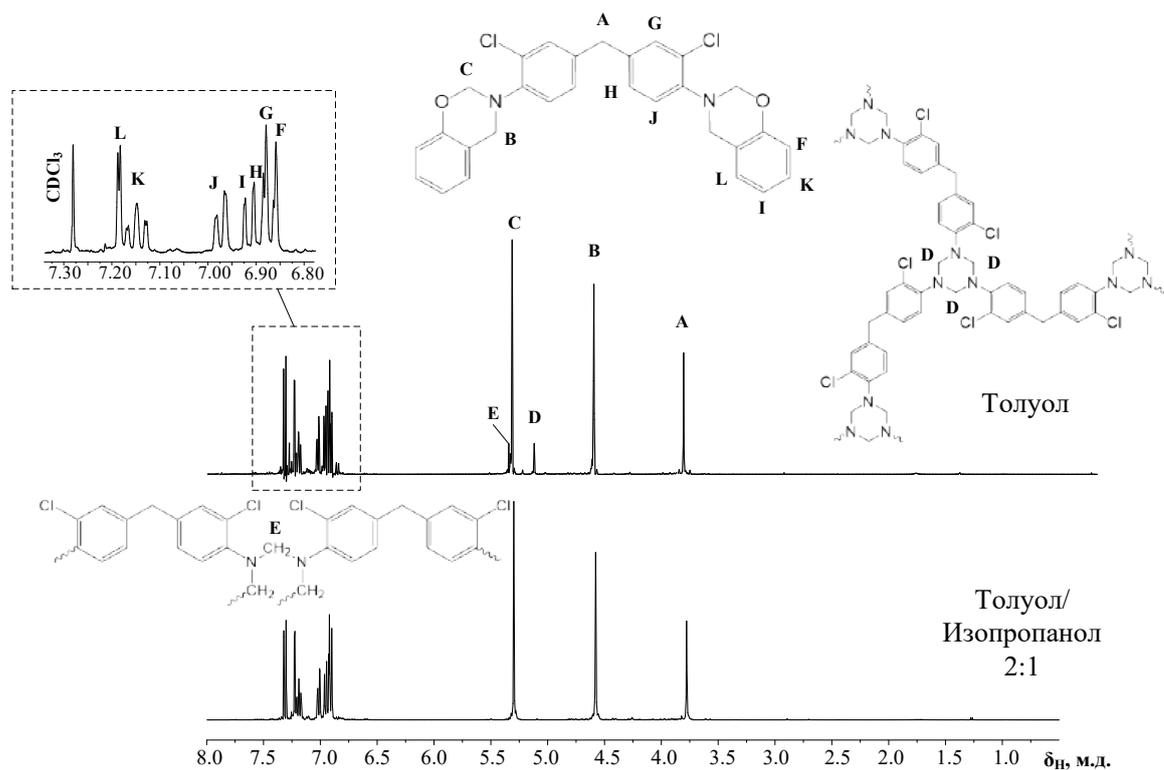


Рисунок 4.6 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры бензоксазина на основе куамина (Р-q) в различных растворителях [316, 485]

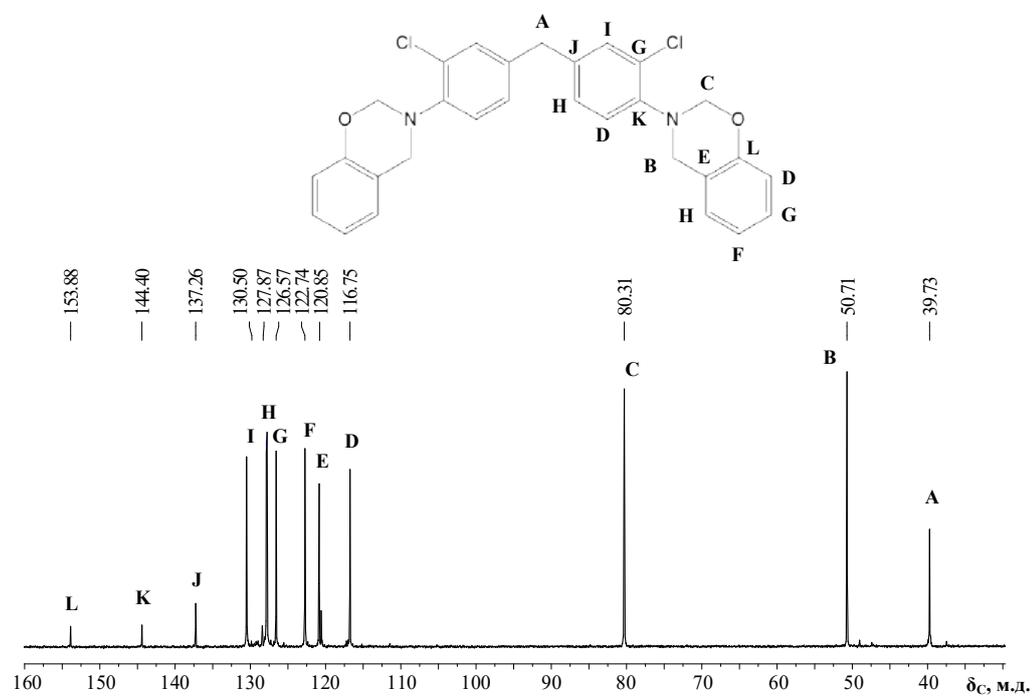


Рисунок 4.7 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе куамина (Р-q) в среде толуол/изопропанол в соотношении 2:1 [316, 485]

Таблица 4.4 – Результаты  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии бензоксазиновых мономеров на основе диаминов [316, 485]

Обозначение мономера	Амин	Фенол	Химический сдвиг, $\delta_{\text{H}}$ м,д,				Химический сдвиг, $\delta_{\text{C}}$ м,д,			
			Оксазиновое кольцо		Амин		Оксазиновое кольцо		Амин	
			$\text{ArCH}_2\text{N}$	$\text{OCH}_2\text{N}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{ArCH}_2\text{N-}$	$\text{OCH}_2\text{N}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
<b>P-d</b>	4,4'-диаминодифенилметан	фенол	4,70	5,44	3,96	–	50,15	79,39	40,01	–
<b>P-q</b>	4,4'-метиленбис(2-хлороанилин)	фенол	4,58	5,30	3,78	–	50,71	80,31	39,73	–
<b>P-44oda</b>	4,4'-оксидаанилин	фенол	4,56	5,30	–	–	50,98	80,26	–	–
<b>P-34oda</b>	3,4'-оксидаанилин	фенол	4,58	5,32	–	–	50,36/50,52	79,22/80,15	–	–
<b>P-mt</b>	<i>m</i> -толидин	фенол	4,66	5,39	–	2,04	50,41	77,48	–	20,44
<b>P-bapp</b>	2,2'-бис(4-аминофеноксифенил)пропан	фенол	4,59	5,31	–	1,66	51,07	81,10	–	18,65
<b>P-tper</b>	1,3-бис(4-аминофеноксифенил)бензол	фенол	4,61	5,33	–	–	50,97	80,22	–	31,34
<b>P-ot</b>	<i>o</i> -толидин	фенол	4,44	5,20	–	2,41	50,91	80,03	–	–
<b>P-33d<sup>(3)</sup></b>	3,3'-диаминодифенилметан	фенол	4.60	5.34	3.91	–	50.45	79.57	42.30	–
<b>P-34d<sup>(3)</sup></b>	3,4'-диаминодифенилметан	фенол	4.59/4.61	5.33/5.35	3.86	–	50.44/50.63	79.59/79.85	41.34	–
<b>P-44d<sup>(3)</sup></b>	4,4'-диаминодифенилметан	фенол	4.60	5.34	3.83	–	50.69	79.94	40.56	–
<b>P-44d</b>	4,4'-диаминодифенилметан	фенол	4.58	5.32	3.81	–	50.80	79.83	40.40	–
<b>oC-44d</b>	4,4'-диаминодифенилметан	<i>o</i> -крезол	4.64	5.42	3.90	–	50.68	79.85	40.49	–
<b>pC-44d</b>	4,4'-диаминодифенилметан	<i>p</i> -крезол	4.60	5.35	3.89	–	50.66	79.87	40.49	–
<b>24X-44d</b>	4,4'-диаминодифенилметан	2,4-диметилфенол	4.59	5.38	3.88	–	50.59	79.71	40.36	–

Бензоксазиновые мономеры в общем случае с трудом поддаются очистке от описанных выше побочных продуктов, поэтому гарантированное получение высокочистого, кристаллизующегося бензоксазина типа Б обеспечивает только трехстадийный процесс (схема (4.5), реакции 2.1, 2.2, 2.3) с выделением промежуточного продукта перекристаллизацией либо с использованием колоночной хроматографии на каждой стадии. Несмотря на вышеизложенное в данной работе на примере ряда бензоксазиновых мономеров P-d и P-q на основе фенола и 4,4'-диаминодифенилметана/3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана (куамина) [316, 485], а также модельных оС-44d, pC-44d и 24X-44d показано, что целевой продукт может быть успешно синтезирован как в среде толуола, так и в смеси толуола/изопропанола в соотношении 2:1. Постепенная (например, в две порции) загрузка параформа способствует уменьшению содержания побочных продуктов.

Таким образом, в настоящей работе предложена более простая и удобная одностадийная методика синтеза дибензоксазинов типа Б (на основе диаминов и монофенолов). Выходы бензоксазинов в двух методиках получения составляли до 90-95%. Примечательно, что без образования политриазинана в среде толуола с постепенным введением амина и параформальдегида с высоким выходом можно получить не только мономер P-q на основе малоактивного куамина (что ожидаемо), но и другие перечисленные в таблице 4.4 мономеры, в том числе P-d на основе 4,4'-диаминодифенилметана, для которого раньше это считалось практически невозможным.

## Глава 5. Термореактивные фосфазенсодержащие эпоксидные и бензоксазиновые полимеры

### 5.1 Реокинетика и особенности отверждения композиций «эпоксифосфазен»-«аминный отвердитель»

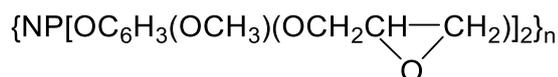
Разработанные в рамках настоящего исследования простые и технологические методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) на основе эвгенольных производных хлорциклофосфазенов (раздел 3.1) или полученных обработкой гидроксифеноксциклофосфазенов эпихлоргидрином по своим основным характеристикам не уступают промышленным олигомерам этого класса, но существенно превосходят их по огнестойкости и ударной прочности. В связи с несомненными перспективами использования ФЭО в качестве связующих полимерных композиционных материалов представлялось необходимым оценить их способность к отверждению с целью выявления оптимальных условий переработки существующими методами.

Исследовали приведенные ниже системы холодного отверждения [297, 640, 641] ЭД-20+ЭЦФ, содержащие в качестве отвердителя олигоамид марки Л-20 на основе олигомеризованных жирных кислот и полиэтиленполиамина ПЭПА (аминное число 175-220 мг НСl/г); во всех случаях брали 50 г отвердителя на 100 г ФЭО.

Система	I	II	III	IV	V
Содержание ЭЦФ в ФЭО, масс. %	0	5	10	20	0 (10 масс.% BN)

Система V, содержащая порошкообразный нитрид бора, использована как модельная, позволяющая оценить влияние на процесс отверждения инертного наполнителя.

Эпоксициклофосфазеновый модификатор (ЭЦФ) представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидилокси-2-метокси)циклофосфазенов общей формулы 5-I, где  $n = 3 - 8$ . Молекулярная 1000 – 3000 (MALDI-TOF), а содержание эпоксидных групп 15 – 16 масс. % (его синтез описан в разделе 3.1) [640, 642].



5-I

Компонентами систем горячего отвержения выступали эпоксидная смола (ДГЭБА) марки DER-331, отвердитель ДАДФС марки Aradur 9664-1 [312]. Модификатор – фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер на основе бисфенола А (ФЭО-А) представлял собой смесь эпоксидной и эпоксифосфазеновой фракции (ЭФФ) в соотношении 50:50 по массе, с содержанием эпоксидных

групп 17 – 19% и молекулярной массой фосфазенового компонента ЭФФ 1000 – 1800 г/моль. Синтез этого олигомера и его состав рассмотрены выше в разделе 3.3.2.

Таким образом, содержание фосфазена в системах холодного и горячего отверждения было сопоставимым. Во всех системах горячего отверждения использовали стехиометрическое количество отвердителя, рассчитанное в соответствии с общим содержанием эпоксидных групп в системе [312]. Исследовали композиции с различным содержанием ЭФФ:

Система	1	2	3	4	5
ЭФФ, масс. % от (ЭФ+DER-331)	0	10	20	30	50
ДГЭБА, масс. % от (ЭФ+DER-331)	100	90	80	70	50

### 5.1.1 Системы холодного отверждения

Системы холодного отверждения ЭД-20+ЭЦФ+Л-20 [297, 640, 641] до гелевой точки исследовали методом ротационной вискозиметрии [297, 641], позволяющим регистрировать изменение реологических свойств в достаточно широком диапазоне вязкостей. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурных отверждения от 40 до 60°C и различном содержании модификатора (рисунок 5.1).

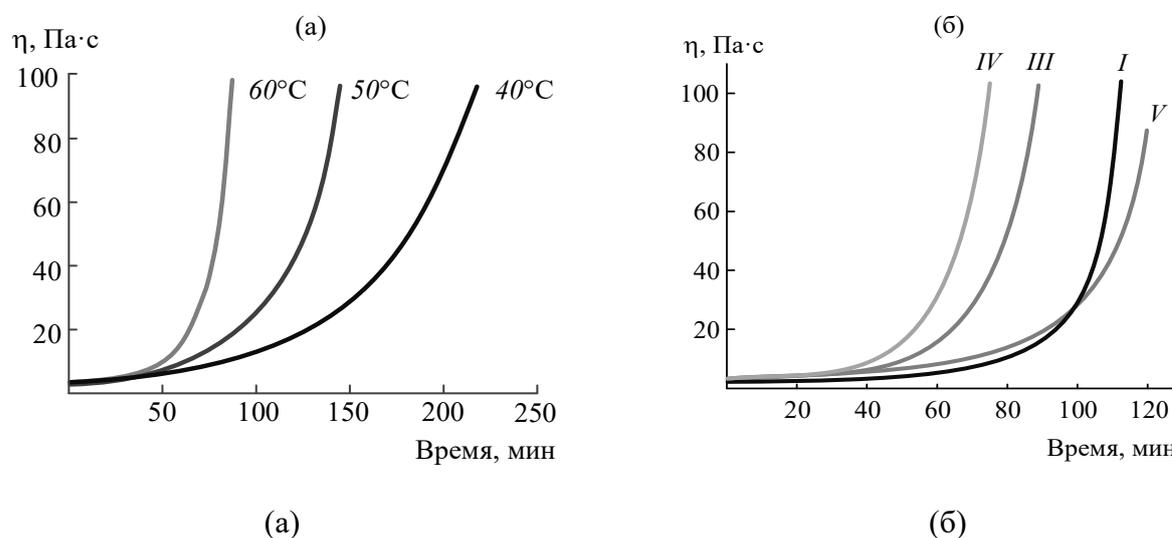


Рисунок 5.1 – Зависимость вязкости от времени: (А) – система III при указанных на кривых температурах отверждения; (Б) – при температуре 60°C для систем I – IV [297, 641]

Для всех изученных систем изменение вязкости  $\eta$  от времени отверждения  $t$  может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением (5.1):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t), \quad (5.1)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость, Па·с;  $k_\eta$  – константа нарастания вязкости, мин<sup>-1</sup>.

Из уравнения (5.1), представленного в полулогарифмических координатах (5.2):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot t, \quad (5.2)$$

графическим способом (рисунок 5.2) определены значения константы скорости нарастания вязкости (таблица 5.1).

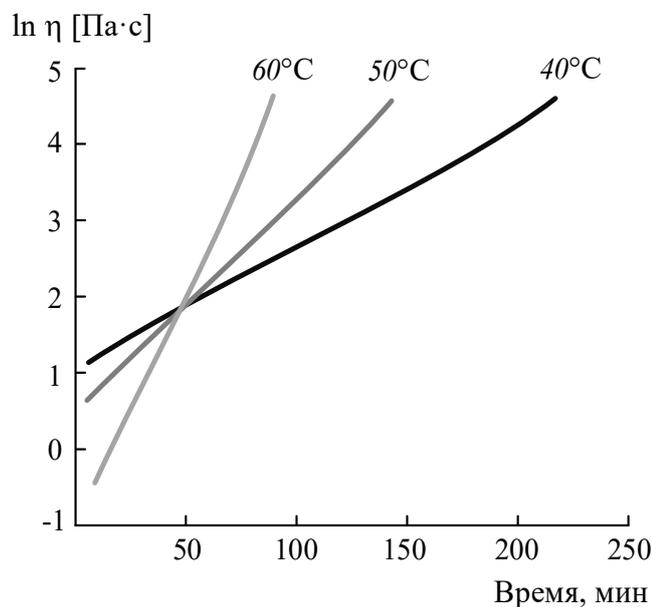


Рисунок 5.2 – Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (5.2) для системы III при указанных на графике температурах отверждения [297, 641]

Таблица 5.1 – Параметры процесса отверждения, полученные для различных систем в интервале температуры 40 – 60°C [297, 641]

Система	Параметры процесса отверждения при температурах									Энергия активации процесса гелеобразования $E_\eta$ , кДж/моль	
	40°C			50°C			60°C			по $k_\eta$	по $1/t_{гел}$
	$k_\eta$ , мин <sup>-1</sup>	$t_{гел}$ , мин	$b$	$k_\eta$ , мин <sup>-1</sup>	$t_{гел}$ , мин	$b$	$k_\eta$ , мин <sup>-1</sup>	$t_{гел}$ , мин	$b$		
I	0,01251	279	1,001	0,02723	187	0,5630	0,04892	187	0,8220	59,1	38,7
III	0,01586	272	1,099	0,02836	172	1,2614	0,05958	172	1,1396	57,2	44,7
IV	0,01697	200	0,979	0,02351	122	1,2210	0,07124	122	1,1870	62,0	39,2
V	0,01795	234	1,109	0,01981	165	1,1890	0,03274	165	1,0200	26,1	30,7

Как видно из таблицы 5.1 константа  $k_\eta$  растет с увеличением содержания модификатора, что свидетельствует о возрастании скорости гелеобразования.

Уравнение (5.1) действительно выполняется, по крайней мере до значений  $\eta \approx 3 \cdot 10^3$  Па·с (рисунок 5.2). Экспоненциальная форма зависимости удобна для проведения практических

расчетов, более того, можно условно характеризовать «технологическую» область переработки материала как область до достижения некоторого высокого уровня вязкости, например,  $10^3$  Па·с. Это довольно высокий уровень, близкий к технологическому пределу, когда материал еще можно рассматривать как жидкость, поэтому указанное значение вязкости практически отвечает приемлемому технологическому критерию гелеобразования [297, 641].

Однако из уравнения (5.1) невозможно определить истинное время гелеобразования, которое отвечает условию  $\eta \rightarrow \infty$ .

Наиболее обоснованный способ нахождения гель-точки состоит в определении максимально возможного значения вязкости системы и построении зависимости обратной вязкости  $1/\eta$  от времени на конечных этапах отверждения [601, 643, 644]. Эта зависимость на заключительной стадии эксперимента обычно хорошо аппроксимируется прямой, пересечение которой с осью абсцисс определяет время достижения бесконечной вязкости  $t_{гел}$ , т. е. гель-точки (рисунок 5.3).

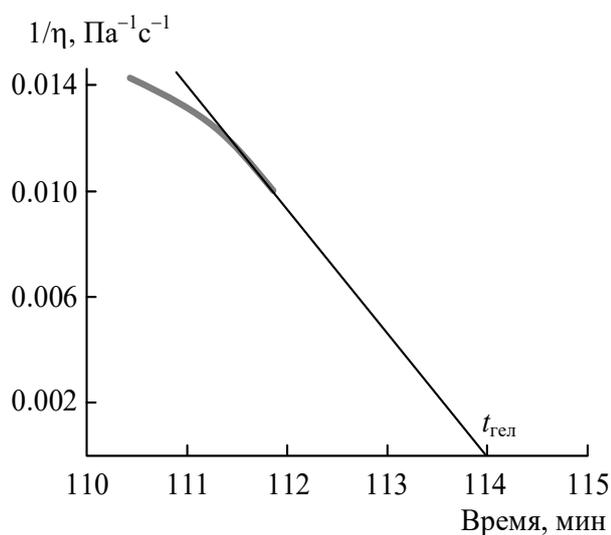


Рисунок 5.3 – Зависимость обратной вязкости от времени для системы III на конечных этапах отверждения при температуре 60°C и определение гель-точки экстраполяцией линейризованного участка на ось абсцисс [297, 641]

Время гелеобразования  $t_{гел}$  и кинетическая константа нарастания вязкости  $k_\eta$  в уравнении (5.2) связаны простой зависимостью (5.3) [645]:

$$(t_{гел})^{-1} \sim k_\eta \quad (5.3)$$

Очевидно, что при выполнении этой зависимости все точки должны оказаться на одной прямой (рисунок 5.4).

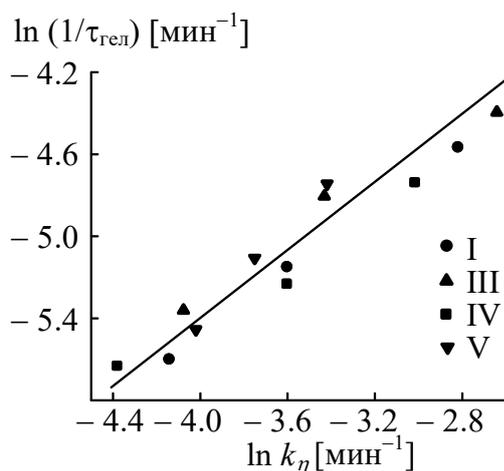


Рисунок 5.4 – Зависимость обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости в интервале температур 40 – 60°C [297, 641]

Температурная зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения, характеризуемая значением константы  $k_\eta$  в уравнении (5.1), может быть представлена аррениусовским уравнением (5.4):

$$k_\eta = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (5.4)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_\eta$  – эффективная энергия активации процесса отверждения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Это позволило оценить эффективную энергию активации процесса отверждения  $E_\eta$  (таблица 5.1). Так как  $k_\eta$  и  $t_{гел}$  зависят от температуры, то соотношение (5.3) может выполняться только при близости энергий активации процесса, вычисленных по  $k_\eta$  и  $t_{гел}$ . Как видно из таблицы 5.1, абсолютное расхождение значений энергий активации, вычисленных по  $k_\eta$  и  $t_{гел}$ , составляет 10 – 15 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с литературными данными по разбросу величин указанного параметра, определенного различными методами для одной системы [297, 641].

Известно [600], что процесс отверждения вблизи геле-точки может быть описан перколяционным (скейлинговым) уравнением (5.5):

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t_{гел})^{-b}, \quad (5.5)$$

где  $t_{гел}$  – время гелеобразования, мин;  $\eta_0$  – начальная вязкость, Па·с;  $\eta$  и  $t$  – текущие значения вязкости и времени, соответственно;  $b$  – коэффициент, теоретическое значение которого равно 0,7.

Оказалось, что зависимости  $\eta(t)$  вблизи области гелеобразования действительно достаточно хорошо линеаризуются в координатах уравнения (5.5) при температурах отверждения 40 – 60°C. Как видно из таблицы 5.1, значения «скейлинговых» коэффициентов  $b$

не равны теоретическому значению 0,7, а изменяются в довольно широком диапазоне в зависимости от количества ЭЦФ и температуры подобно тому, как это известно для различных отверждаемых систем [645–647]. Непостоянство коэффициента  $b$  в данном случае может быть обусловлено появлением микроглобуллярности при отверждении исследуемых композиций.

Повышение вязкости при отверждении эпоксидных смол определяется в числе прочего изменением молекулярной массы и строения молекул отверждаемого олигомера [648]. Части зависимости вязкости от времени в двойных логарифмических координатах можно разбить на два-три линейных участка, каждый из которых подчиняется закону А.Я. Малкина – С.Г. Куличихина (5.6) [649]:

$$\eta = (f \cdot k \cdot t)^n, \quad (5.6)$$

где  $f$  – функциональность олигомера,  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  – время, мин;  $n$  – константа.

В данном случае зависимости  $\eta(t)$  не аппроксимировались прямыми, поэтому в развитие идей, изложенных в работе [650], вместо уравнения (5.6) было использована его модифицированная форма (5.7):

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot k \cdot t, \quad (5.7)$$

Ранее было показано [651], что поведение эпоксидных олигомеров с ростом молекулярной массы, т. е. в процессе отверждения, может быть представлено зависимостью:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_c \\ bM^\beta & \text{при } M \geq M_c \\ cM^\gamma & \text{для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (5.8)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда ( $\alpha \approx 1$ ;  $\beta \approx 3,4 - 3,5$ ;  $\gamma \approx 4,5$ );  $M_c$  – критическая молекулярная масса, при которой изменяется характер течения систем.

Возможную корреляцию между уравнениями (5.7) и (5.8) проверяли [297, 641] построением зависимостей в координатах  $\eta^{1/n}(t)$ . Как видно из рисунка 5.5, зависимости удовлетворительно аппроксимируются прямыми на соответствующих участках значений  $n$ . Более того, каждой точке, в которой наблюдается отклонение от линейной зависимости, соответствует определенное время, характеризующее то или иное структурное превращение в системе до гелевой точки. Можно отметить также, что с увеличением содержания фосфазенового модификатора, т.е. с увеличением функциональности системы, первая стадия роста линейных цепей практически исчезает, после чего система очень быстро переходит в стадию образования сетки зацеплений ввиду достижения молекулами олигомера критической длины. Если сравнить длину линейных отрезков с  $n = 1$  на рис 5.5 (а) и (б), то можно отметить, что с увеличением доли модификатора продолжительность стадий линейного роста и разветвления цепей сокращаются.

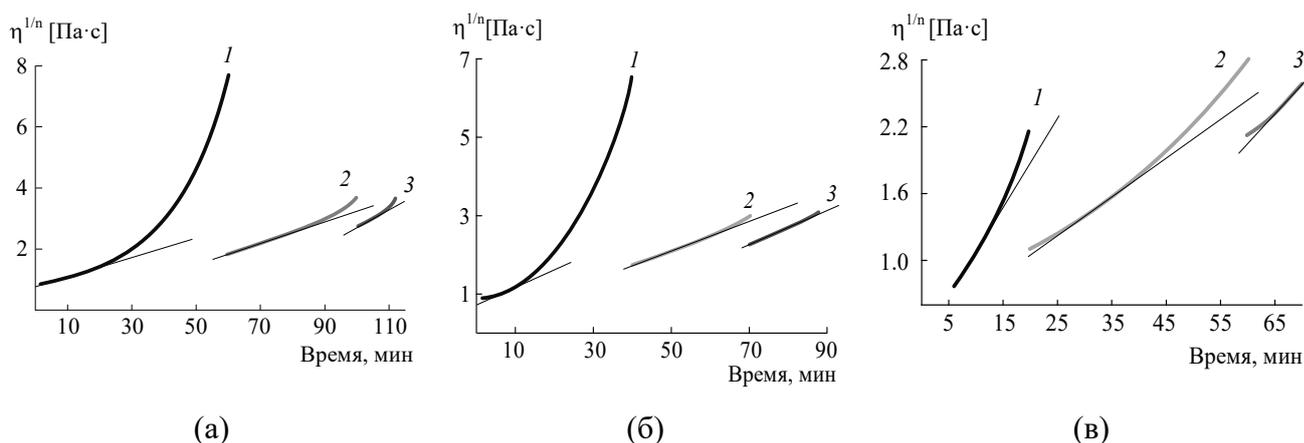


Рисунок 5.5 – Зависимость вязкости от времени отверждения при температуре 60°C для систем I(а), III(б) и IV(в) в координатах модифицированного уравнения (5.7). Прямолинейные участки соответствуют значениям  $n$  1,0 (1), 3,4 (2) и 4,5 (3) [297, 641]

Это позволяет предположить, что модификатор ЭФ-Э может менять механизм образования сетки на микрогелевый и, как следствие, меняется динамика нарастания вязкости. Строение модификатора, представляющего собой смесь циклических гомологов *олиго*-(4-глицидил-2-метоксифенокс)циклофосфазена отвечает необходимому условию микрогелеобразования – циклизации [652].

Таким образом, несмотря на сделанный в работе [651] вывод о появлении на третьей стадии длинноцепочечных молекул «полимера», в процессе отверждения исследованных систем II – IV видимо преобладает сшивание молекул в локальные трехмерные структуры типа микрогеля, распределенного в объеме реакционной смеси. Поскольку микрогель выступает в некоем роде как дисперсная фаза, а оставшаяся низкомолекулярная фракция олигомера – как дисперсионная среда, то система все еще сохраняет текучесть вплоть до гелеобразования [297, 641].

Исследование процесса отверждения композиций I – V во всем диапазоне конверсий (в том числе после геле-точки) осуществляли при 40, 50 и 60°C на основании калориметрических измерений [297, 640]. За полную теплоту реакции  $Q_{max}$  принимали величину, полученную при динамическом режиме отверждения со скоростью нагревания 3 град/мин. Степень превращения (конверсию)  $\beta$  определяли по формуле (5.9):

$$\beta = \frac{Q_t}{Q_{max}}, \quad (5.9)$$

Как видно из рисунка 5.6, введение 5 масс. % эпокси фосфазена приводит к существенному увеличению конверсии (система II), но при дальнейшем увеличении содержания ЭЦФ (10 и 20

масс. %) конверсия понижается, ее значения для систем III и IV близки, хотя и остается выше, чем у немодифицированной композиции. Уменьшение конверсии при 60°C в ряде II – III, IV – I обусловлены, видимо, возрастанием вязкости систем III и IV с большим содержанием модификатора. На примере системы III показано влияние температуры на конверсию, которая за три часа более, чем в три раза выше при 60°C по сравнению с достигаемой при 40°C (рисунок 5.7а).

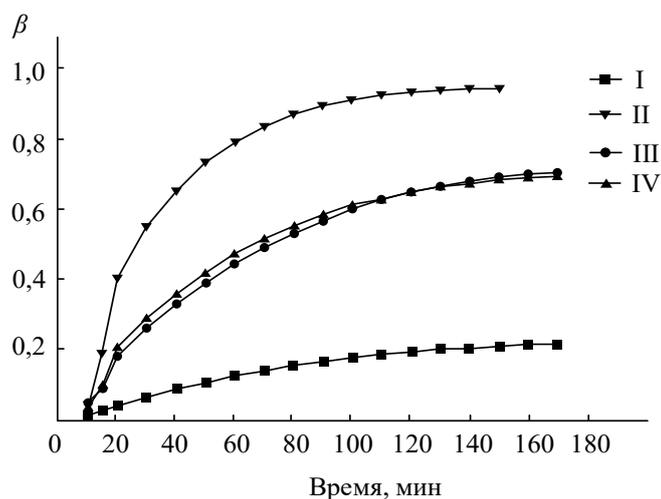


Рисунок 5.6 – Зависимость конверсии  $\beta$  от времени отверждения при температуре +60°C для систем I – IV (данные ДСК) [297, 640]

Установлено [297, 640], что изменение степени превращения, фиксируемое с помощью метода ДСК, на начальных участках описывается кинетическим уравнением второго порядка (рисунок 5.7 б). Штриховыми линиями на этом рисунке показаны границы применимости указанного уравнения. Очевидно, что во всех случаях при достижении определенной степени конверсии реакция меняет свой характер в связи с переходом из кинетической области в диффузионную.

Математическое описание подобных реакций должно учитывать возможность неполной конверсии при относительно низких температурах отверждения. По этой причине для описания макрокинетики процесса с автоторможением А.Я. Малкиным было предложено следующее уравнение (5.10) [589]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta) \cdot (1 - \xi\beta), \quad (5.10)$$

где  $\xi$  – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения реакции на конечных стадиях превращения. Очевидно, что при  $\xi = 1$  выражение (5.10) превращается в кинетическое уравнение второго порядка.

Уравнение (5.10) предполагает, что при конкретных условиях проведения процесса реакция завершается при неполной конверсии, т. е. при  $\beta < 1$ . Скорость реакции становится равной

нулю при достижении предельной конверсии  $\beta_\infty$  и выполнении условия согласно уравнению (5.11):

$$d\beta/dt = 0, \quad (5.11)$$

тогда  $k(1 - \beta)(1 - \xi\beta) = 0$ .

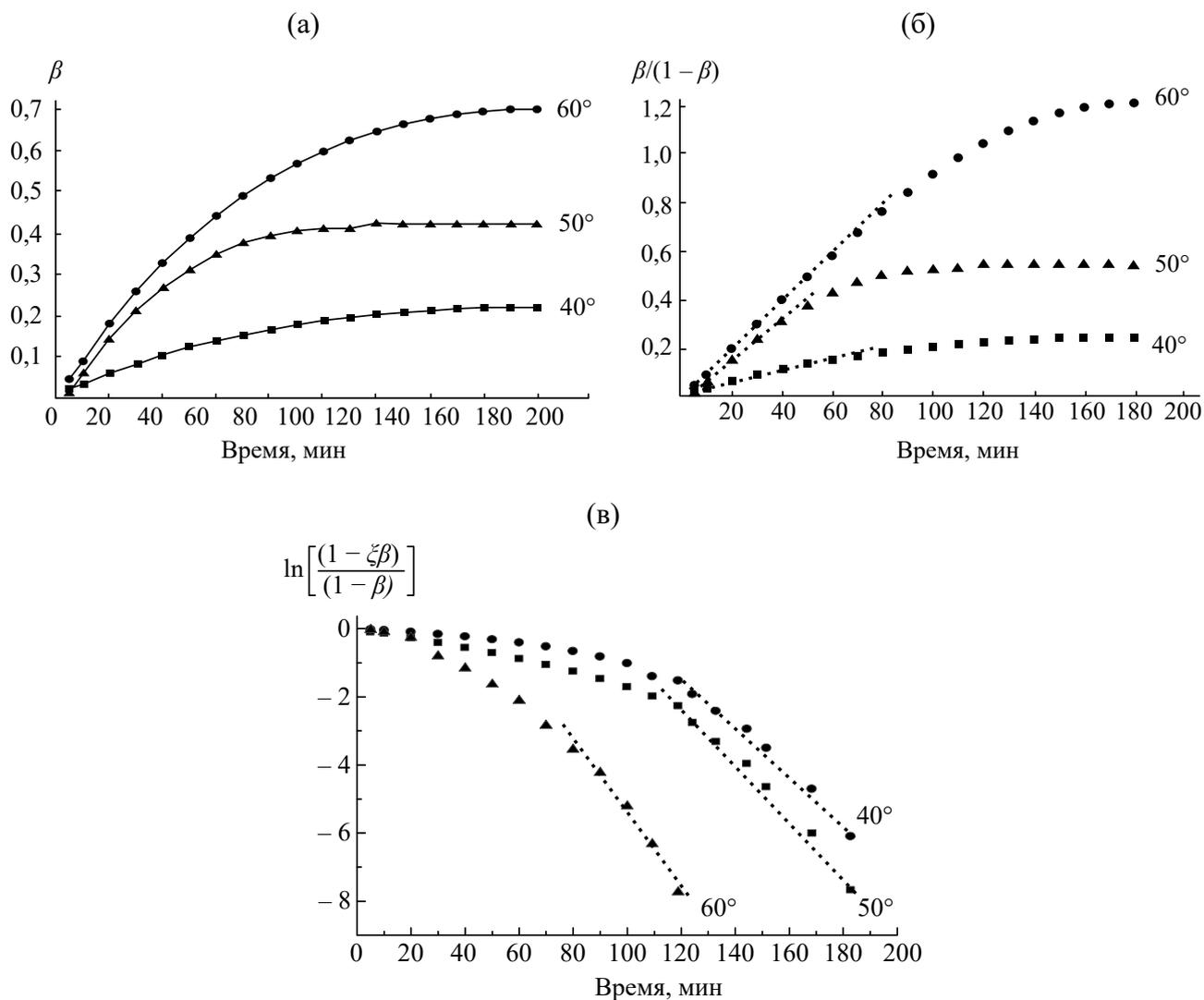


Рисунок 5.7 – Изменение конверсии  $\beta$  в процессе отверждения системы III при различных температурах (а), а также ее графическое представление в координатах кинетического уравнения второго порядка (б) и уравнения с автоторможением (в) [297, 640]

Иными словами, при  $\beta < 1$ , значение  $(1 - \beta) > 0$ , а  $(1 - \xi\beta) = 0$ . В таком случае согласно уравнению (5.12):

$$\beta_\infty = \frac{1}{\xi} \quad (5.12)$$

Следовательно, величину  $\xi$  можно рассчитать следующим образом (5.13):

$$\xi = \frac{1}{\beta_{\infty}} \quad (5.13)$$

Здесь  $\beta_{\infty}$  - предельная конверсия, достигаемая при данной температуре отверждения [589]. С использованием этого выражения, можно определить значения констант скорости процесса отверждения с автоторможением для каждой конкретной температуры (таблица 5.2). Из данной таблицы следует, что при температуре отверждения 40°C с увеличением содержания ЭЦФ скорость реакции меняется мало, тогда как методом ротационной вискозиметрии показано, что введение такого же количества ЭЦФ способствует явному ускорению нарастания вязкости до наступления гель-точки [297, 640].

Таблица 5.2 – Значения константы скорости реакции  $k$  и параметра  $\xi$  для исследуемых систем при разной температуре [297, 640]

Система	$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$			$\xi$		
	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
I	1,28	1,79	6,28	5,11	4,60	2,15
III	1,97	4,65	6,57	4,48	2,37	1,42
IV	3,62	7,30	12,22	2,71	1,43	1,32

Подобное противоречие обусловлено, вероятно, увеличением плотности сетки в процессе отверждения в присутствии модификатора, поскольку это явление практически не оказывает влияния на калориметрические данные, но вносит очень большой вклад в результаты вискозиметрических измерений, увеличивая скорость нарастания вязкости [653].

Интеграл уравнения (5.10) имеет вид (5.14):

$$\beta = \frac{\exp[(1 - \xi)kt] - 1}{\exp[(1 - \xi)kt] - \xi} \quad (5.14)$$

или в более удобной для анализа форме (5.15):

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt \quad (5.15)$$

Графическое построение зависимостей  $\beta(t)$  в координатах  $[\ln(1 - \xi\beta)/(1 - \beta)] - t$  подтверждает применимость уравнения (5.14) для исследуемых систем (рисунок 5.7 в). Очевидно, что процесс торможения начинается не сразу после достижения

системой гель-точки. Вероятно, торможение связано со стеклованием системы при достижении ею более глубокой степени конверсии [297, 640].

На рисунке 5.8 представлена зависимость  $\beta/(1 - \beta) - t$  или  $[\ln(1 - \xi\beta)/(1 - \beta)] - t$  при температуре отверждения  $+40^\circ\text{C}$  для трех разных систем. Как видно, введение эпоксиэфосфазена смещает момент начала автоторможения в область меньших конверсий, нежели наблюдается у немодифицированных систем. Это согласуется с большим значением энергии активации  $E_\xi$  для модифицированной системы. Величины  $E_\xi$  характерны для энергии активации диффузионных процессов, а не для химических реакций. Композиции с эпоксиэфосфазеном имеют более высокие степени сшивания, а, значит, меньшую подвижность.

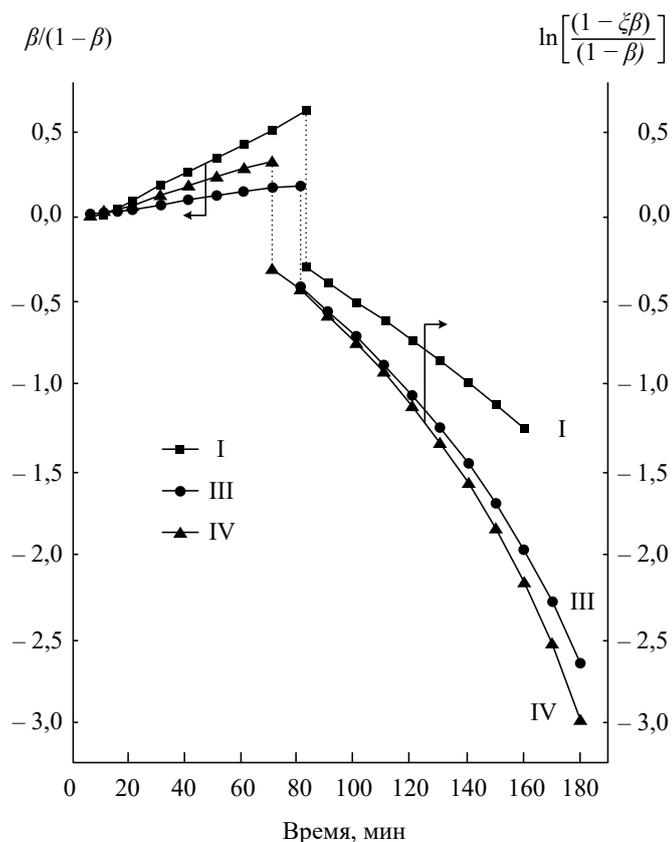


Рисунок 5.8 – Анаморфоза отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка (левая ось) и уравнения с автоторможением (правая ось) при температуре  $+40^\circ\text{C}$  для систем I, III и IV [297, 640]

Энергия активации процесса торможения реакции  $E_\xi$ , рассчитанная по уравнению (5.16)

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} \exp\left(-\frac{E_\xi}{RT}\right) \quad (5.16)$$

находится в пределах 3–8 кДж/моль, тогда как энергия активации, рассчитанная по уравнению второго порядка для первого этапа реакции отверждения, составляет 53–86 кДж/моль (рисунок 5.9) [297, 640]. «Калориметрическая» энергия активации процесса отверждения ( $E_k$ ) для

различных систем, вычисленная с помощью двух кинетических моделей, описывающих разные стадии процесса, а также энергия активации  $E_\xi$ , найденная по изоконверсионному методу [654], позволяют оценить истинную энергию активации в процессе отверждения, которая зависит не только от температуры при неизотермическом режиме, но и от конверсии. В основе различных вариантов изоконверсионного метода [655] лежит общий принцип, заключающийся в том, что скорость реакции при каком-либо фиксированном значении степени конверсии является функцией только температуры, и описывается уравнением :

$$\beta \cdot \left[ \frac{d \ln(d\beta/dt)}{dT^{-1}} \right] = - \frac{E_\beta}{R} \quad (5.17)$$

в котором индекс  $\beta$  указывает на то, что данные значения энергии активации получены при постоянном значении степени конверсии.

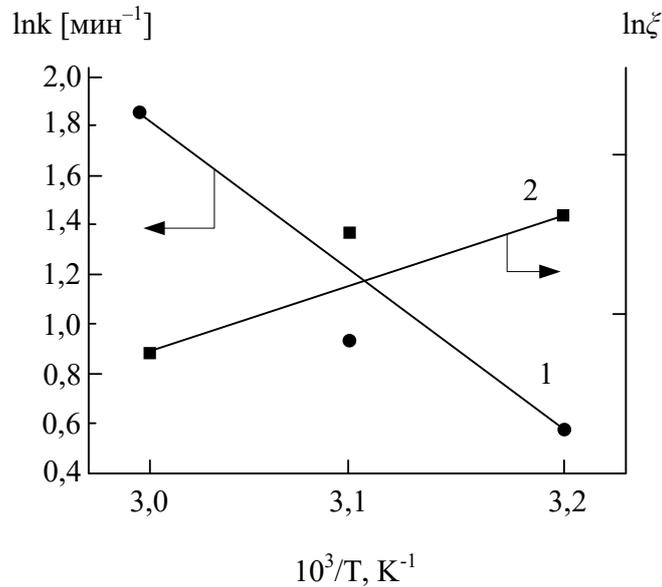


Рисунок 5.9 – Температурная зависимость константы скорости реакции  $k(1)$  и константы автоторможения  $\xi(2)$  для системы I [297, 640]

Ниже приведены значения энергии активации процесса отверждения, определенные калориметрическим методом по константе уравнения второго порядка  $E_k$  и по константе автоторможения  $E_\xi$ :

Система	I	III	IV
$E_k$ , лДж/моль	65,0	44,5	54,0
$E_\xi$ , кДж/моль	4,4	3,3	3,7

Величина  $E_\xi$  сопоставима с энергией активации диффузионных процессов, что подтверждает предположение о приближении или начале перехода системы в стеклообразное состояние.

Энергия активации, определенная по кинетическому уравнению второго порядка, сопоставима со значениями энергии активации, рассчитанными по методу ротационной вискозиметрии, что свидетельствует о применимости обоих методов к описанию реакции отверждения [297, 640].

Изменение вязкости в процессе отверждения определяется степенью превращения и температурой. Однако оценка молекулярной массы в процессе отверждения является очень сложной задачей. В связи с этим в литературе обычно пытаются связать вязкость со степенью превращения, определяемой различными методами [656].

Поскольку момент срыва потока при вискозиметрических испытаниях приблизительно соответствует геле-точке, то следует ожидать, что зависимость  $\eta(\beta)$  для одной и той же системы при различных температурах должна ложиться на одну кривую, однако этого не наблюдается (рисунок 5.10). Как следует из этого рисунка, значения степеней превращения, при которых резко возрастает вязкость, увеличиваются с повышением температуры отверждения. При температуре 60°C значения вязкости, регистрируемые прибором перед гелеобразованием, оказываются достаточно низкими. Однако из-за высокой скорости отверждения при данной температуре, вязкость возрастает настолько быстро, что ее следующее значение стремится к бесконечности и не регистрируется вискозиметром [297, 640].

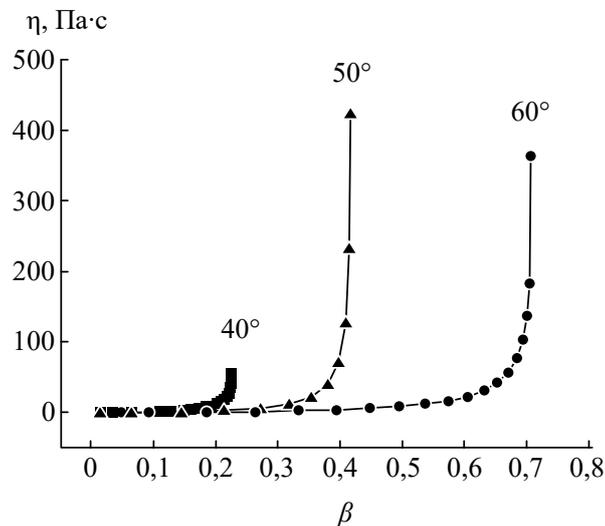


Рисунок 5.10 – Зависимость вязкости от степени превращения для системы III при разных температурах [297, 640]

В литературе аналогичные данные объясняют образованием в процессе отверждения сетки с лабильными физическими связями [645, 657]. При этом критическая конверсия, соответствующая резкому повышению вязкости, оказывается меньше, чем точка геля, в образовании которой принимают участие только ковалентные химические связи. Величина критической конверсии  $\beta_{\infty}$  зависит от температуры отверждения, так как с повышением

температуры влияние физической сетки падает. В работе [658] наличие физической сетки подтверждено инструментально методами низкочастотной реологической и диэлектрической спектроскопии.

Процесс отверждения после геле-точки можно также эффективно исследовать методом динамического механического анализа [297, 640]. В соответствии со статистической теорией высокоэластичности между модулем упругости и частотой поперечных связей в сетчатом полимере имеется прямая пропорциональность, т.е. величина модуля упругости характеризует глубину протекания реакции отверждения. Однако эта зависимость наблюдается только в высокоэластичном состоянии при достаточной удаленности от точки стеклования. На рисунке 5.11 видно, что введение эпоксициклофосфазена увеличивает время достижения точки стеклования, хотя константа скорости отверждения при этом растет (таблица 5.2).

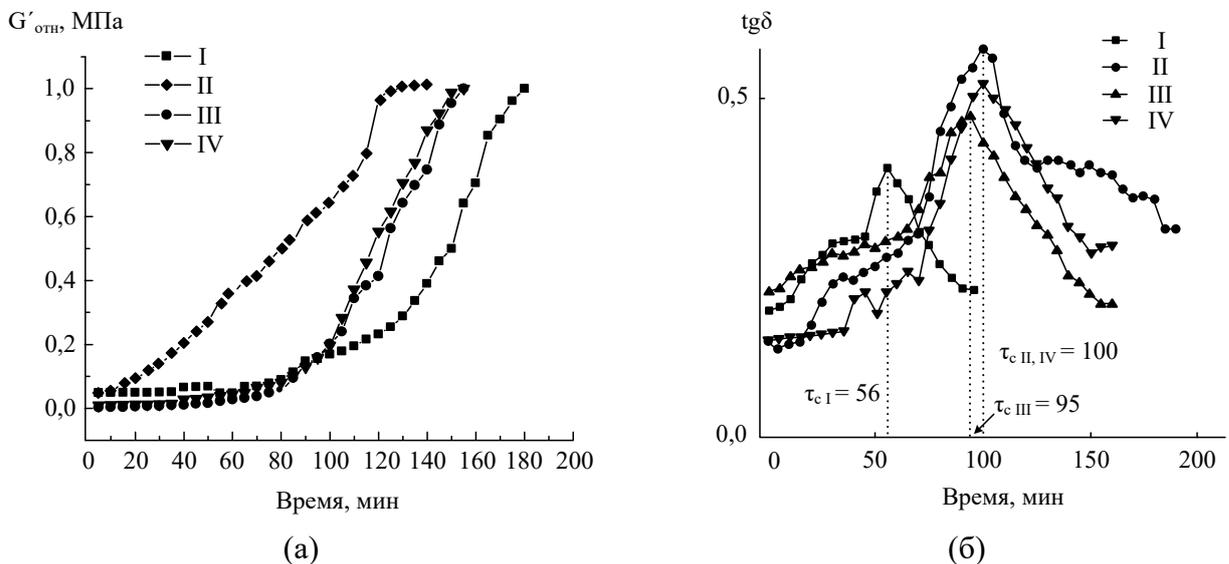


Рисунок 5.11 – Зависимость относительного динамического модуля упругости  $G'_{отн}$  (а) и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  (б) от времени отверждения для систем I – IV при 60°C [297, 640]

Таким образом, показано, что феноменологическая кинетика отверждения исследованных систем характеризуется наличием двух стадий процесса, описываемых реакцией второго порядка, а с достижением системой изотермического стеклования – второго порядка с автоторможением. Показано, что при «холодном» (40 – 60°C) отверждении на время гелеобразования может влиять лабильная сетка физических связей, а полимер в этот момент находится в особом квазивысокоэластическом состоянии [297, 640]. Энергия активации процесса отверждения в общем случае зависит от степени превращения и может быть адекватно описана изоконверсионным методом без использования аппроксимации классическими кинетическими моделями.

Сопоставление результатов вискозиметрических и калориметрических данных позволяет сделать следующие заключения как о закономерностях течения и отверждения ФЭО, так и возможных методах их переработки.

Наличие в составе ФЭО многофункциональной фосфазеновой фракции существенно изменяет механизм процесса отверждения с общепринятого трехступенчатого (рост линейных молекул – образование сетки физических зацеплений – формирование пространственной сетки) на микрогелевый - с образованием на первой стадии частиц микрогеля, с локализованными в них фосфазеновыми циклами - рост этих частиц - последующее их смыкание в пространственную сетку - потеря системой текучести [297, 640].

В дальнейшем может происходить затрудненное диффузионными ограничениями взаимодействие остаточных функциональных групп в межузловых фрагментах цепей, уменьшающее подвижность кинетических элементов и повышающее температуру стеклования отвержденных ФЭО.

Значительный температурный интервал между началом течения и началом гелеобразования ( $\Delta T = 40 - 50^\circ\text{C}$ ) свидетельствует о возможности переработки ФЭО методами трансферного и реакционного формования, например, методом мокрой намотки [297, 640].

### 5.1.2 Системы горячего отверждения

Введение в систему эпоксидных олигомеров ЭЦФ и ФЭО-А способствовало примерно одинаковому повышению прочностных характеристик, однако, при использовании эпоксифосфазена ФЭО-А оптимум наблюдается при более низких концентрациях модификатора [297]. В этой связи, а также с учетом существенно более технологичной методики его синтеза, именно ФЭО-А был выбран в качестве объекта исследования при определении реокинетических свойств композиций горячего отверждения.

Процесс горячего отверждения систем ФЭО-А + ДАДФС [312, 659, 660] до точки гелеобразования исследовали методом ротационной вискозиметрии [312, 660]. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 160, 170 и 180 °С для композиций 1 – 4 (рисунок 5.12а). Показано, что с увеличением содержания модификатора в системе константа нарастания вязкости  $k_\eta$ , рассчитанная через экспоненциальное уравнение (таблица 5.3), увеличивается, то есть процесс ускоряется, что приводит к уменьшению времени гелеобразования  $\tau_{gel}$  (таблица 5.4). Рассчитанная энергия активации процесса увеличивается от 59,8 кДж/моль до 68,6 кДж/моль для 20% содержания ЭФФ [312].

Таблица 5.3 – Значения констант нарастания вязкости  $k_\eta$  в системах горячего отверждения [312, 660]

Система	$k_\eta$ , мин <sup>-1</sup> при температурах		
	160 °С	170 °С	180 °С
1	0,17	0,24	0,36
2	0,19	0,27	0,39
3	0,20	0,31	0,46
4	0,21	0,31	0,47

Как и у систем холодного отверждения, нарастание вязкости подчиняется степенному закону по уравнению Малкина-Куличихина, а на построенной в координатах его модифицированной формы  $\eta^{1/n}(t)$  (рисунок 5.12) зависимости, также можно выделить три участка, соответствующих стадиям отверждения: линейный рост цепей, появление физической сетки и трехмерный рост цепей. С увеличением содержания модификатора продолжительность всех стадий процесса сокращается (таблица 5.4), особенно это хорошо видно на первой части кривой, определяющей нарастание молекулярной массы линейных участков цепей. Благодаря 4–6-функциональным молекулам ЭФФ сетка химических связей возникает почти в 1,6 раза быстрее для состава 4 по сравнению с составом 1. Продолжительность второй и третьей стадий также становится короче с введением модификатора, но эти изменения не столь выражены [312, 660].

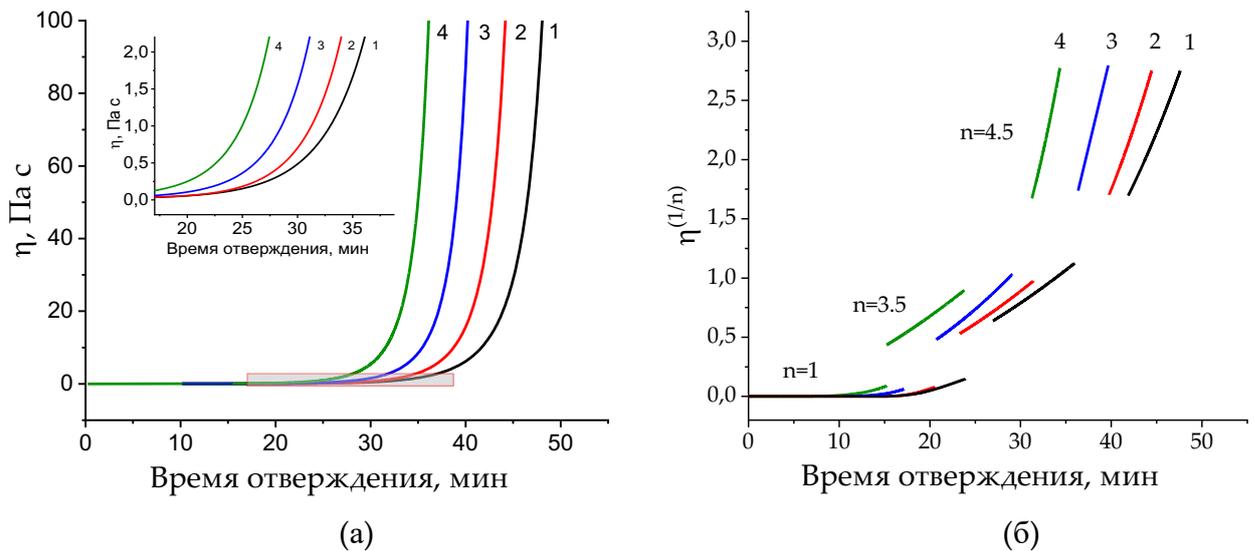


Рисунок 5.12 – Зависимость вязкости (а) и вязкости в координатах уравнения Малкина-Куличихина (б) от времени при температуре отверждения 170 °С для композиции 1 – 4 [312, 660]

Ускорение роста вязкости при отверждении, с другой стороны, определяется высокой функциональностью модификатора, которая приводит к образованию более жесткой сетки, что подтверждается уменьшением молекулярной массы участка цепи между сшивками, рассчитанной через модуль высокоэластичности. Следует отметить, что увеличение скорости нарастания вязкости, предположительно, связано в первую очередь с более высокой функциональностью модифицированных систем, а не со скоростью реакций отверждения (присоединение эпоксида к амину) [312].

Таблица 5.4 – Характеристическое время процесса структурирования по Малкину-Куличихину и время гелеобразования при 160, 170 и 180°C для композиций 1 – 4 [312, 660]

Система	160°C				170°C				180°C			
	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$
1	28	50	47	70	24	36	33	49	18	27	21	36
2	27	43	43	63	20	31	30	45	14	20	19	30
3	26	45	42	62	20	30	28	41	13	19	18	28
4	22	35	36	55	15	23	23	35	12	18	16	25

Методом осцилляционной реометрии изучены динамические свойства композиции 2 в максимально допустимом прибором диапазоне нагрузок при 160, 180 и 200°C (рисунок 5.13). Для системы 2 обнаружен пик на зависимости модуля потерь ( $G''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), что связано с началом стеклования системы [312].

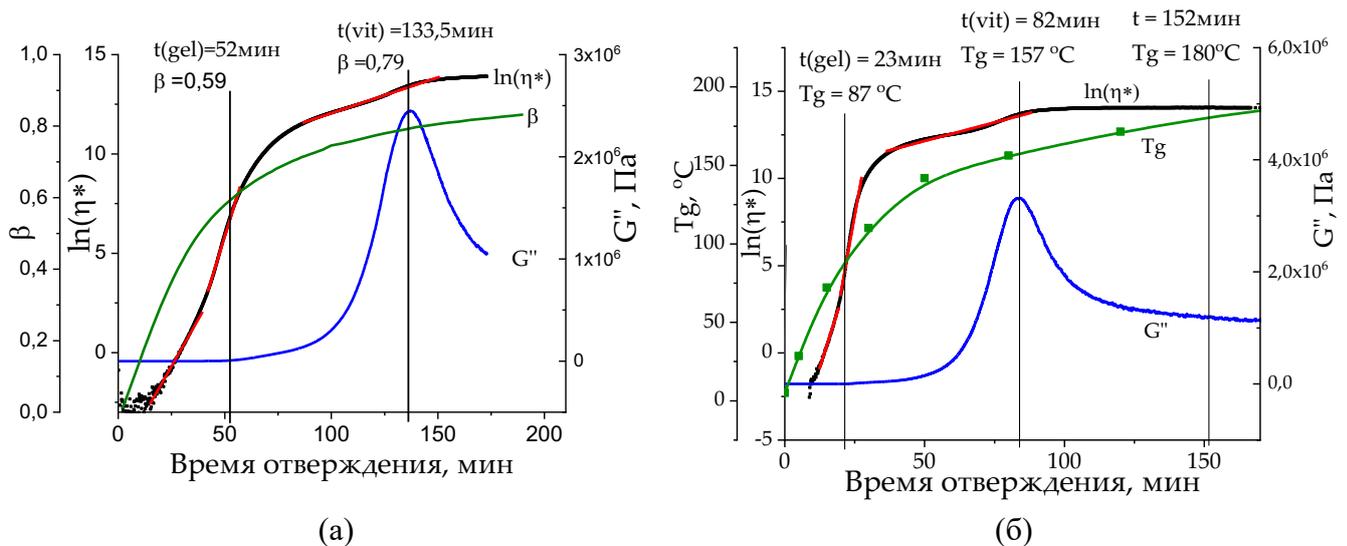


Рисунок 5.13 – Типичный вид зависимости логарифма комплексной вязкости  $\ln(\eta)$ , модуля потерь ( $G''$ ) и степени превращения по ДСК ( $\beta$ ) от времени на примере системы 2 при 160°C (а) и 180°C (б) [312]

Особенности процесса отверждения во всем диапазоне конверсий оценивали calorиметрически [312, 659]. Повышение температуры отверждения приводит, с одной стороны, к увеличению тепловыделения за счет более полного отверждения (таблица 5.5). При этом наличие эпоксиэффазена приводит к снижению энтальпии по сравнению с немодифицированной системой. Значения энтальпии отверждения составов 2 и 3 при 220°C довольно низкие – 371 и 300 Дж/г соответственно и 356 Дж/г для состава 1 при 200°C. Возможной причиной является неполное отверждение из-за раннего стеклования, приводящего к диффузионным и стерическим ограничениям.

Таблица 5.5 – Энтальпия горячего отверждения композиций 1–3 [312, 659]

Композиции	Q <sub>T</sub> , Дж/г при температурах					
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C	220 °C
1	365	374	392	402	356	-
2	-	358	381	393	411	371
3	-	288	324	345	362	300

Данная аппроксимация оказалась более точной ( $R^2 > 0,96$ ) в сравнении с автокаталитической формой модели 1-го порядка ( $R^2 < 0,96$ ), которая также типична для отверждения эпоксиаминных систем. В таблице 5.6 представлены кинетические параметры моделирования: константы скорости ( $k_{2ord}$ ) и энергия активации ( $E_{2ord}$ ).

Таблица 5.6 – Значения констант скорости реакции по уравнению 2-го порядка ( $k_{2ord}$ ) и энергии активации ( $E_{2ord}$ ) для композиций 1 – 3 [312, 659]

Система	$k_{2ord}$ , мин <sup>-1</sup> при температурах					$E_{2ord}$ , кДж/моль
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C	
1	0.0262	0.0443	0.0864	0.1725	0.4898	100.2
2	-	0.0277	0.0531	0.0813	0.3963	112.0
3	-	0.0428	0.0765	0.1368	0.4685	102.6

Верификация предложенной модели отверждения кинетическим уравнением 2-го порядка на примере систем 1 и 2 удовлетворительна (рисунок 5.14).

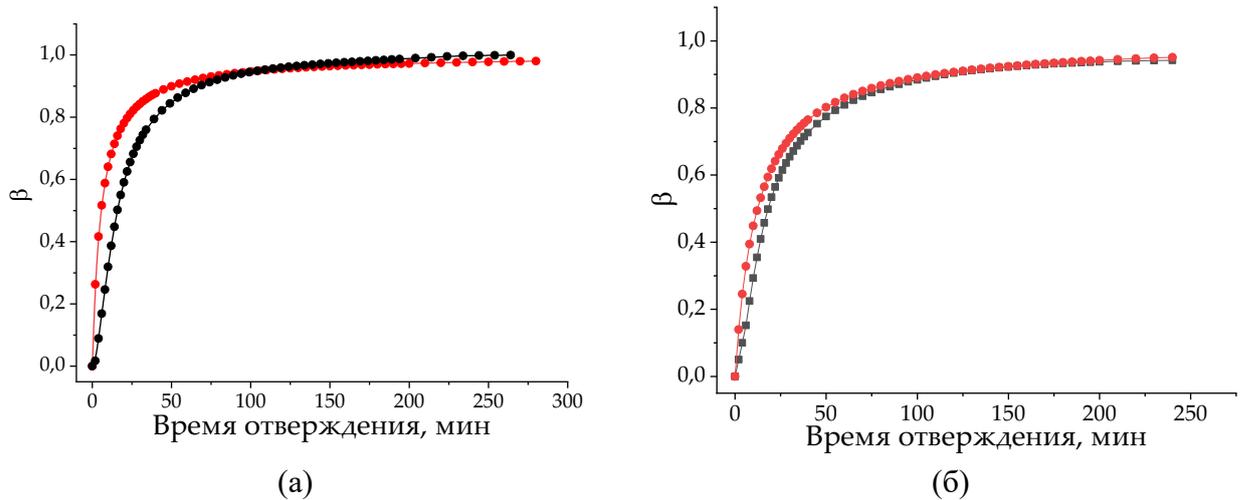


Рисунок 5.14 – Зависимость конверсии от времени отверждения систем 1 (а) и 2 (б) при 180°C, черная линия – экспериментальные данные, красная линия – модель 2 порядка [312, 659]

Представление зависимостей  $\beta$  —  $t$  в более чувствительных координатах  $d\beta/dt$  —  $t$  (рисунок 5.15а) позволило выделить 3 зоны и установить критические точки перехода [312]. Критические конверсии составили 0,2 (зона 1 - зона 2) и 0,7 (зона 2 - зона 3). Для зоны 1 оказалось невозможным определить единую зависимость скорости реакции от степени превращения для трех композиций. Зона 2 характеризуется резким снижением скорости реакции по мере уменьшения концентраций исходных компонентов и увеличения вязкости систем. Обнаружено, что конец зоны 2 коррелирует с точкой гелеобразования, что было установлено по соответствию степеней превращения ( $0,7 \pm 0,03$ ) времени гелеобразования и перехода зоны 2 в 3. Зона 3 характеризуется низкой скоростью реакции ввиду диффузионных ограничений и стеклования.

Моделирование для зоны 2 проводили по кинетическому уравнению n-порядка (5.18):

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (1 - \beta)^n \quad (5.18)$$

А для зоны 3 с учетом неполного отверждения в соответствии с уравнением (5.19):

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (\beta_T - \beta)^n, \quad (5.19)$$

где  $\beta_T$  - максимально достижимая степень превращения при данной температуре.

Определение порядка и константы скорости заключалось в построении зависимостей  $\ln(d\beta/dt) - \ln(1 - \beta)$  и  $\ln(d\beta/dt) - \ln(\beta_T - \beta)$  (рисунок 5.15б) уравнений (3) и (4) в логарифмической форме. Результаты расчетов представлены в таблице 5.7 [312, 659].

Таблица 5.7 – Значения порядка ( $n$ ), константы скорости ( $k_{n\text{-ord}}$ ) и энергии активации ( $E_{n\text{-ord}}$ ) зоны 2 для составов 1–3 [312, 659]

Система	$k_{n\text{-ord}}, \text{мин}^{-1}$					$E_{n\text{-ord}}, \text{кДж/моль}$	n-порядок	Темп. зависимость
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C			
1	0.02845	0.03538	0.04811	0.07467	0.13064	50.8	2.21–1.57	$n = 5.19 - 0.02 \cdot T$
2	-	0.03995	0.05522	0.07445	0.13923	53.1	2.23–1.65	$n = 4.52 - 0.015 \cdot T$
3	-	0.03696	0.05261	0.07499	0.13155	54.1	1.80–1.59	$n = 2.61 - 0.005 \cdot T$

Таким образом, по зоне 2 оказалось, что константа скорости почти не изменяется, а энергия активации возрастает всего с 50,8 до 54,1 кДж/моль (таблица 5.7). Зона 3 хорошо линейризуется с использованием модифицированного уравнения неполного отверждения  $n$ -го порядка. Для изучения изменения механизма при переходе от зоны 2 к зоне 3 был применен изоконверсионный подход. Если во время отверждения система подвергается застекловыванию, то это приводит к изменению механизма реакции с кинетического на диффузионный, которое можно обнаружить по изменению энергии активации в процессе отверждения. Согласно основному принципу изоконверсионного подхода, скорость реакции при постоянной степени конверсии зависит только от температуры.

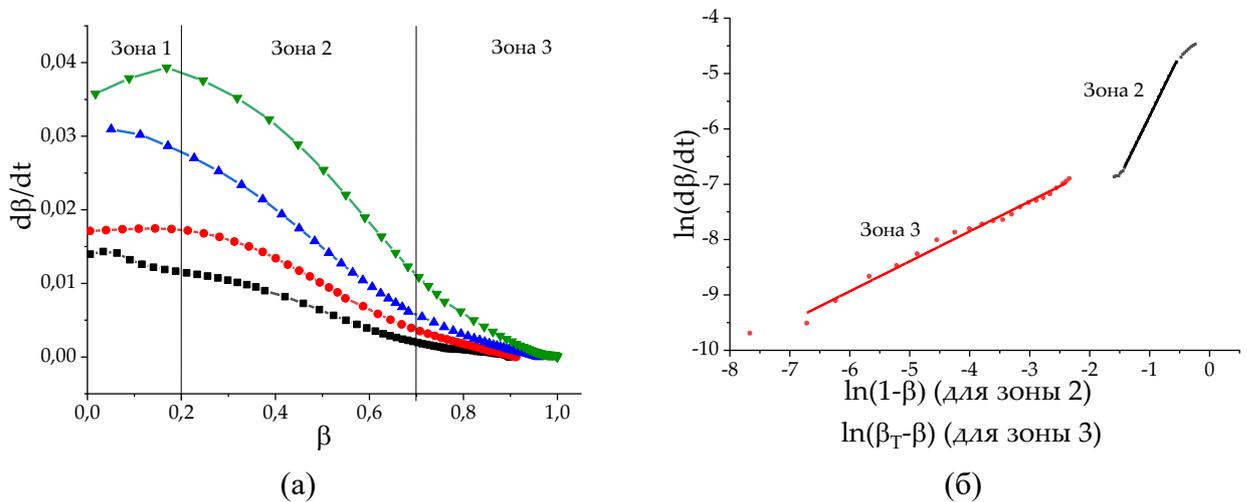


Рисунок 5.15 – (а) Зависимости скорости отверждения ( $d\beta/dt$ ) от конверсии ( $\beta$ ) для состава 1 при температурах 150°C (черный), 160°C (красный), 170°C (синий), 180°C (зеленый); (б) Процесс отверждения в координатах уравнений (3) и (4) в логарифмической форме для определения порядка реакции ( $n$ ) и константы скорости ( $k$ ) путем линейной аппроксимации для состава 1 при 150 °C [312, 659]

Определение энергий активации при различных степенях отверждения методом Фридмана производят по уравнению (5.17) в его полулогарифмической форме. Интересно, что на полученных зависимостях (рисунок 5.16а) также обнаруживаются три характерные области со схожими характеристиками переходов: (зона 1 – зона 2)  $\beta = 0,2$ , (зона 2 – зона 3)  $\beta = 0,7$ . Энергия активации не постоянна во время отверждения; она растет с увеличением конверсии.

В процессе отверждения при температурах ниже максимально возможной температуры стеклования система не достигает максимальной степени превращения. Для такого случая Вязовкин предложил использовать относительную конверсию  $\beta' = \beta/\beta_T$ , где  $\beta_T$  – максимальная конверсия при температуре  $T$ . Подставляя относительные степени конверсии в уравнение скорости реакции, были пересчитаны значения энергии активации по методу Фридмана (рисунок 5.16б).

Применение абсолютных степеней конверсии для неп полностью отвержденных систем дает завышенные значения энергии активации на завершающей стадии отверждения, изменение характера реакции на диффузионно-контролируемый характеризуется уменьшением значений энергии активации. Для подтверждения или опровержения механизма диффузионного контроля на завершающих стадиях отверждения было применено уравнение (5.10) с автоторможением. На примере композиции 2 на рисунке 5.17 показано, что модель 2-го порядка при определенной степени конверсии заменяется моделью с автоторможением.

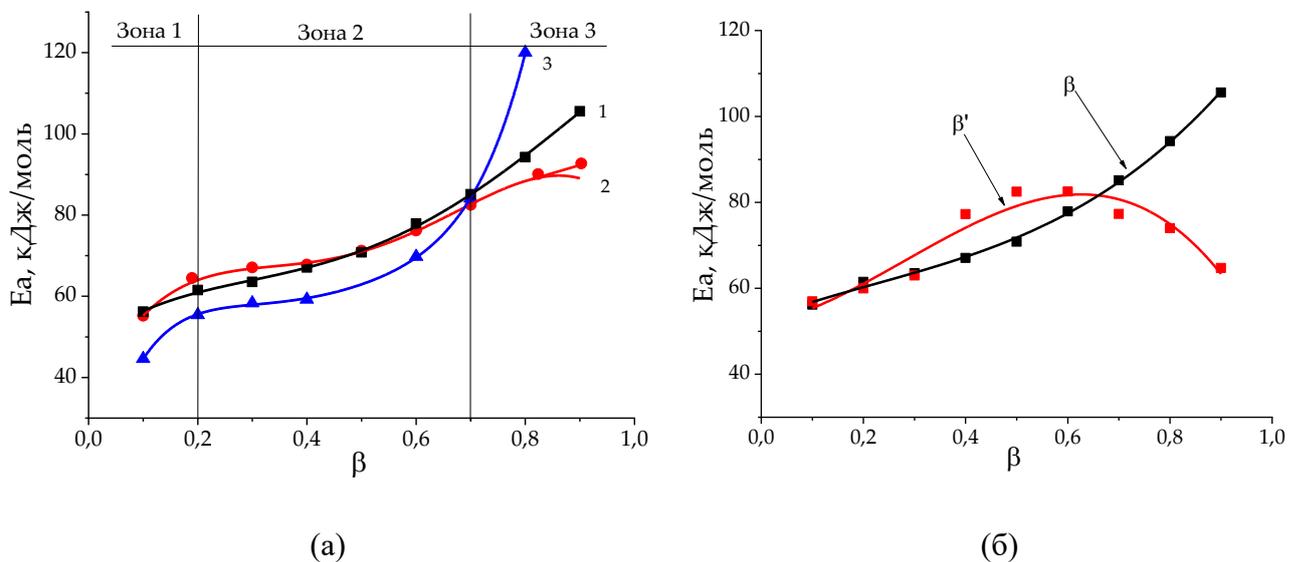


Рисунок 5.16 – Зависимости энергии активации ( $E_a$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) по методу Фридмана для составов 1–3 (а); сравнение  $E_a$ -зависимостей, рассчитанных методом Фридмана для состава 1 с использованием абсолютной ( $\beta$ ) и относительной ( $\beta'$ ) степеней превращения (б) [312, 659]

С увеличением температуры отверждения переход в диффузионный контроль сдвигается в область более высоких степеней конверсии. При одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием ЭФФ смена механизма происходит при более низких значениях конверсии [312, 659].

Общепринято, что система стеклуется, когда значение температуры стеклования в ходе реакции сшивания достигает температуры отверждения. Следует отметить, что в нашем случае, например, для системы 2 при температуре отверждения 180°C пик модуля потерь приходится на температуру стеклования 157°C. Таким образом пик модуля потерь можно связать с началом стеклования, что предшествует смене механизма с кинетического на диффузионный (рисунок 5.17б) [312, 659].

Общая константа скорости отверждения связана с диффузионной и аррениусовской константами следующим уравнением (5.20):

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_a} \quad (5.20)$$

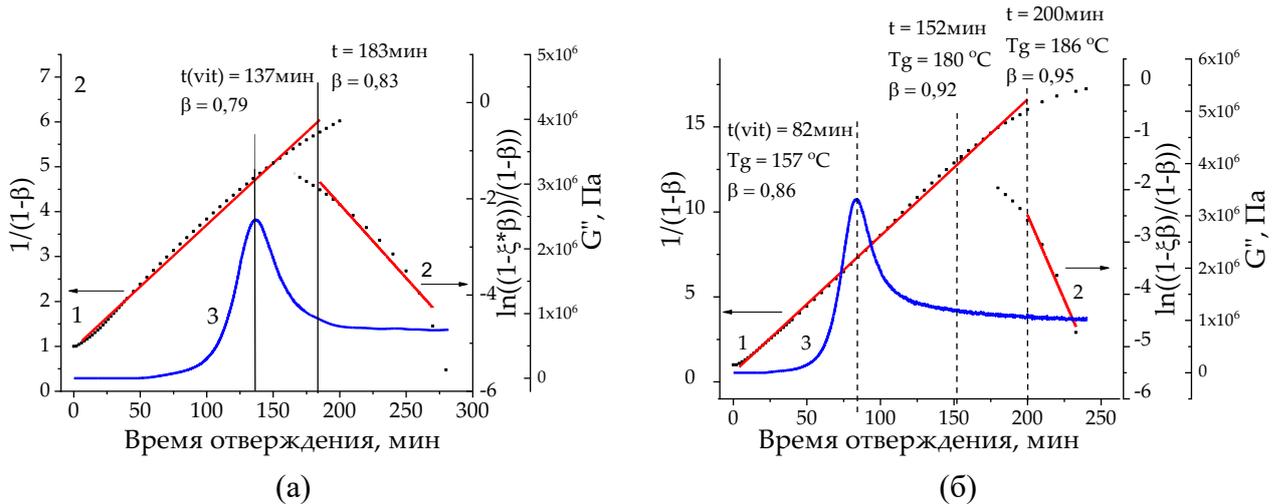


Рисунок 5.17 – Анаморфоза отверждения системы 2 при 160°C (а) и 180°C (б) в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3) [312]

На начальной стадии процесса отверждения диффузионная константа очень велика и практически не влияет на скорость процесса. Поэтому значение константы скорости отверждения, рассчитанное по уравнению 2-го порядка для начальной стадии процесса, может быть принято равным аррениусовской составляющей [312]. Константу скорости процесса в каждый данный момент времени можно рассчитать по уравнению (5.21):

$$K_0 = \frac{d\beta/dt}{(1-\beta)^2} \quad (5.21)$$

Зная константу скорости  $K_0$  и ее аррениусовскую составляющую, была рассчитана диффузионная составляющая константы (рисунок 5.18).

На начальном этапе процесса отверждения диффузионная константа очень велика, поэтому лимитирующей стадией является химическое взаимодействие. Чем ближе конец реакции, тем меньше диффузионная константа, и тем больше ее вклад в общий ход реакции. Влияние диффузионного контроля нарастает с увеличением концентрации модификатора в системе [312].

Для описания неізотермического отверждения лучше всего подходит модель Праута-Томпкинса (5.22):

$$\frac{d\beta}{dt} = 10^A e^{-E/RT} (1 - \beta)^n * \beta^a \quad (5.22)$$

На рисунке 5.19 представлены результаты аппроксимации одностадийной (а) и двухстадийной (б) кинетики для системы 2.

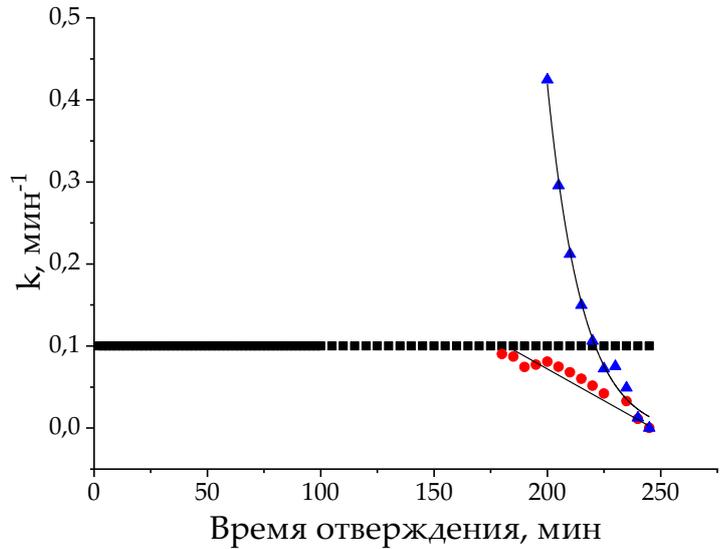


Рисунок 5.18 – Зависимость констант  $K_a$  (черный),  $K_0$  (красный),  $K_d$  (синий) в процессе отверждения для композиции 2 при 180°C [312]

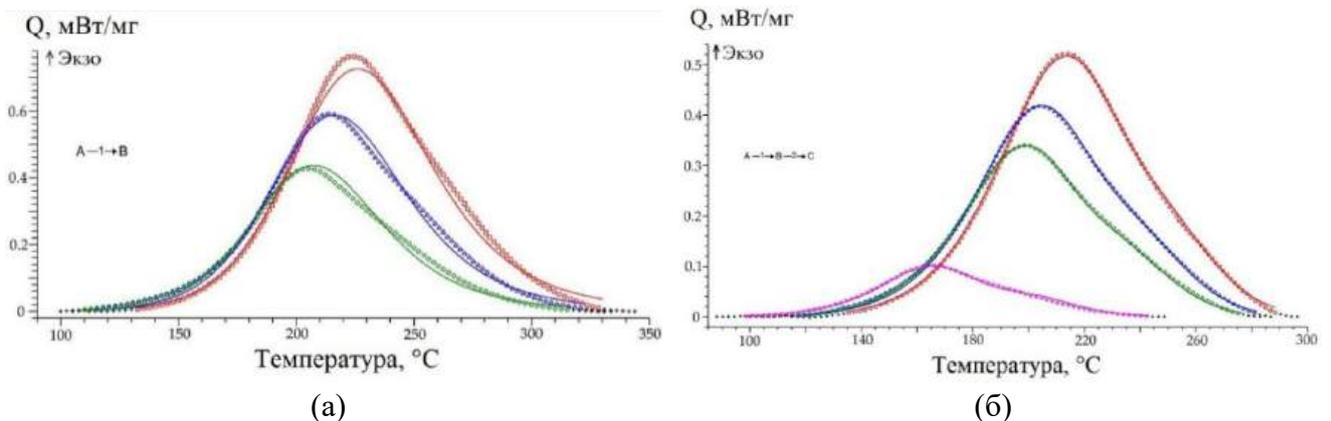


Рисунок 5.19 – Аппроксимация ДСК кривых композиции 2 одностадийной (а) и двухстадийной (б) кинетикой по уравнению Праута-Томпкинса [312]

Для подтверждения применимости полученной модели для изотермических процессов было проведено предсказательное моделирование при 180°C. Результаты верификации моделей

(рисунок 5.20) свидетельствуют о том, что модель, построенная по неизотермическим данным, хуже согласуется с реальным экспериментом, чем модель, построенная по изотермическим данным, особенно для системы 2.

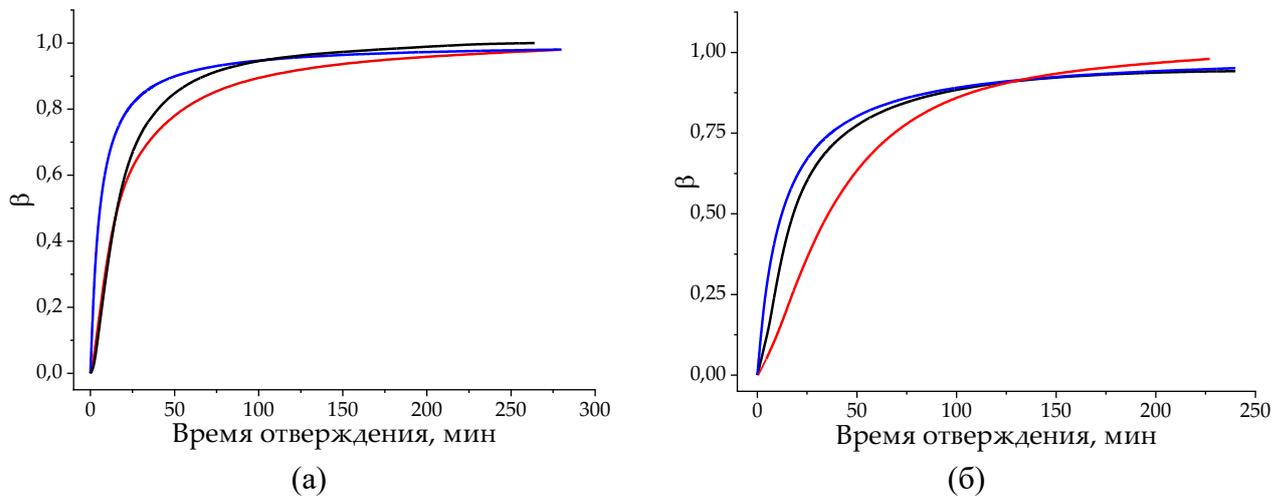


Рисунок 5.20 – Изменение конверсии ( $\beta$ ) в процессе отверждения, рассчитанной по экспериментальным данным ДСК (черная), по уравнению 2 порядка (синяя) и двухстадийной моделью по уравнению Праута-Томпкинса (красная) для композиции 1(а), 2(б) при 180°C [312]

### 5.1.3 Выводы к разделу 5.1

Добавление 20 мас.% эпоксифосфазена ЭФ-Э к связующему холодного отверждения сокращает время гелеобразования примерно в 1,5 раза, тогда как в процессе горячего отверждения оно сокращается только в 1,2 раза. Процесс холодного отверждения протекает с гораздо большими стехиометрическими и диффузионными затруднениями, чем горячего. Возникновение раннего диффузионного контроля приводило к неполному отверждению, что сказывалось на физико-механических характеристиках полимера. Таким образом, введение модификатора в системы горячего отверждения оказалось наиболее целесообразным для получения хороших технологических параметров и эксплуатационных характеристик [312].

Исследование изотермической кинетики на основе калориметрических данных выявило некоторые особенности «горячего» отверждения (отвердители ДАДФС) эпоксидной смолы с эпоксифосфазеном (ФЭО-А), отличные от систем, отверждаемых реагентами холодного отверждения низкомолекулярными полиаминоамидами (Л-20). Композиции исследований имеют одинаковое кинетическое описание основного этапа отверждения, подчиняющееся уравнению 2-го порядка. В системах горячего отверждения область, контролируемая диффузией, определенно появляется позже, нежели для систем с Л-20. Высокотемпературный процесс

обеспечивает более полное отверждение композиций по сравнению с холодным отверждением (с Л-20) [312].

Однако, несмотря на перечисленные различия отверждения в системах холодного и горячего отверждения, в целом закономерности, описывающие их идентичны. Изотермическое отверждение всех композиций можно с хорошей точностью описать кинетическим уравнением 2-го порядка до момента стеклования и уравнениями с автоторможением после стеклования. Момент начала автоторможения смещается в область меньших конверсий с увеличением содержания модификатора. Неизотермическое же горячее отверждение может быть описано двухстадийной кинетикой уравнениями Праута-Томпкинса.

С увеличением температуры отверждения переход в диффузионный контроль сдвигается в область более высоких степеней конверсии. При одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием эпоксиэффазена смена механизма происходит при более низких значениях конверсии. Введение эпоксиэффазена приводит к большему вкладу диффузионной составляющей в общую константу скорости отверждения. На начальном этапе процесса отверждения диффузионная константа очень велика, поэтому лимитирующей стадией является химическое взаимодействие [312].

Жизнеспособность и диапазон значений вязкостей эффазенсодержащих композиций хотя и чуть менее технологически удобны в сравнении с немодифицированными смолами, тем не менее вполне приемлемы для использования в качестве основы клеевых материалов (композиции «холодного» отверждения), а также связующих, предназначенных для переработки трансферными или препреговыми технологиями.

## **5.2 Особенности образования и структура полибензоксазинов**

### **5.2.1 Полимеры на основе монобензоксазинов**

По результатам анализа ДСК (Таблица 5.8) при нагревании монобензоксазиновых мономеров в динамическом режиме наблюдается рост температуры отверждения от Р-35х к Р-а. При этом значения температуры стеклования полибензоксазинов от Р-35х к Р-а уменьшается. На основании полученных данных можно сделать вывод, что введение алкильных заместителей в *мета*-положение ароматического кольца амина приводит к уменьшению температуры отверждения бензоксазиновых мономеров; тогда как введение электронодонорных заместителей в *пара*-положение в ароматическом кольце фенольного фрагмента (рС-а), напротив, приводит к повышению температуры полимеризации и понижению температуры стеклования, что хорошо согласуется с литературными данными [316, 384].

Таблица 5.8 – Результаты ДСК монобензоксазинов и полимеров на их основе [316, 384]

Образец	T <sub>пл</sub> мономера, °С	Температурные характеристики экзотермы отверждения, °С			ΔH, Дж/г	T <sub>c</sub> полимера <sup>9</sup> , °С
		начало	пик	конец		
рС-а	58	266	272	277	146	109
Р-а	60	250	254	272	239	138
Р-ма	62	226	232	237	377	133
Р-35х	82	227	229	239	298	148

Вместе с тем существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, не ясна роль процессов образования внутримолекулярной водородной связи, препятствующей образованию высокомолекулярных структур [320, 372, 373].

Во-вторых, процесс полимеризации осложнен испарением и термической диссоциацией монофункционального мономера. В настоящей работе [316, 384], а также в работах [320, 661] показано, что в процессе отверждения мономера происходит его возгонка, а также вследствие пиролиза выделяется значительное количество побочных продуктов, например, имины, амины, формальдегид, метанол и т.д. [320, 396, 398].

В-третьих, остается до конца не ясным [316] механизм образования поперечных сшивок при полимеризации монобензоксазинов [325, 373], приводящих к нерастворимости продукта.

Все полученные в настоящей работе полимеры на основе монобензоксазинов оказались нерастворимы [316, 384]. Для оценки доли и роли образования побочных продуктов и превращений при термической полимеризации бензоксазинов был выбран модельный бензоксазин на основе фенола и анилина (Р-а) и впервые предпринята попытка применения метода рентгено-фотоэлектронной спектроскопии для анализа, полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (polyР-а)

При сравнении спектров мономера и полимера (Рисунок 5.21б, Таблица 5.9), в последнем наблюдается увеличение содержания групп С(О)О, вероятно, из-за побочных окислительных процессов при термической полимеризации на воздухе [316, 384].

Сателлиты в области высоких энергий связи в спектрах С 1s, N 1s и О 1s (Рисунок 5.22) указывают на ароматичность и возможные остаточные оксазиновые циклы. Отсутствие в спектре О 1s полимера сателлита с энергией связи ~540 эВ свидетельствует о полностью прошедшей полимеризации. В то же время в спектре N 1s полимера соответствующий сателлит сохраняется,

<sup>9</sup> Полимеризация в течение 2 ч при температурах 160, 180, 200 и 220 °С

что может указывать или на появление иминной связи C=N, или отвечать связям Ph-N [662].

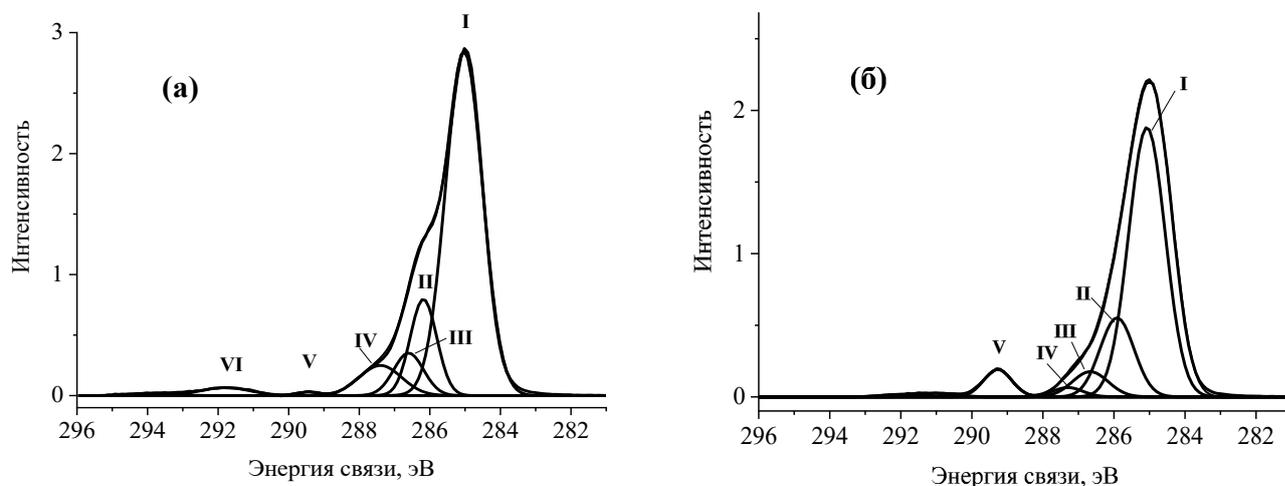


Рисунок 5.21 – Рентгено-фотоэлектронные спектры C 1s мономера Р-а (а) и полимера на его основе (б) [316, 384]

Из сравнения спектров N 1s мономера и полимера [316, 384] (Рисунок 5.22) видно, что основной пик в спектре полимера имеет большую ширину и, по крайней мере, должен включать два состояния атома азота. С другой стороны, поскольку отношение интенсивностей сателлита и основного пика в спектре N 1s мономера характерно для бензоксазинового цикла, то его величина должна сохраняться и для соответствующего компонента в спектре полимера (остаточные оксазиновые кольца). Также должен сохраняться и энергетический интервал между сателлитом и основным пиком. На рисунке 5.23 и в таблице 5.10 приведены результаты аппроксимации спектров N 1s образцов мономера и полимера. Спектр N 1s мономера представлен тремя пиками с энергиями связи 399,92, 400,87 и 406,51 эВ и шириной сигналов 0,98, 1,35 и 1,67 эВ. Эти пики соответствуют атомам азота в бензоксазиновом цикле (N-C-O), в звеньях C-NH-C и сателлиту, обусловленному присутствием атомов азота в бензоксазиновом цикле.

Таблица 5.9 – Данные анализа спектров C 1s для Р-а и polyР-а [316, 384]

Обозначение пика на рисунке 5.21	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	Р-а	polyР-а	Р-а	polyР-а	
I	285,03	285,07	69,57	58,16	C-C/C-H
II	286,18	285,91	13,91	15,86	C-N
III	286,60	286,66	6,96	5,29	C-O
IV	287,40	287,30	6,96	1,67	N-C-O
V	289,44	289,27	0,46	4,54	C(O)O
VI	291,80	-	2,14	-	Sat

Три состояния в спектре O 1s полимера с энергиями связи 530,73, 532,84, 533,82 эВ и одинаковой шириной пиков 1,04 эВ, они как и в случае мономера относятся к физически адсорбированной воде, связям С-ОН и хемосорбированной воде [338]. Таким образом, из результатов анализа спектров O 1s (Рисунки 5.22 и 5.24, Таблица 5.11) можно сделать вывод о присутствии хемосорбированной воды по меньшей мере на поверхности полимера, сохраняющейся даже в условиях сверхвысокого вакуума, что может быть обусловлено образованием водородных связей [316, 384].

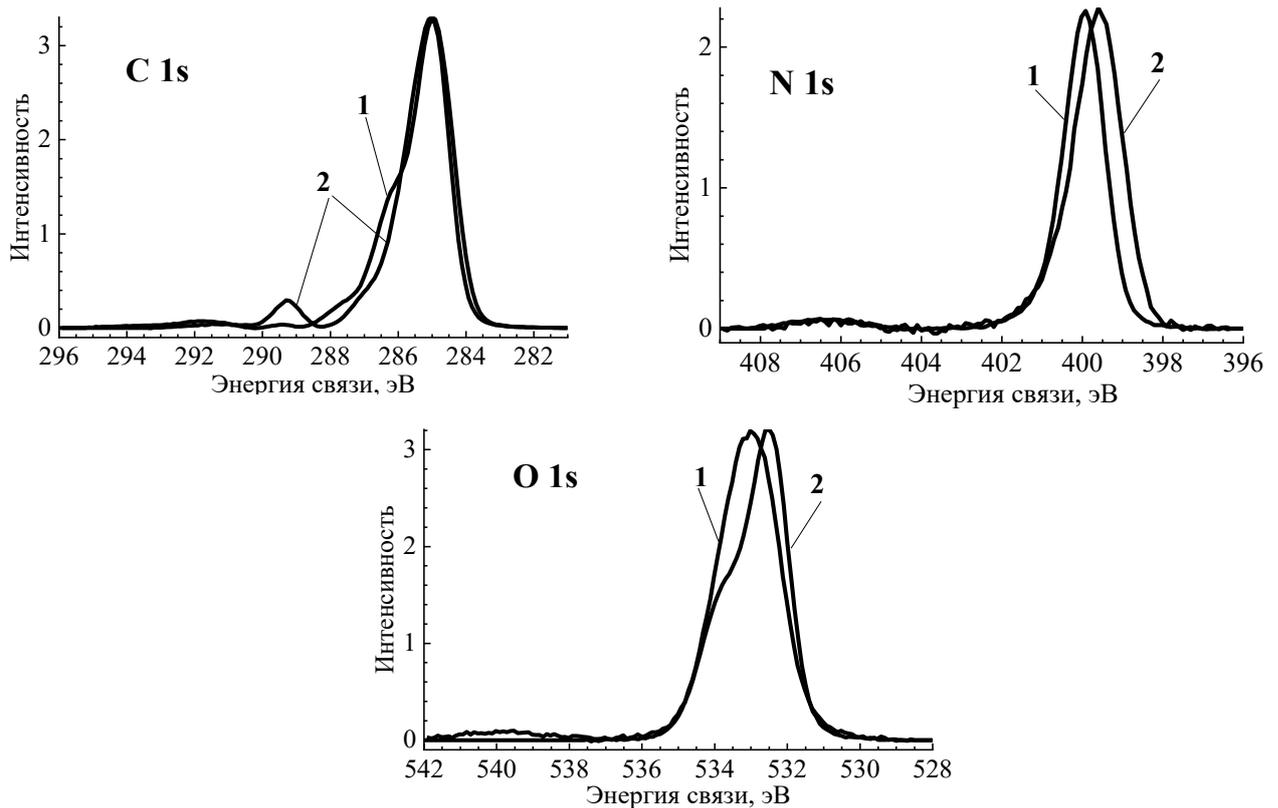


Рисунок 5.22 – РФЭС-спектры C 1s, N 1s и O 1s мономера (1) и полимера (2) [316, 384]

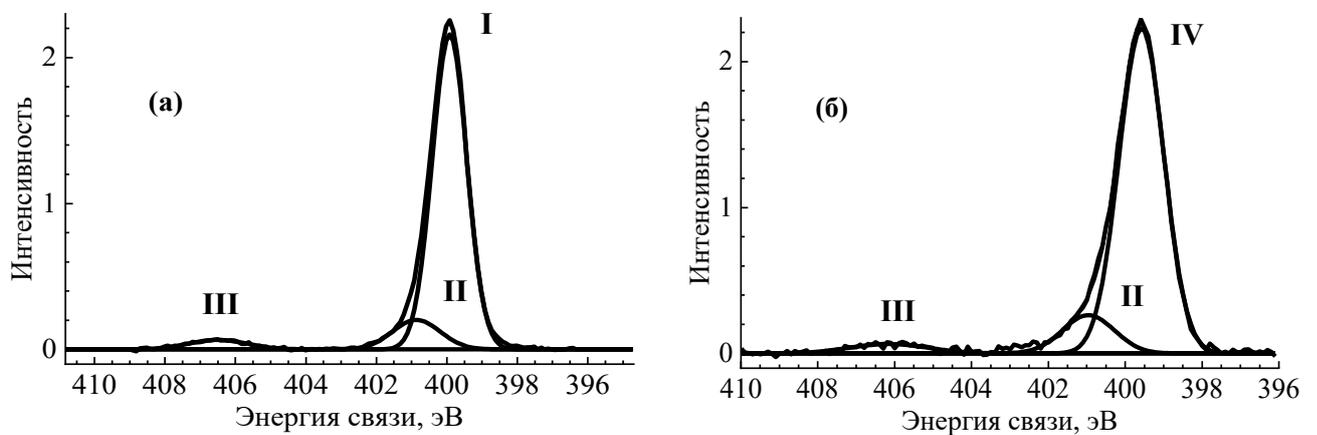


Рисунок 5.23 – Разложение РФЭС-спектров N 1s мономера (а) и полимера (б)

Таблица 5.10 – Данные анализа РФЭС-спектров N 1s для P-a и polyP-a [316, 384]

Обозначение пика на рисунке 5.23	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-a	polyP-a	P-a	polyP-a	
I	399,92	-	84,76	-	N–C–O
II	400,87	400,95	10,90	11,48	C–NH–C
III	406,51	406,16	4,34	4,28	sat
IV	-	399,57	-	84,24	C=N; Ph–N

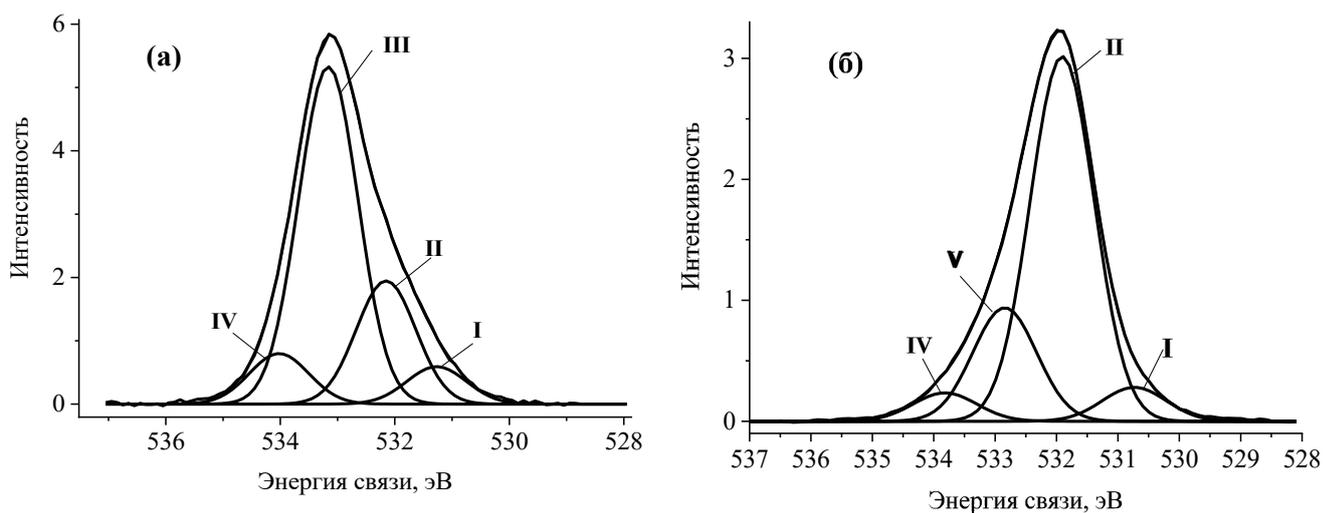


Рисунок 5.24 – РФЭС-спектры O 1s мономера P-a (а) и полимера polyP-a (б)

Таблица 5.11 – Данные анализа спектров O 1s для P-a и polyP-a [316, 384]

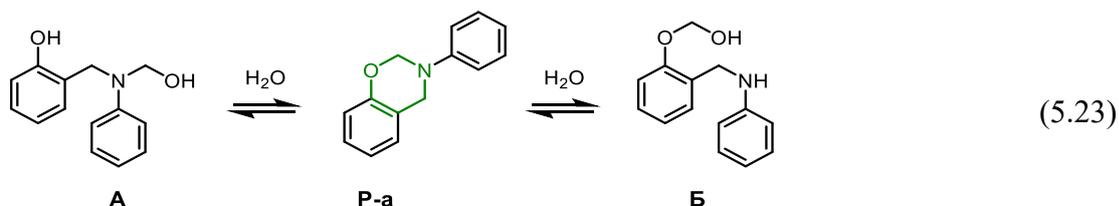
Обозначение пика на рисунке 5.24	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-a	polyP-a	P-a	polyP-a	
I	531,27	530,73	6,83	6,27	H <sub>2</sub> O физадсорб.
II	532,15	532,91	22,47	67,47	Si–O
III	533,16	-	61,48	-	C–O–C
IV	534,02	533,82	9,22	5,25	H <sub>2</sub> O хемадсорб.
V	-	532,84	-	21,01	C–OH

Из результатов элементного анализа:

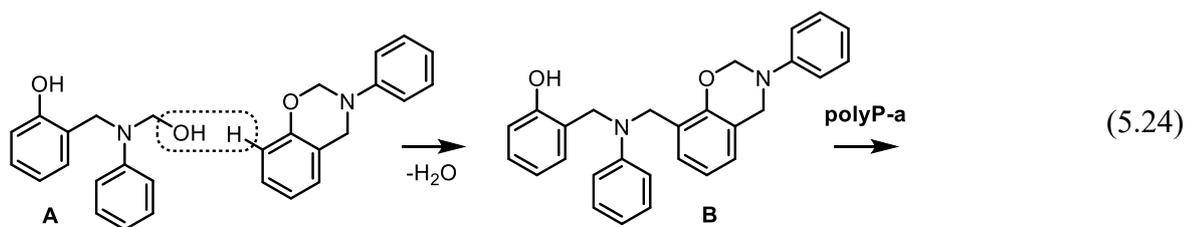
	C, % масс.	H, % масс.	N, % масс.	O, % масс.
P-a	79,28	6,18	6,87	7,67
polyP-a (найдено)	78,84	5,87	6,69	8,60
polyP-a (вычислено)	79,62	6,16	6,64	7,58

видно, что полученные данные хорошо согласуются с рассчитанными значениями содержания атомов в образцах [316, 384].

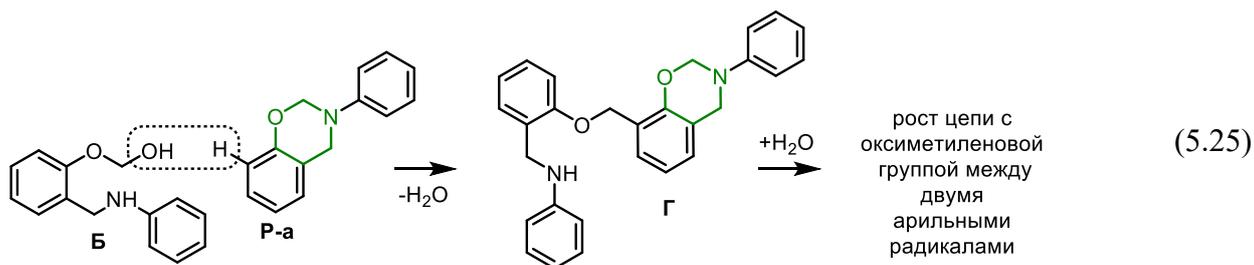
В случае термической полимеризации монобензоксазина P-a на воздухе или вследствие сорбированной влаги, возможен его гидролиз по схеме (5.23):



Промежуточные переходные соединения с метилольными группами у атома азота (А) или кислорода (Б) могут реагировать с исходным Р-а по схеме (5.24):



с образованием соединения (В), или с метилольной группой соединения Б с формированием молекул с NH-связью (Г), зафиксированной на спектре РФЭС (рисунок 5.23 и таблица 5.9) по схеме (5.25):



В этом случае, в отличие от (В), фенильные радикалы оказываются соединенными оксиметиленовой связью, при этом в молекуле полимера могут отсутствовать фенольные гидроксилы. [316, 384]

Таким образом, метод рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволил выявить наличие в образцах мономера Р-а сорбированную влагу, а в полибензоксазине на его основе – различные функциональные группы, образующиеся при гидролизе и окислении гидроксиметильных групп. Это соединения с –NH– связью, метилольные группы, а также фрагменты соединений с иминной связью. Указанные побочные процессы, по-видимому, отвечают за поперечные сшивки макромолекул и нерастворимость образующегося трехмерного полимера. Образование в полимере фрагментов с NH и C=N связями согласуется с исследованиями на основе твердотельной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, описанными в последующих разделах [316, 384].

## 5.2.2 Полимеризационная способность дибензоксазинов и свойства полимеров на их основе

Полимеризационная способность полученных бензоксазиновых мономеров, охарактеризованная методом ДСК [314], а также показатели тепло-, тепло- и огнестойкости полимеров на их основе представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Параметры отверждения бензоксазиновых мономеров и термические свойства полученных полибензоксазинов

Сокращенное наименование мономера <sup>1</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C	Параметры процесса отверждения по данным ДСК в сканирующем режиме				Свойства полимера			
		Температура отверждения			ΔH, Дж/г	Выход кокса (Ar, 800 °C), %	Потеря 5% массы (T <sub>5%</sub> ), °C	T <sub>c</sub> , °C	UL-94
		начало, °C	пик, °C	конец, °C					
BA-a	-	233	242	252	346	-	318	157	-
BA-mt	-	220	232	255	316	30	358	207	V1
P-q	-	242	247	253	295	57	380	182	V0
P-44oda	-	244	249	254	371	44	338	170	-
P-34oda	111	186	206	266	379	56	371	202	V0
P-mt	-	236	242	245	344	37	397	239	V1
P-bapp	-	243	255	270	223	35	387	159	-
P-tper	-	249	256	270	302	46	380	158	V1
P-ot <sup>(3)</sup>	148	260	267	275	290	н/д	н/д	118	-
P-ot	-	216	235	251	264	39	337	124	-
P-33d <sup>(3)</sup>	77	263	264	266	380	45	367	205	V1
P-34d <sup>(3)</sup>	93	264	265	268	380	52	390	195	V1
P-44d <sup>(3)</sup>	130	258	262	265	360	58	384	182	V0
P-44d	100	224	234	242	310	46	391	190	V0
oC-44d	159	261	267	272	220	н/д	н/д	142	н/д
pC-44d	-	260	266	273	312	н/д	н/д	169	н/д
24X-44d	-	224	230	235	180	н/д	н/д	59	н/д

<sup>1</sup> Представлены данные мономеров, полученных 1-стадийными синтезом, а отмеченные индексом <sup>(3)</sup> – трехстадийным. Скорость нагревания при измерениях ДСК 10 град/мин.

Почти все синтезированные дибензоксазины типа Б оказались многообещающими в качестве основы терморезистивных связующих благодаря совокупности их технологических свойств, а также термических и механических свойств после отверждения. Бензоксазиновые мономеры P-ddm, P-tper и P-4,4'oda, при изотермической выдержке сохраняют вязкость менее 1 Па\*с, следовательно, являются подходящими для RTM технологии получения ПКМ. Мономеры P-mt, P-bapp и P-ot могут быть переработаны в препрег по расплавной технологии. Бензоксазин P-

3,4'-ода отличается наиболее высокой вязкостью, а также скоростью ее нарастания, поэтому он может быть переработан по растворной технологии получения препрегов. Бензоксазиновый мономер P-q в сравнении с P-d имеет более широкое технологическое окно (115-225 °С против 120-200 °С) при сопоставимой низкой вязкости ( $< 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) [316]. Сравнительно высокую вязкость показали мономеры на основе бифенилов P-ot и P-mt, причем для *мета*-изомера динамическая вязкость оказалась в  $\sim 4$  раза ниже. Неожиданно высокую вязкость показал мономер P-3,4'oda, особенно в сравнении с P-4,4'oda. Для объемистых молекул мономеров P-barr и P-trer есть существенные различия показателей динамической вязкости, которые могут быть объяснены наличием в структуре P-barr, в виде «мостика» между 4-оксифениламинами – бисфенола А, а в P-trer – резорцина. Расплав P-trer обладает примерно в 5 раз более низкой вязкостью, в сравнении с мономером P-barr.

Большинство полибензоксазинов на основе мономеров типа Б и модифицированные фосфазенами мономеры типа А являются самозатухающими или полностью негорючими, а также отличаются высоким выходом кокса. Самой высокой термостойкостью обладают полимеры на основе P-ddm, P-mt и P-barr, температура их 5 %-ной потери массы вплотную приближается к 400 °С, что на 50-80 °С выше, чем у полибензоксазинов на основе бифункциональных мономеров, синтезированных из дифенолов и аминов [485].

Анализируя полимеризационную способность бензоксазинов и термические свойства полимеров (таблица 5.12) нельзя не заметить существенные различия в зависимости от природы мономеров, в том числе структурных изомеров. Некоторые соединения (например P-ot и P-mt) выделяются аномально низкими или высокими активностями и свойствами.

Одной из задач диссертации являлась оценка различия свойств дибензоксазинов на основе структурных изомеров диаминофенилметана [314]. В отличие от бензоксазинов на основе 2,2', 2,4' и 4,4' изомеров бисфенола F [663], разница в температурах отверждения P-33d, P-34d, P-44d практически отсутствует, а разница температур стеклования менее выражена. Также стоит отметить разницу в теплоте полимеризации: для бензоксазинов на основе изомерных дифенолов теплота полимеризации ниже (200 – 300 Дж/г) [663] по сравнению с бензоксазинами на основе изомеров диаминодифенилметана (360 – 380 Дж/г). Все перечисленное является признаками того, что закономерности процесса полимеризации дибензоксазинов в значительной степени определяются электронными эффектами заместителей в фенольном фрагменте [314]. Полимеры различаются по жесткости в стеклообразном состоянии. Так, модуль накопления  $E'$  при комнатной температуре составляет 3.3, 1.9 и 2.6 ГПа для полибензоксазинов poly(P-33d), poly(P-

34d), и poly(P-44d) соответственно. Плотность сетки<sup>10</sup> почти одинакова у всех трех изомеров (4.56, 4.24 и 4.61 соответственно) и не коррелирует с их температурами стеклования и модулями накопления при нормальной температуре (таблица 5.13). Это свидетельствует об обусловленности высоких механических свойства poly(P-33d) специфической упаковкой цепей, способствующей образованию прочных водородных связей в большей степени, чем у других изомеров [314].

Таблица 5.13 – Термомеханические свойства полибензоксазинов poly(P-33d), poly(P-34d) и poly(P-44d), определенные по данным ДМА [314]

Полибензоксазин	T <sub>g</sub> °C (tgδ)	E'20 °C (ГПа)	E'T <sub>g</sub> + 40 °C (ГПа)	ρ <sub>x</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) (моль/см <sup>3</sup> )
poly(P-33d)	239.6	3.3	0.065	4.56
poly(P-34d)	236.3	1.9	0.052	4.24
poly(P-44d)	226.7	2.6	0.067	4.61

На зависимостях энергии активации от степени конверсии мономеров (рисунок 5.25), полученных на основе данных ДСК и согласующихся с анализом динамики изменения ЯМР <sup>1</sup>H-спектров, можно выделить три основные области. Среднее значение энергии активации ~110 кДж/моль при конверсии до 30% отвечает начальной медленной некаталитической стадии процесса раскрытия бензоксазиновых циклов. В интервале конверсий 0,3 < α < 0,8 энергия активации уменьшается до значения ~60 кДж/моль, что соответствует автокаталитической стадии вследствие появления достаточного количества ускоряющих полимеризацию гидроксильных групп, образующихся в процессе раскрытия циклов. На третьей стадии энергии

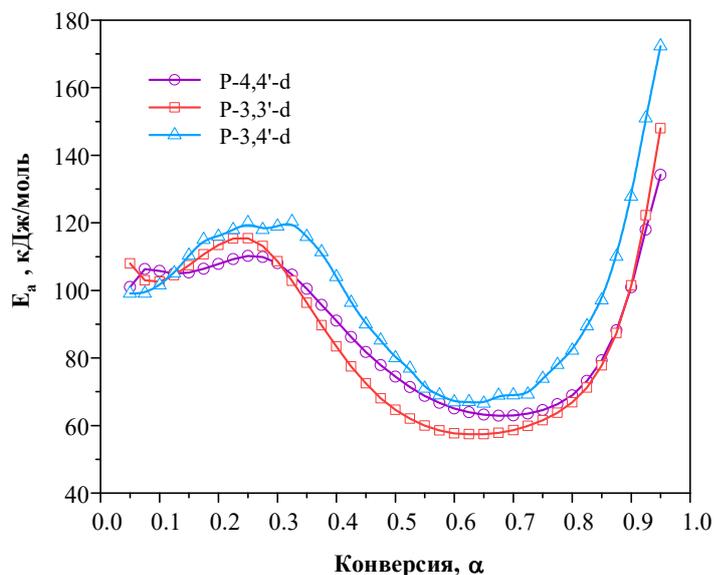


Рисунок 5.25 – Зависимость энергии активации от конверсии бензоксазиновых мономеров P-44d, P-34d, P-33d [314]

<sup>10</sup> Рассчитана по эмпирическому уравнению Нильсена [664]  $\log\left(\frac{E'_e}{3}\right) = 7.0 + 293(\rho_x)$ , где  $E'_e$  (дин/см<sup>2</sup>) – модуль высокоэластичности,  $\rho_x$  (моль/см<sup>3</sup>) – плотность сшивки, представляющая собой мольное число узловых сегментов сетки в единице объема полимера. Показано, что указанное уравнение более адекватно описывает плотные полимерные сетки [665, 666], в сравнении с уравнением Уолла [652].

активации вновь возрастают вследствие перехода к диффузионному контролю процесса. Энергия активации полимеризации убывает в ряду P-34d > P-44d > P-33d в интервале конверсий от 30 до 75%, а свыше этого диапазона различие между P-33d и P-44d нивелируется, а для P-34d остается выше последних на 5-10 кДж/моль [314].

В атмосфере азота полибензоксазин poly(P-34d) проявляет наибольшую термическую стойкость (рисунок 5.26а), выход кокса при 900 °С у всех полибензоксазинов находится в диапазоне 40 – 50%. Однако в атмосфере воздуха (рисунок 5.26б) наибольшую термостабильность проявляет poly(P-44d), хотя выход кокса у всех полибензоксазинов сравнительно невелик.

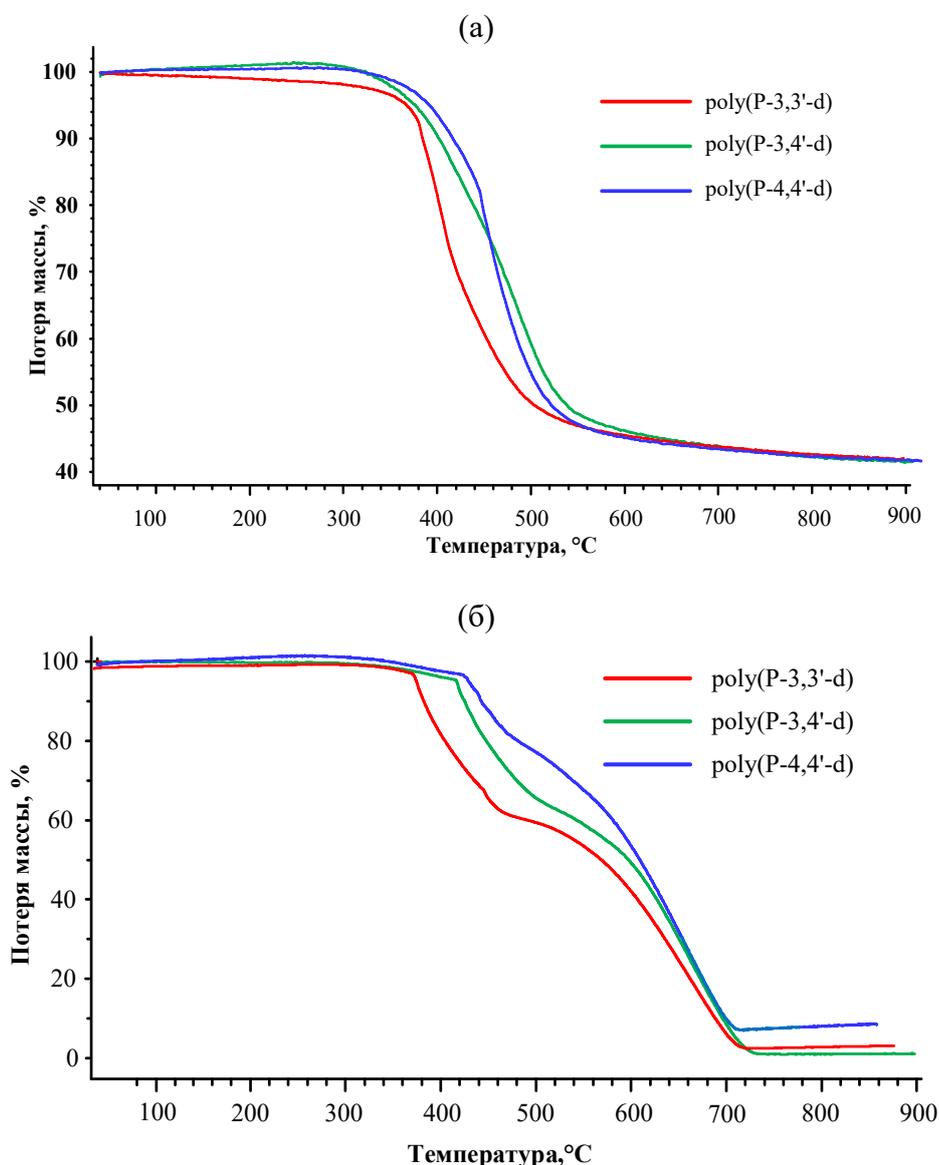


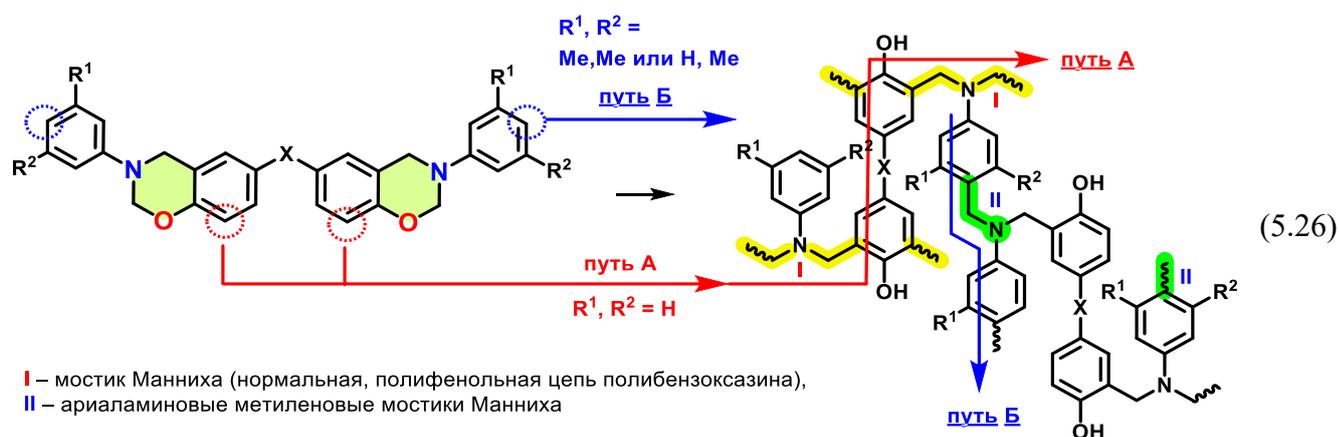
Рисунок 5.26 – Кривые ТГА полибензоксазинов poly(P-33d), poly(P-34d), и poly(P-44d) в атмосфере азота (а) воздуха (б)

Более выражены различия свойств дибензоксазинов на основе *орто*- и *пара*-изомеров толидина. Так, по результатам ДСК анализа, кардинальные различия наблюдаются в значениях

$T_c$  мономеров P-ot и P-mt, причем для *орто*-изомера также происходит снижение теплового эффекта реакции на 30 %, а  $T_c$  различается более чем на 100 °С. Аналогичная зависимость теплостойкости наблюдается и для полимеров на основе монобензоксазинов (см. раздел 5.1): Мономеры P-barr и P-trer, в сравнении с мономером P-ddm, обладают сравнительно низким тепловым эффектом реакции, что связано с пониженным содержанием в первых двух оксазиновых кольцах, ввиду химического строения диаминов. Полимеризация P-d протекает в более мягких условиях, чем P-q. Это может быть связано с присутствием атомов хлора в ароматическом кольце диамина в P-q, поэтому электрофильное замещение в *орто*-положение относительно атома азота будет затруднено [336, 340, 485].

P-q содержит в *орто*-положении относительно аминогруппы атомы хлора, которые также затрудняют полимеризацию [410, 411]. Если бензоксазин не имеет заместителей в ароматическом кольце амина, то полимеризация протекает в более мягких условиях (пониженная температура начала полимеризации и энтальпия реакции отверждения) с образованием полимера с высокой степенью сшивки и повышенной температурой стеклования. В случае с P-mt *орто*-положение в бензольном кольце относительно аминогруппы также оказывается активированным и, вероятно, участвует в полимеризации. Напротив, метильная группа в *орто*-положении P-ot дезактивирует бензольное кольцо диамина, исключая его из реакции полимеризации.

Обнаруженные в настоящей работе факты коррелируют с результатами, полученными Ишидой [410, 411] (таблица 5.14) который показал, что бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и замещенных ароматических аминов полимеризуются не только по стандартной схеме с образованием фенольных полимеров с мостиком Манниха, но и с участием ароматического кольца амина по схеме (5.26). Амины, содержащие метильную группу в *орто*- или *пара*- положении увеличивают температуру начала полимеризации и снижают плотность полимерной сетки, так как уменьшается количество и активность реакционных центров в ароматическом кольце амина и возникают стерические затруднения при электрофильной атаке указанных центров концевыми группами  $-CH_2^+$  [316, 336, 340, 485].



Таким образом, на примере ряда новых неописанных ранее мономеров подтверждено, что присутствие электронодонорных заместителей в *мета*-положениях ароматического кольца амина в общем случае способствует понижению температуры и скорости полимеризации, повышению температуры стеклования и модуля упругости. Заместители в *орто*- и *пара*-положениях аминного фрагмента, напротив, замедляют полимеризацию, особенно в том случае если эти заместители электроноакцепторные. Особенно эта разница заметна на примере мономеров P-ot и P-mt.

Таким образом, общепринятая схема полимеризации бензоксазинов типа Б (на примере мономеров типа Б) с раскрытием бензоксазинового цикла, приводящая к образованию полифенольной цепи с преимущественным соединением через *орто*-положение фенольного остатка по схеме (5.27) может быть дополнена по аналогии с гипотезой Ишиды. По всей видимости, реакционные центры в 2,4-положениях аминных остатков мономеров типа Б (обведены на схеме) при наличии в *мета*-положении электронодонорных заместителей, являются активированными и наряду с *орто*-положением фенольного фрагмента участвуют в формировании полимерной цепи по альтернативной схеме (5.28). Это вызывает изменение структуры полимера и приводит к увеличению его теплостойкости. Как видно из таблицы 5.14, реакционная способность мономеров в основном коррелирует с теплостойкостью полимеров.

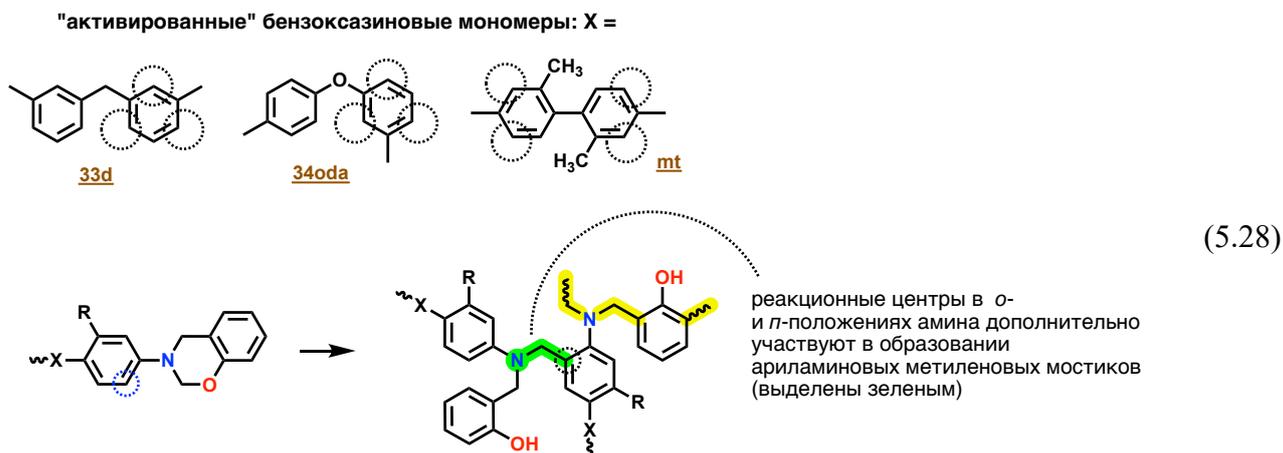
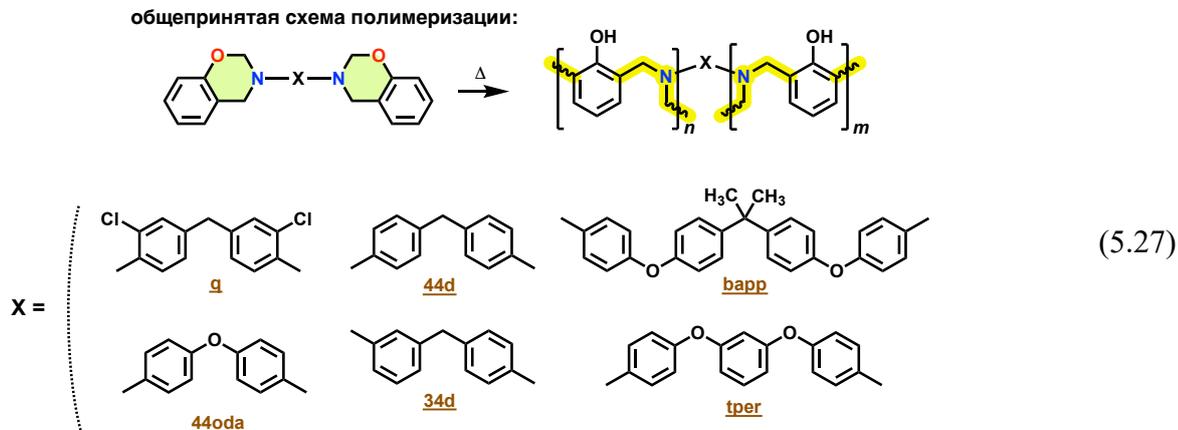
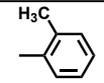
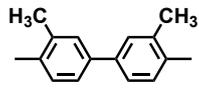
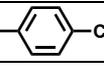
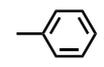
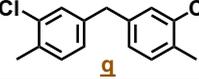
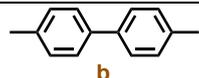
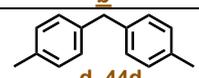
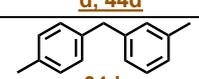
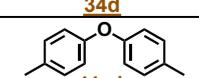
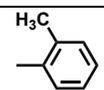
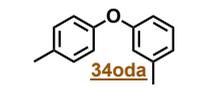
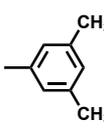
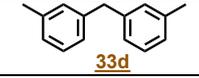
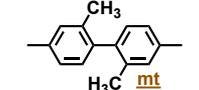


Таблица 5.14 – Полимеризационная способность некоторых бензоксазинов (в порядке возрастания сверху вниз) и температуры стеклования полибензоксазинов

Полимеризационная способность	Дибензоксазины типа А [410, 411], Монобензоксазины		Дибензоксазины типа Б		
	R	T <sub>c</sub> , °C		X	T <sub>c</sub> , °C
		Дибензоксан	Монобензоксазин		
Низкая		114	н/д	 ot	118
		158	н/д		
Нормальная		168	138	 g	182
				 b	190 [667]
				 d, 44d	185
				 34d	195
				 44oda	170
Высокая		209	133	 34oda	202
		238	148	 33d	205
				 mt	223

Высказанные предположения базируются на упомянутых исследования Ишиды [410, 411], однако они неоспорны. Так, он объяснил данный факт альтернативным путем протекания полимеризации с участием *para*-положения амина активированного мономера, подтвердив предположение данными ИК-спектроскопии и на основе данных динамического механического анализа доказав большую плотность сетки полимеров на основе активированных аминов. Для «обычных» же мономеров характерна полимеризация с раскрытием бензоксазинового цикла с формированием полифенольной структуры, и *para*-положение аминного радикала в таких мономеров неактивно. Однако очевидно, что наличие альтернативного пути полимеризации не дает дополнительных реакционных центров, поэтому гипотеза Ишиды хорошо объясняет только повышенную реакционную способность «активированных» мономеров, но повышенную

плотность сетки и теплостойкость она объясняет плохо. Кроме того, как показано выше для poly(P-33d), poly(P-34d) и poly(P-44d), плотность сетки не определяет механические свойства, что указывает на обусловленность последних структурой образующегося полимера, в том числе, вероятно, водородными связями.

Таким образом, установление точной структуры полимера, образуемой различными мономерами, является принципиально важным для прогнозирования свойств материалов на основе бензоксазинов. Для решения этой задачи, подтверждения озвученных выше гипотез и объяснения необычных свойств некоторых бензоксазинов требовались детальные исследования химизма отверждения с применением твердотельной ЯМР-спектроскопии, результаты которых описаны далее в разделе 5.2.3.

### 5.2.3 Химическая структура полибензоксазинов

Из таблицы 5.14 заметна более низкая теплостойкость полимеров с занятыми положениями 2 и 4 в ароматическом аминном фрагменте. Выделяется аномально низкая  $T_c$  полибензоксазинов на основе *o*-толидинов, особенно в сравнении с бензоксазинами на основе *m*-толидинов и 3,5-диметиланилинов. Это может быть связано как со стерическими затруднениями при полимеризации, так и с образованием менее однородной сетки внутри- и межмолекулярных водородных связей или возможным свободным вращением бензольных колец вокруг  $\sigma$ -связи в бифенильном фрагменте, которого не наблюдается у полимера на основе P-*mt* [485], ввиду наличия в *meta*-положении метильных групп, затрудняющих это вращение [668]. Однако недостаточность данных рассуждений и противоречия в описанной в предыдущем разделе гипотезе Ишиды, сделали очевидной необходимость более детального исследования структуры сетки образующихся полимеров.

Для исследования реакционной способности бензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и гомологов фенола (*o*C-44d, *p*C-44d и P-44d) из калориметрических были получены зависимости конверсии приведенных мономеров от времени отверждения при 180 °C (рисунок 5.27) [314]. Отчетливо проявляется влияние заместителей в фенольном фрагменте на реакционную способность бензоксазиновых мономеров, которая снижается в ряду P 44d > *p*C-44d > *o*C-44d, что связано с негативным эффектом метильных групп, особенно при наличии последних в *ortho*-положении фенола, поскольку в таком случае они блокируют преимущественное положение, по которому протекает реакция роста цепи, а также оказывают стерическое влияние и способны образовывать внутримолекулярные водородные связи.

Отверждающиеся бензоксазины *oC*-44d и *pC*-44d растворимы вплоть до конверсии  $\alpha \approx 0.7$ . Из данных ГПХ определено, что вблизи точки потери растворимости система состоит преимущественно из мономера, димеров и меньшего количества олигомеров большего размера. На их  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах (рисунок 5.29) наблюдается уширение линий в области 4.57 и 5.31 м.д., которое указывает на образование олигомеров N,O-ацетальной структуры (схема (5.29)в). Помимо данных сигналов, на  $^1\text{H}$  ЯМР спектре *pC*-44d присутствует широкий сигнал в диапазоне 4.21 – 4.32 м.д., который связан с образованием олигомеров, состоящих из фенольных мостиков Манниха, образование которых возможно в результате внутримолекулярной перегруппировки N,O-ацетальной структуры (схема (5.29)д) или же путем протонирования атомов кислорода оксазиновых циклов (схема (5.29)б) [314].

На рисунке 5.31 представлены  $^{13}\text{C}$  твердотельные ЯМР спектры бензоксазина *P*-44d в процессе отверждения при 180 °С. Наличие сигнала в области 48 м.д., а также снижение интенсивности сигнала свободных *орто*-положений фенольного фрагмента в области 117.2 м.д., связано с образованием фенольных мостиков Манниха (нормальной полибензоксазиновой цепи). Появление сигнала в области 32 м.д. и дальнейший рост его интенсивности связаны с образованием фенол-фенольных и фенол-ариламиновых метиленовых мостиков (схемы (5.29)ж и (5.29)и), которые могут быть образованы вследствие дезаминирования в нормальной полибензоксазиновой цепи (фенольных мостиках Манниха) с образованием вторичных аминов и *орто*-хинонметида (схема (5.29)е). Последний является сильным электрофилом и способен алкилировать активированные ароматические соединения, тем самым приводя к передаче цепи и перераспределению сшивок в

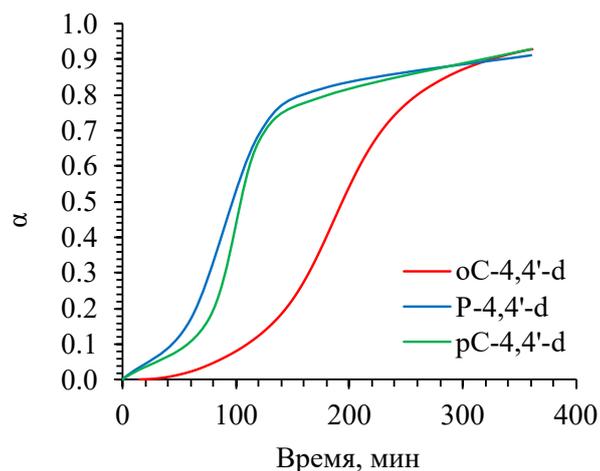


Рисунок 5.27 – Зависимость конверсии мономеров *oC*-44d, *pC*-44d, *P*-44d от времени отверждения [314]

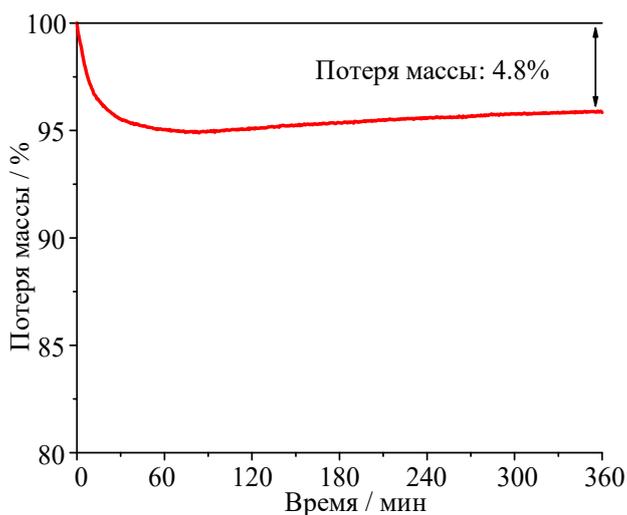


Рисунок 5.28 – Изотермическая термогравиметрическая кривая при полимеризации бензоксазина *P*-44d при 180 °С [314]

образующемся полимере. По схемам, приведенным в литературных источниках, данный процесс подразумевает алкилирование свободных *орто*-положений фенольного фрагмента с образованием фенолформальдегидных олигомеров, а также образование свободных вторичных и первичных аминов с последующим их улетучиванием из системы. В таком случае должна наблюдаться значительная потеря массы в процессе отверждения, однако при полимеризации дифункционального бензоксазина Р-44d потеря массы составила всего 4,8% (рисунок 5.28), что указывает на включение приведенных соединений в структуру полимера [314].

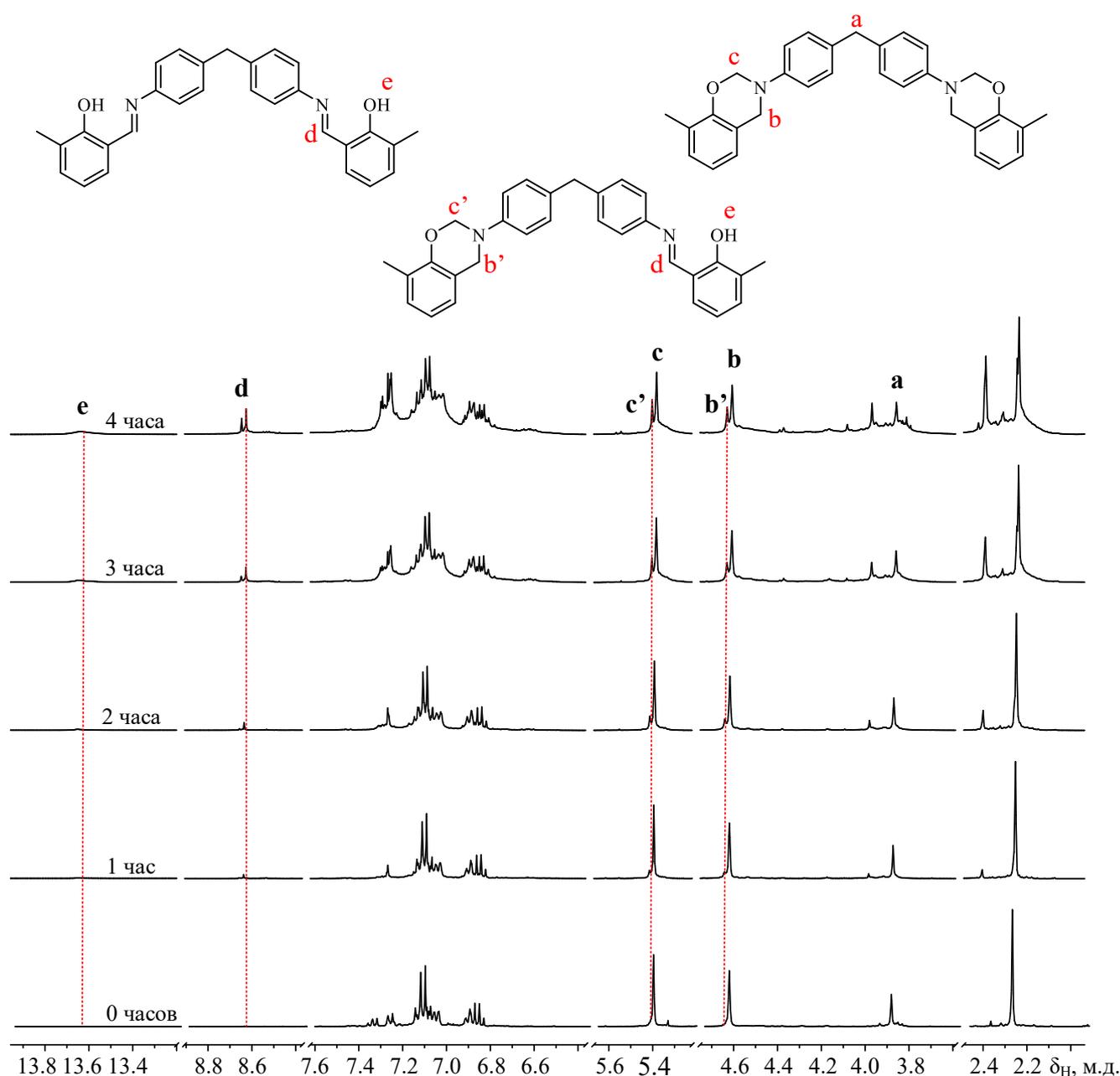


Рисунок 5.29 – <sup>1</sup>H ЯМР спектры бензоксазина оС-44d в процессе его отверждения при 180 °С [314]

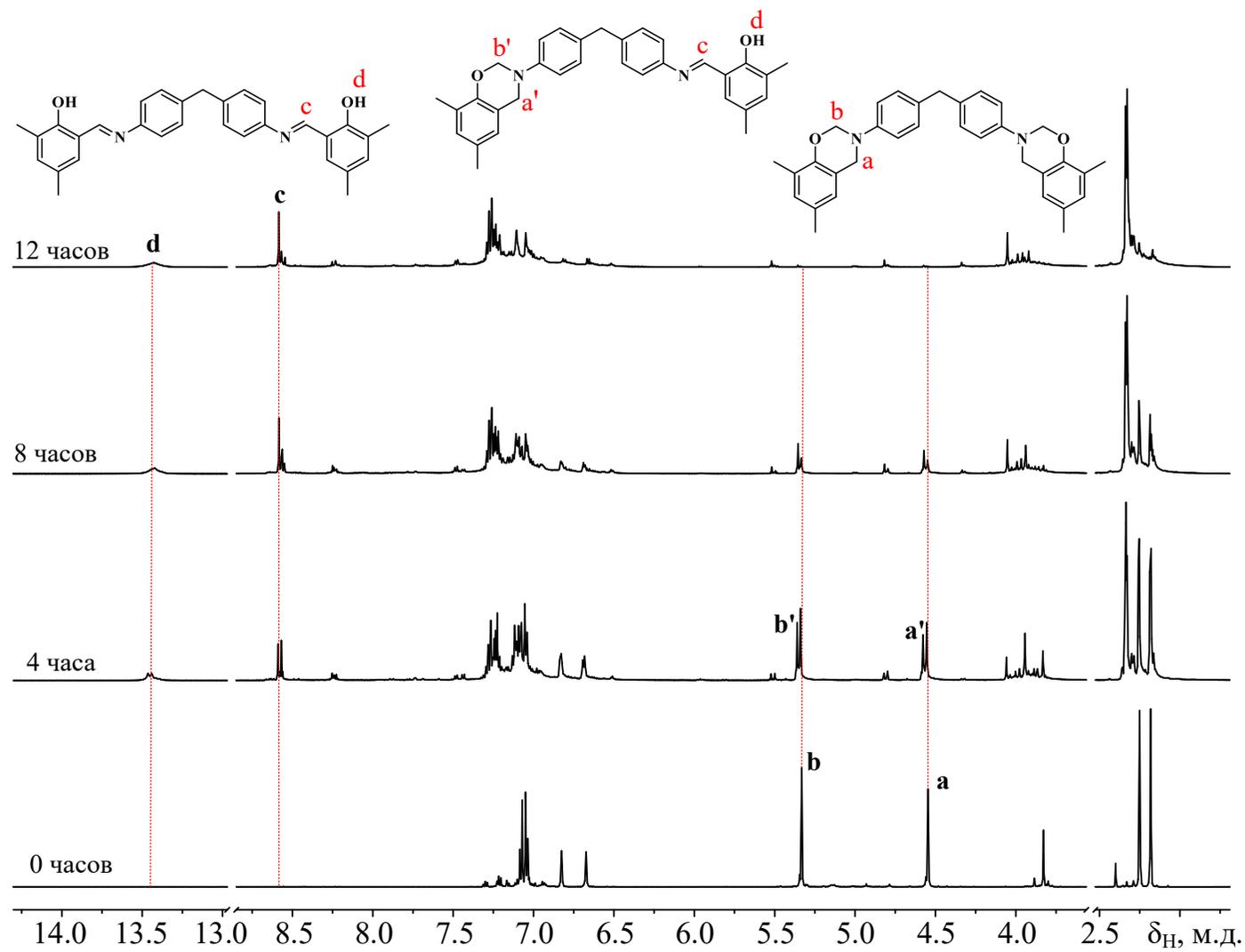
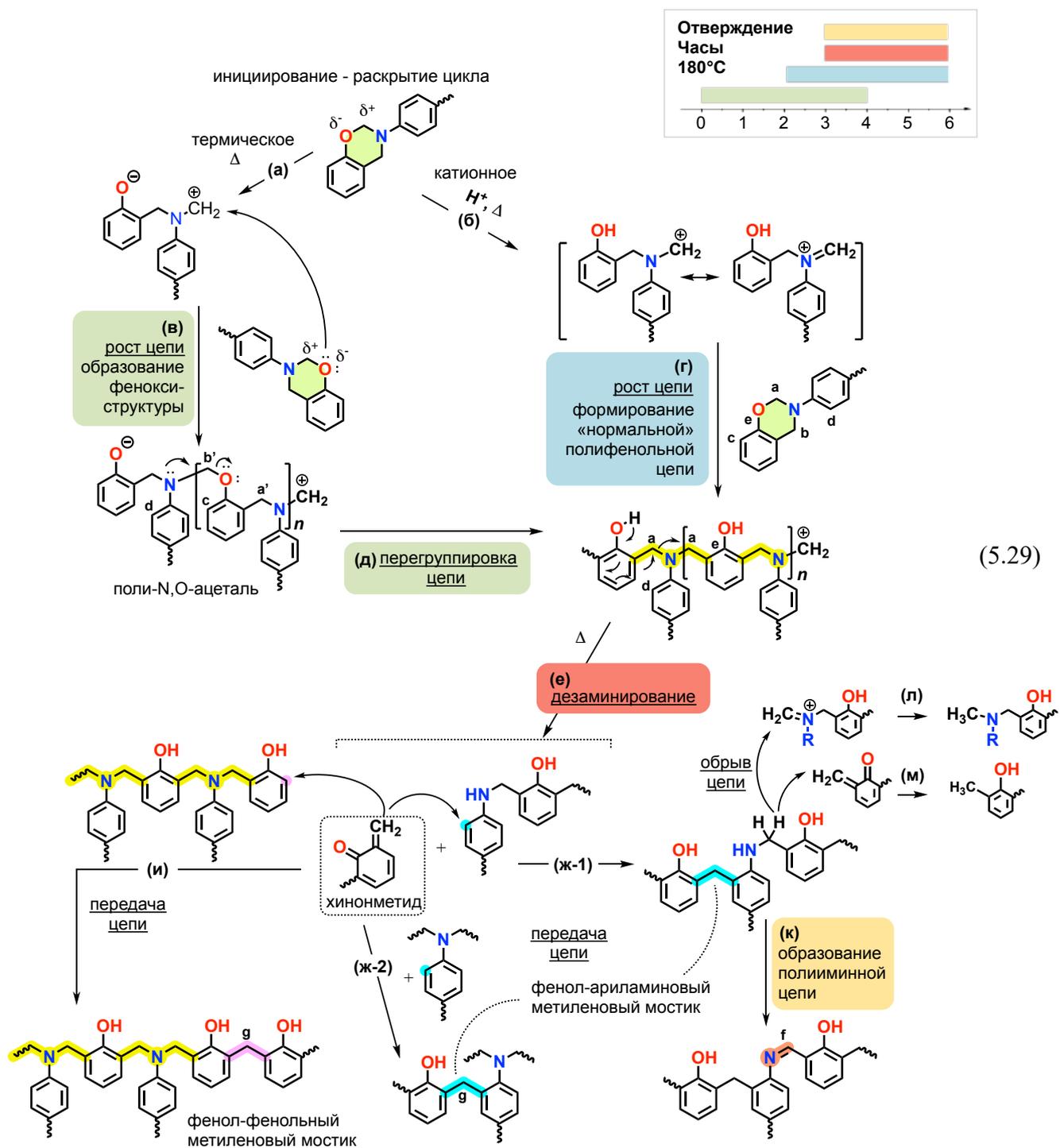


Рисунок 5.30 – <sup>1</sup>H ЯМР спектры бензоксазина 24X-44d в процессе егоотверждения при 180 °C [314]



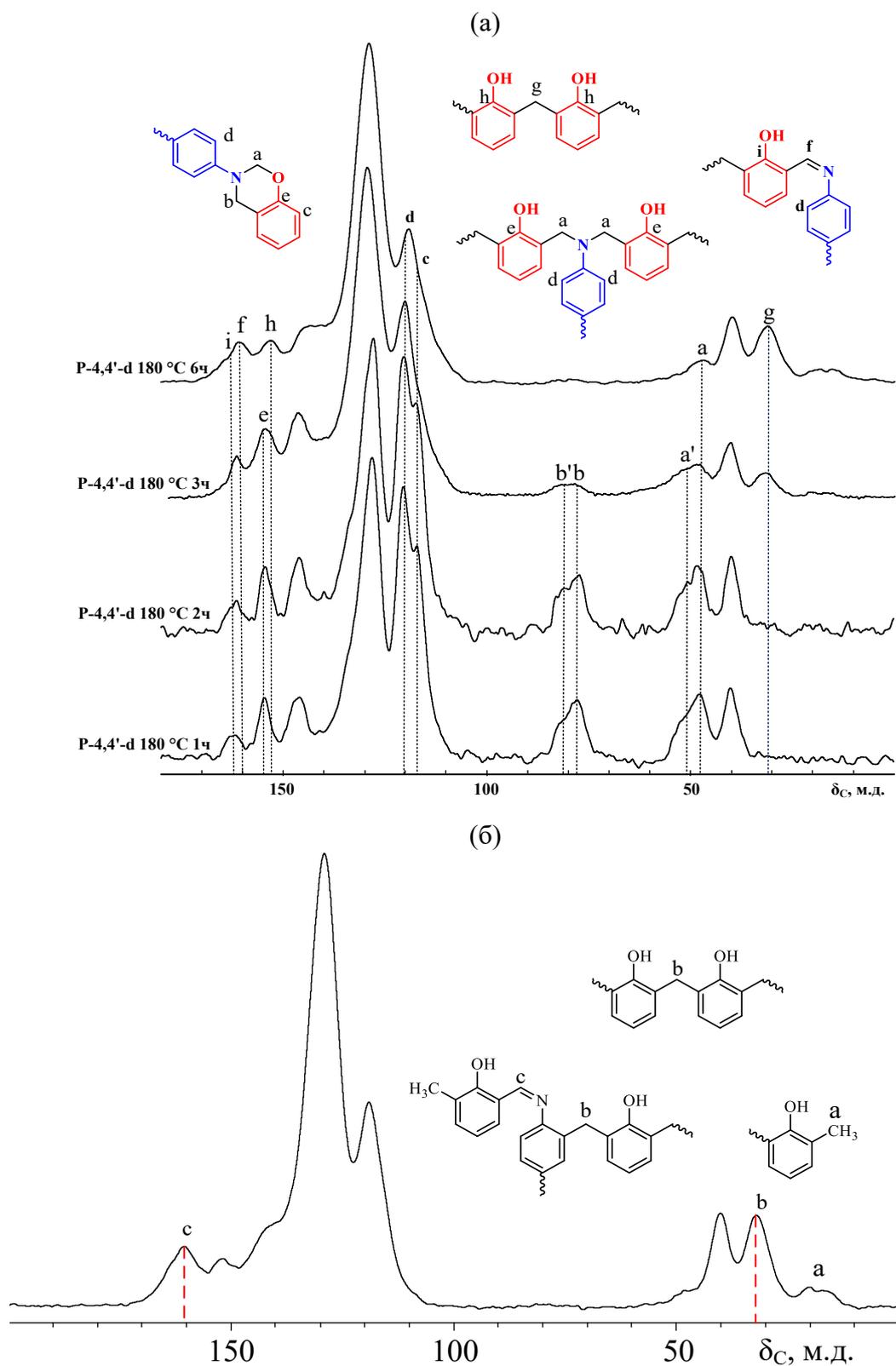


Рисунок 5.31 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры твердого тела P-44d отверждающегося при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и постотвержденного при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (б) [314]

На алкилирование *орто*-хинонметидом аминного фрагмента и образующихся вторичных аминов указывает наличие сигнала метиленовых мостиков в области 31.8 м.д. на  $^{13}\text{C}$  твердотельном ЯМР спектре бензоксазинового мономера оС-44d, отвержденного в течение 6

часов при 180 °С (рисунок 5.32). Данный химический сдвиг возможен только в случае образования *орто-орто* фенол-ариламиновых метиленовых мостиков, и поскольку в оС-44d нет свободных *орто*-положений в фенольном фрагменте, наличие данного сигнала указывает на алкилирование *орто*-положений аминного фрагмента, интенсивность сигнала которых в области 119 м.д. уменьшается [314].

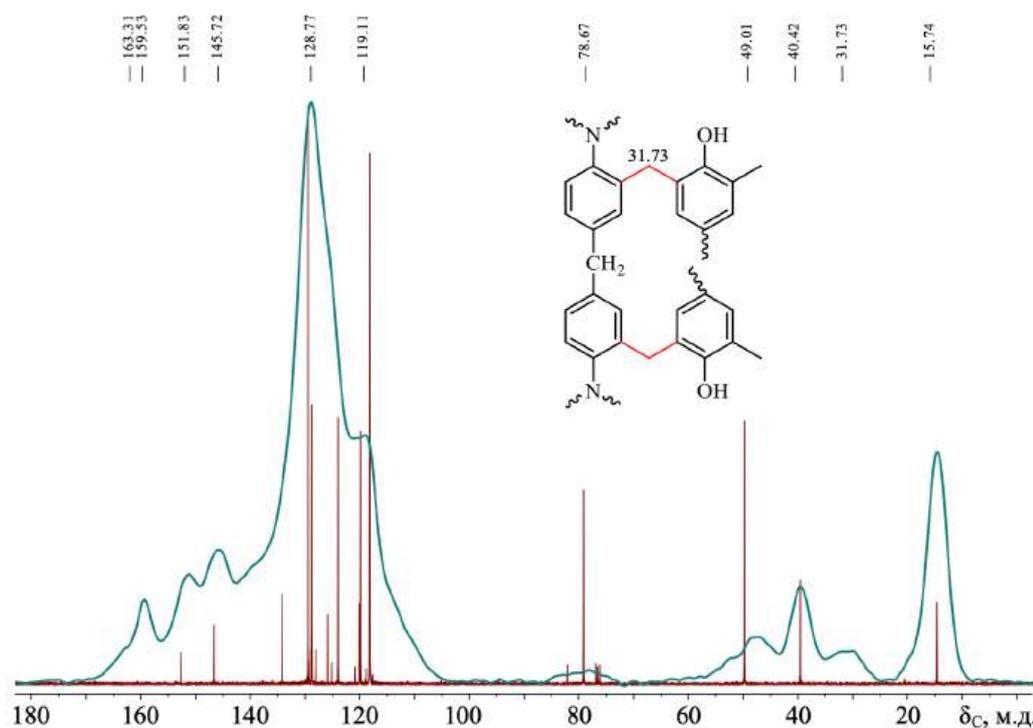
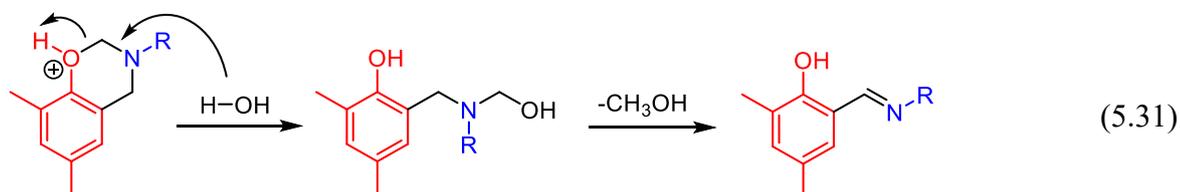


Рисунок 5.32 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры неотвержденного и отвержденного в течение 6 часов при 180 °С бензоксазинового мономера оС-44d [314]

Указанный выше факт потери  $\approx 5\%$  массы требует более подробного обсуждения, поскольку он может быть связан с образованием оснований Шиффа при полимеризации. Хотя в литературе и известна кольцево-цепная таутомерия тетрагидро-1,3-оксазинов (5.30) [377, 378, 669], факт образования оснований Шиффа в ходе термической полимеризации бензоксазинов на сегодняшний день не установлен. Ишида с коллегами предположили образование оснований Шиффа вследствие взаимодействия протонированного атома кислорода оксазинового цикла с молекулой воды и с последующим отщеплением молекулы метилового спирта по схеме (5.31) [376]. Однако эта реакция предполагает наличие в полимере значительных количеств воды. Следовательно, либо указанная вода является химически сорбированной и не может быть удалена обычными способами, либо образование основания Шиффа имеет иную природу, которую лишь предстоит установить. В пользу первого довольно убедительно свидетельствуют результаты РФЭС исследования poly-P-a. В то же время потеря массы в районе 5% часто

проявляется и в тщательно высушенных полимерах, и в инертной атмосфере, исключаяющей влияние влаги воздухе [314].



Образование оснований Шиффа также подтверждается масс-спектрами (рисунок 5.33). Как видно, бензоксазина оС-44d до и после отверждения в течение 3 часов при 180 °С помимо основного сигнала мономера с  $m/z = 461$ , у частично отвержденного образца наблюдаются сигналы с  $m/z = 435$  и 449, что соотносится с молекулярной массой оснований Шиффа, приведенных на масс-спектрах [314].

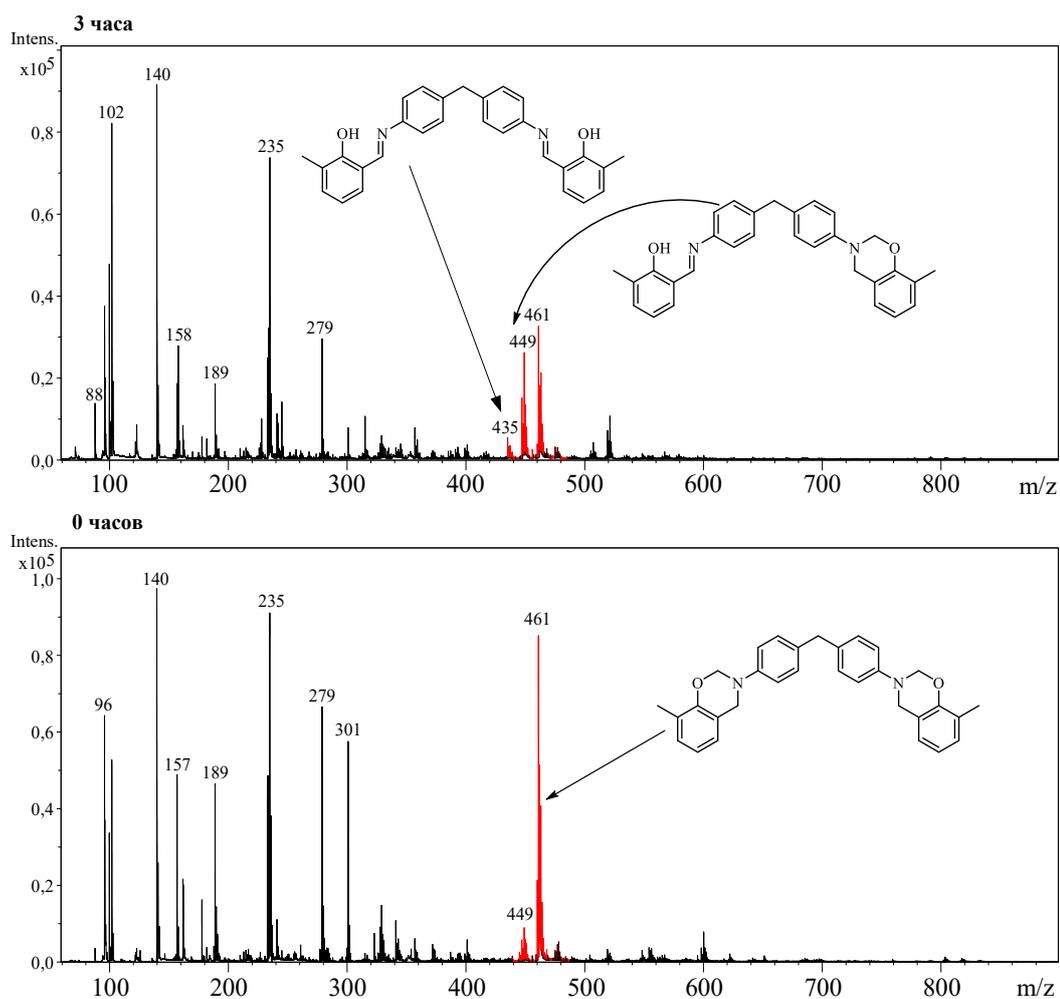


Рисунок 5.33 – Масс-спектры оС-44d в процессе отверждения при 180 °С [314]

Термолиз при 180 °С бензоксазина 24X-44d с заблокированными полимеризационноспособными *орто*- и *пара*-положениями в фенольном фрагменте привел лишь к образованию оснований Шиффа. Можно было бы предположить, что полимеризация могла бы пойти по свободному *орто*-положения аминного фрагмента. Однако в действительности этого не происходит и 24X-44d фактически не способен полимеризоваться. Это объясняется тем, что в других мономерах (P-44d, oC-44d и pC-44d) указанный реакционный центр в *орто*-положении амина вступает в реакцию с хинонметидами, которые, в свою очередь, формируются вследствие дезаминирования фенольных мостиков Манниха. Поскольку по нормальной схеме 24X-44d не полимеризуется, то последние и не образуются, следовательно не формируется реагент (хинометид) для взаимодействия с ариламиновым фрагментом [314].

Сигналы идентичные основаниям Шиффа также наблюдались на растворных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах, частично отвержденных бензоксазиновых мономеров oC-44d (рисунок 5.29) и pC-44d и твердотельных  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах P-44d (рисунок 5.31). Образование приведенных соединений происходит вследствие термической деструкции оксазиновых циклов на начальном этапе полимеризации, при этом при кипячении полибензоксазина poly(P-44d) в толуоле, в котором растворимы низкомолекулярные образующиеся основания Шиффа, потери массы не наблюдается, а сам имин из полимера не экстрагируется, что указывает на включение в полимерную цепь данных соединений, поскольку они также могут вступать в реакции ароматического электрофильного замещения; деструкции основной цепи (схема (5.29)е) или в следствие взаимодействия растущего центра с основной цепью полимера. Иминиевый катион может выступать в роли акцептора гидрид-иона, который переносится из альфа-положения к NH-группе и таким образом может приводить к обрыву цепи (схема (5.29)л). Другим способом обрыва может выступать восстановление =CH<sub>2</sub>-группы хинонметидного активного центра до метильной (схема (5.29)м) [314].

Описанные закономерности образования химической структуры справедливы и для дифенольного бензоксазинового мономера ВА-а, отвержденного также при температуре 180 °С [314]. Полученные твердотельные  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры представлены на рисунке 5.34. В отличие от полученных результатов, в работе [670], где осуществлялась термическая полимеризация бензоксазинового мономера ВА-а при температуре 150 °С, на  $^{13}\text{C}$  твердотельных ЯМР спектрах сигналы фенольных метиленовых мостиков обнаружены не были. При данной температуре химическая структура полимера преимущественно состоит из фенольных мостиков Манниха, что согласуется с данными о возможности дезаминирования последних при температурах 180 °С и выше [671]. Таким образом, в процессе термической полимеризации при 180 °С дифункциональных бензоксазинов можно выделить стадию инициирования с образованием цвиттер-ионного соединения или иона иминия, стадию роста цепи с формированием N,O-

ацетальной структуры, процесс перегруппировки фенокси структуры в фенольные мостики Манниха с последующим их дезаминированием и образованием вторичного амина.

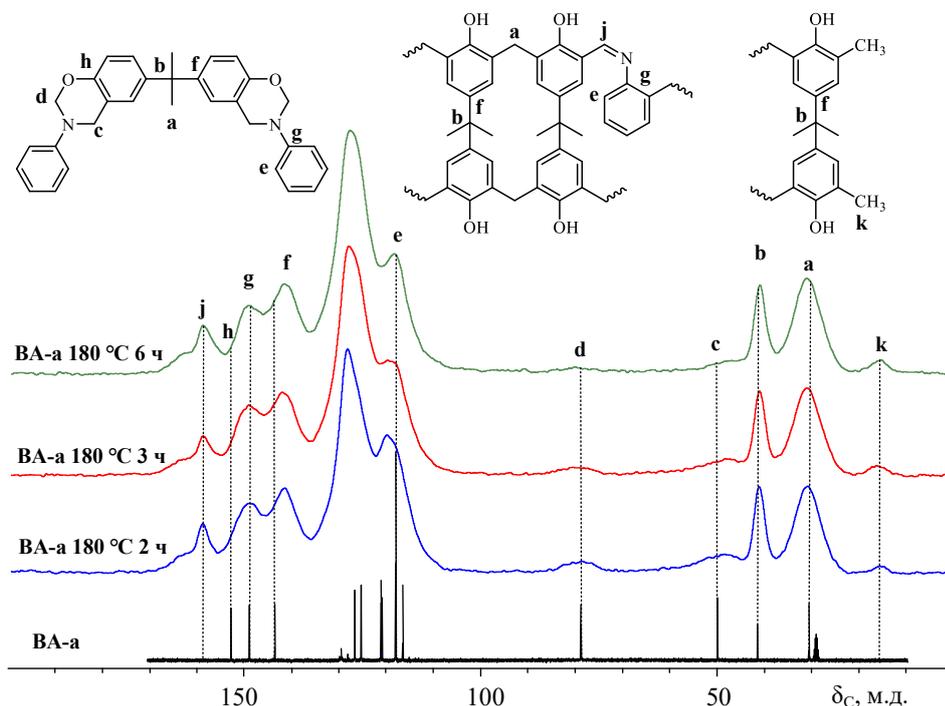
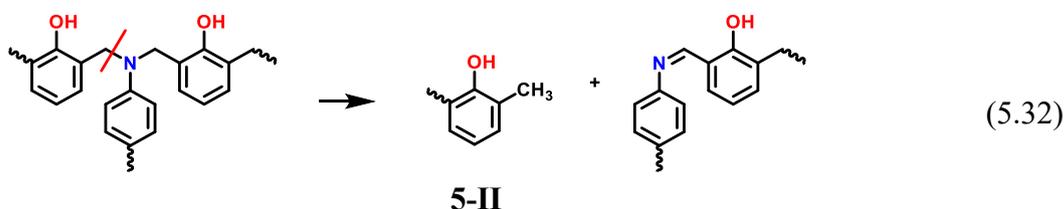


Рисунок 5.34 – Твердотельные MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры ВА-а, отвержденного при 180 °С [314]

Образование связей  $-\text{CH}=\text{N}-$  может происходить в результате протекания нескольких процессов: побочной реакции раскрытия оксазиновых циклов, переноса гидрид-иона из альфа-положения относительно  $\text{NH}$ -группы вторичного амина и деструкции основной цепи полимера (5.29) [314]. Другим возможным способом обрыва цепи является блокирование реакции алкилирования хинометидом вследствие восстановления последнего. Эквивалентным процессом является деструкция в полибензоксазиновой цепи по схеме (5.32). Эти предположения подтверждаются тем, что метильная группа в конечном фрагменте 5-II фиксируется на  $^{13}\text{C}$ -спектрах в области 20 м.д.



Очевидно, что восстановление цепи после дезаминирования играет важнейшую роль, поскольку при его затруднении (при блокировке или дезактивации активных центров в аминном или фенольном фрагментах) не образуется теплостойких и механически-прочных полимеров, и, напротив, при их активации, прежде всего при введении в *мета*-положения амина электронодонорных заместителей, свойства полимера повышаются.

#### 5.2.4 Выводы к разделу 5.2

Определены термические свойства полибензоксазинов на основе как известных мономеров, так и ранее неописанных (таблица 5.12). На основании данных  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии твердого тела с вращением под «магическим» углом установлена химическая структура и **составлена постадийная схема (5.29)** формирования полибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметанов и гомологов фенола в процессе отверждения при 180 °С [314]. Реакции (а-д) отражают не вызывающие сомнений общепринятые схемы инициирования и полимеризации бензоксазинов, которые приводят к полифенольной (нормальной структуре с мостиками Манниха с *орто*-соединением в фенольном фрагменте. Представление об участии *орто*- и/или *пара*-реакционных центров амина общепринято, однако объяснения природы данного факта ранее предложено не было. Согласно еще одной гипотезе, нормальная цепь полибензоксазина при термоллизе переходит в полифенолформальдегидную с выделением свободного амина. В настоящей работе только первый факт нашел подтверждение (реакция и).

Таким образом, сопоставление полимеризационной способности бензоксазинов, динамики изменения структуры формирующихся полимеров и их свойств позволяет сделать следующие выводы:

- в процессе термической полимеризации химическая структура полидибензоксазинов, состоящая из фенольных мостиков Манниха, подвергается дезаминированию (схема (5.29), реакция е), а *орто*-положение вторичного (ж-1) или третичного (ж-2) ариламинового фрагмента подвергается алкилированию *орто*-хинонметидным активным центром, образующимся в ходе этого процесса с образованием ариламиновых метиленовых структур [314];

- согласно предложенной схеме (к), после дезаминирования при полимеризации дибензоксазинов возможно образование полииминной цепи вследствие окисления  $\text{NHCH}_2$  фрагментов. Последнее возможно при участии хинонметидных (м) и/или иминиевых (л) активных центров и сопровождается восстановлением групп  $=\text{CH}_2$  до метильных и обрывом цепи. Альтернативной причиной может быть участие кислорода при отверждении на воздухе. Протекание указанных реакций подтверждается наличием полос поглощения  $\text{C}=\text{N}$ -связей в ИК-спектрах и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрами, а также, косвенно, ярко красным цветом полибензоксазинов, при бесцветном или желтом цвете мономеров;

- мономеры с блокированными 2 и 4 реакционными центрами фенола не полимеризуются. Экзо-эффект при их нагревании обусловлен лишь раскрытием циклов с образованием оснований Шиффа, однако роста цепи по схеме (5.29)-ж не происходит, несмотря на свободное *орто*-положение амина. Последнее, по-видимому, способно реагировать только с хинонметидами (но не с иминным активным центром). В случае же 24X-44d необходимый реагент (хинонметид), не

формируется, в то время как в других мономерах (P-44d, oC-44d и pC-44d и др.), он образуется при дезаминировании фенольных мостиков Манниха по схеме (5.29)-е [314];

– на примере неописанных ранее дибензоксазиновых мономеров на основе 3,3'- и 3,4'-диаминодифенилметана, сопоставление свойств которых с известным 4,4'-изомером видно, то полученные на их основе полибензоксазины характеризуются близкими плотностями сшивки, которые не коррелируют с их температурами стеклования и модулем накопления при нормальной температуре [314]. Это дает основание предположить, что термомеханические свойства в значительной степени определяются не только составом и плотностью сшивки, но и структурой, ее пространственной упаковкой и водородными связями.

При термической полимеризации происходит 4-5%-я потеря массы и может возникать связанное с ней порообразование. Это обусловлено, по-видимому, не выделением свободного амина (как предположено в литературе), а вследствие элиминирования метилена из фрагмента  $\text{NCH}_2\text{O}$  бензоксазинового цикла, предположительно в форме неустановленного соединения или метанола с предварительным гидролизом бензоксазинового цикла сорбированной влагой. В пользу последнего свидетельствуют данные РФЭС, содержащие признаки химически- и физически-адсорбированной воды в мономере. Вода при термической полимеризации монобензоксазина P-а интенсифицирует побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями [316, 384]. Кроме того, гидролиз бензоксазиновых циклов с образованием свободных метилольных групп приводит к образованию поперечных связей между макромолекулами poly-P-а, в результате он теряет растворимость.

На выборке из 13 мономеров видно, что присутствие электронодонорных заместителей в *мета*-положениях амина, способствует понижению температуры и ускорению полимеризации, повышению теплостойкости. Заместители в *орто*- и *пара*-положениях амина, напротив, замедляли полимеризацию (P-ot, P-q). По всей видимости, *пара* и *орто*-центры в аминных остатках мономеров «активируются» электронодонорными заместителями в *мета*-положении, и, наряду с *орто*-центрами фенола, участвуют в формировании цепи по реакциям **ж-1** и **ж-2** схемы (5.27). Однако в случае блокировки или дезактивации реакционных центров амина или фенола свойства полимера ухудшаются (P-ot, pC-44d, oC-44d), а при блокировке обоих центров фенола полимер вообще не формируется (24X-44d). Состав продуктов реакций (**е-к**) и соответствующая упаковка цепей полимеров вносят значительный вклад в их термомеханические свойства.

Большинство полимеров на основе мономеров типа Б или модифицированных фосфазенами мономеров типа А являются самозатухающими или полностью негорючими (таблицы 5.12, 5.16). Первые также отличаются высоким выходом кокса.

### 5.3 Полимеризация бензоксазинов в присутствии фосфазенов и эпоксидных олигомеров

Поскольку многие полимеры на основе дибензоксазинов (особенно типа А), а тем более их композиции с эпоксидами, не достигают уровня негорючести V-0 по UL-94, представлялось актуальным разработать способы их модификации для достижения негорючести при минимальном понижении других свойств. В настоящем разделе описаны результаты применения различных фосфазенов для модификации бензоксазинов.

#### 5.3.1 Полимеризация фосфазеносодержащих бензоксазинов

Процесс отверждения серии полученных фосфазеносодержащих бензоксазиновых олигомеров и мономера сравнения ВА-а был изучен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (таблица 5.15). Температуру стеклования полимеров БФ определяли на образцах массой ~10 мг, предварительно отвержденных по температурному режиму: 1 ч при 150°C, 2 ч при 180°C и 2 ч при 200°C.

Таблица 5.15 – Результаты ДСК фосфазеносодержащих бензоксазинов в процессе отверждения

Образец	Экзотермические характеристики процесса отверждения			
	Температура, °С			ΔH, Дж/г
	Начало	Пик	Конец	
ВА-а	233	242	252	346
БФ6-1	223	234	247	297
БФ6-2	209	227	250	283
БФ6-3	181	215	248	247
БФ3	203	224,8	252	207
БФ2	209	228,5	252	188
БФ1	218	237,4	254	120

<sup>1</sup> Определено как отношение тепловых эффектов полимеризации БФ6 и чистого ВА-а.

Из таблицы 5.15 видно, что с увеличением содержания фосфазенового компонента в БФ допустимые условия полимеризации становятся более мягкими. Как и в случае с фосфазеносодержащими эпоксидными смолами, это может быть обусловлено как каталитическом эффектом фосфазеновых фрагментов, так и возможным присутствием полифенольных олигомерных побочных продуктов.

Температура стеклования полученных полибензоксазинов изменяется незначительно, причем нами наблюдались существенные различия в величинах  $T_c$  образцов, отвержденных по заданному режиму и полученных повторным сканированием в приборе ДСК. Выявлено, что для определения  $T_c$  полибензоксазинов по методу ДСК, предпочтительно использовать

предварительно отвержденные образцы. Хотя при нагревании до 300°C со скоростью 10 град/мин отверждение происходит полностью, о чем свидетельствует отсутствие экзотермических эффектов при повторном сканировании, по всей видимости, образуется дефектная полимерная сетка, характеризующаяся более низкой температурой стеклования. Понижение экзотермического эффекта при отверждении пропорционально вычисленному содержанию оксазиновых колец (из расчета на 100% выход мономера ВА-а и гексазамещенный фосфазен с шестью оксазиновыми кольцами). Пониженное содержание оксазиновых циклов в образце ВР-3 связано с повышенной долей олигофосфазенов с бисфенольным мостиком в структуре.

При содержании фосфазена свыше 30% (1.5% фосфора) в композиции (БФ6-2, БФ6-3) материал имеет максимальную стойкость к горению по стандарту UL-94 (таблица 5.16).

Таблица 5.16 – Термические и механические свойства полибензоксазинов

Параметр	Образец						
	ВА-а	БФ6-1	БФ6-2	БФ6-3	БФ1	БФ2	БФ3
Температура стеклования, °С	157	164	158	158	120	137	150
Кислородный индекс	31/30	32/34	32/36	32/39	-/43	-/41	-/40
Категория по UL-94	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Прочность при изгибе, МПа	60	64	84	75	55	64	68

<sup>2</sup> Рассчитано по уравнению Ван-Кревелена-Ховтайзера (5.33) / определено по стандарту ASTM D2863.

При максимальном содержании фосфазена БФ6 композиция имеет кислородный индекс 39. Интересно, что экспериментальные значения кислородного индекса оказались выше вычисленных значений предельного кислородного индекса (*ПКИ*) с использованием эмпирического уравнения Ван-Кревелена-Ховтайзера (5.33) [672], связывающего *ПКИ* с коксовым остатком (*КО*):

$$\text{ПКИ} = 17,5 + 0,4 \cdot \text{КО} \quad (5.33)$$

Детальное выяснение причин такого поведения является предметом дальнейших исследований, однако можно предположить, что в данном случае причиной являются не завышенные экспериментальные значения кислородного индекса (которые обычно превышают 40 для бензоксазинов, содержащих близкие количества фосфазенов [121]), а необычайно низкие значения коксового остатка фосфазеносодержащих полибензоксазинов (последние для всех известных из литературы фосфазеносодержащих полибензоксазинов выше полученных нами [165, 229]). Фосфазеносодержащие бензоксазины пониженной функциональности мало отличались по

свойствам от ВА-а, но обеспечивали превосходные показатели негорючести несмотря на несколько меньшую теплостойкость. БФ были негорючими при содержании фосфора 2% и более. Добавление 20-30% БФ6 способствовало повышению прочности композиций на изгиб.

Из сопоставления данных динамического ТГА (таблица 5.17) при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере видно, что по значениям температур начала потери массы, а также температур 5 и 10%-ной ее потери, прослеживается способность циклотрифосфазеновых структур несколько замедлять разложение.

Таблица 5.17 – Результаты термогравиметрического анализа полимеров на основе ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазинов

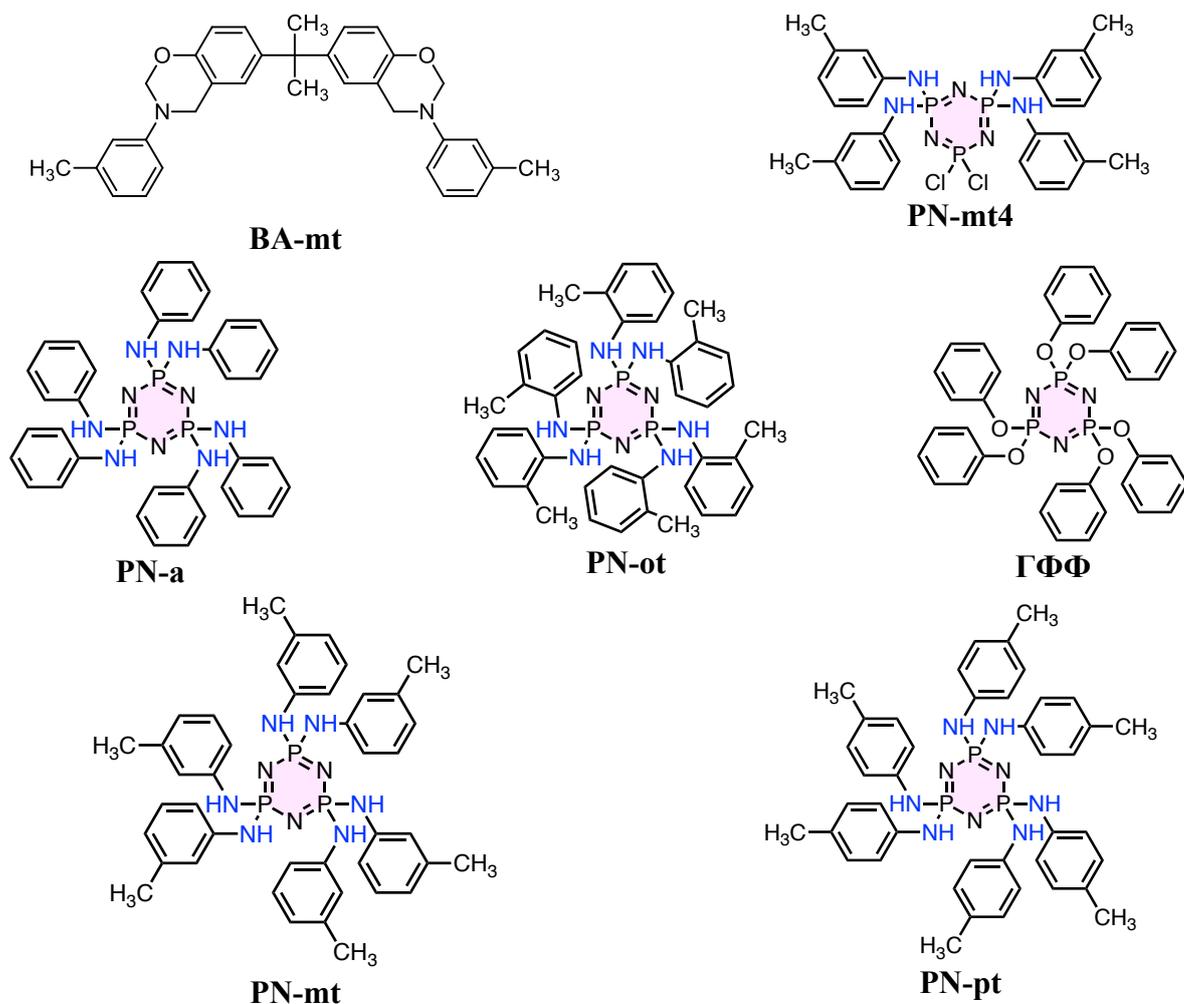
Параметр	На воздухе				В среде аргона			
	ВА-а	БФ6-1	БФ6-2	БФ6-3	ВА-а	БФ6-1	БФ6-2	БФ6-3
<b>Температуры деструкции (°С)</b>								
Начальная	290	302	312	315	285	303	320	303
$T_{5\%}$	318	330	338	336	314	324	338	336
$T_{10\%}$	351	365	366	363	347	349	363	359
<b>Коксовый остаток (масс.%)</b>								
при 600°С	22	32	35	35	35	40	39	38
при 700°С	0	9	18	19	34	38	38	36
при 800°С	0	1	2	2	33	37	36	35

Из данных ТГА (таблица 5.17), полученных в инертной атмосфере в сравнении с данными, полученными в атмосфере воздуха, по показателям температуры начала потери массы,  $T_{5\%}$  и  $T_{10\%}$  хорошо видна способность циклотрифосфазеновых ядер ингибировать окисление, наиболее стойкими к окислению кислородом оказались композиции БФ6-3 и БФ6-2. Наибольшим коксовым остатком в инертной среде обладает композиция БФ6-1 с 25%-ным содержанием фосфазенового компонента. В целом фосфазен в составе бензоксазина способствует увеличению термостойкости и выхода кокса, а также несколько замедляет деструкцию в диапазоне 350-600 °С.

### 5.3.2 Полимеризация бензоксазинов в присутствии фенокси- и ариламинофосфазнов

Описанная повышенная реакционная способность бензоксазин-фосфазенов в сравнении с немодифицированным ВА-а выявила необходимость целенаправленного исследования эффекта от введения фосфазенов на полимеризацию бензоксазинов. Кроме того, поскольку синтез функционализированных бензоксазин-фосфазенов трудоемок, а немодифицированные базовые полибензоксазины на основе дифенолов (poly-(ВА-а), poly-(BF-а), poly-(ВА-mt) не всегда достигают максимального уровня стойкости горению (V-0 UL-94), представлялся актуальным поиск новых антипиренов для модификации последних, а также их ускорения полимеризации. С

учетом известных каталитических свойств имидазолов была выдвинута гипотеза, что аналогичными свойствами могут обладать толуидин-замещенные ариламиноциклотрифосфазены. Влияние ариламинофосфазенов на полимеризацию бензоксазинов и свойства полимеров на основе оценивали на примере мономера ВА-*mt*, а в качестве модификаторов использовали синтезированные ранее органофосфазены **PN-ot**, **PN-pt**, **PN-mt**, и **PN-mt4**, а также **ГХФ** и **ГФФ**:



Влияние выбранных модификаторов на процесс отверждения исследовали методом ДСК в сканирующем режиме (таблице 5.18). **ГФФ** практически не влияет на отверждение ВА-*mt*, то есть является антипиреном аддитивного типа. **PN-a** плохо диспергировался в системе, поэтому также являлся практически инертным.

Анализ процессов отверждения композиций мономер ВА-*mt* – ариламинофосфазен (таблица 5.18) свидетельствует, во-первых, о заметном снижении значения энтальпии полимеризации во всех системах. В наибольшей степени это проявляется в присутствии 20 м.ч. **PN-ot**, где тепловой эффект понижается в 1,7 раза. Во-вторых, видно, особенно для системы ВА-*mt*+**PN-mt**, что введение катализатора понижает на 20-30 °С температуру отверждения композиции. В-третьих, можно констатировать понижение температуры стеклования (таблица

5.19) всех систем при добавлении ариламинофосфазена, наиболее проявляющееся в случае PN-ot и PN-mt – понижение  $T_c$  на 34-60 и 42-47 °С соответственно.

Таблица 5.18 – Основные параметры отверждения ВА-mt в присутствии органофосфазеновых модификаторов по данным ДСК

Модификатор	Масс. ч. фосфазена на 100 м.ч. мономера	Начало отверждения $T_{onset}$ , °С	Пик отверждения $T_{peak}$ , °С	Завершение отверждения $T_{end}$ , °С	Энтальпия $\Delta H$ , Дж/г
Чистый ВА-mt	-	224,6	233,3	241,8	320
PN-mt	5	203,5	218,0	236,2	312
	10	200,4	216,0	238,2	301
	15	196,5	214,0	242,3	286
	20	195,8	217,0	247,2	261
	30	184,8	209,9	255,7	252
PN-ot	10	196,4	209,0	225,3	280
	20	190,6	204,9	222,0	277
	30	186,7	201,6	218,8	269
PN-pt	10	196,4	209,0	225,3	280
	20	190,6	204,9	222,0	277
	30	186,7	201,6	218,8	269
ГФФ	5	223,4	232,4	243,1	291
	10	223,7	233,0	243,1	262
	15	224,7	233,5	242,1	254
ГХФ	5	121,7 (142,1) <sup>1</sup>	146,1 (189,9) <sup>1</sup>	167,5 (227,6) <sup>1</sup>	209
	10	122,4 (139,2) <sup>1</sup>	143,6 (187,1) <sup>1</sup>	167,9 (225,8) <sup>1</sup>	216
	15	121,8 (134,7) <sup>1</sup>	138,6 (185,1) <sup>1</sup>	155,5 (224,8)	225
PN-mt4	5	196,4	209,0	225,3	280
	10	190,6	204,9	222,0	277
	15	186,7	201,6	218,8	269

<sup>1</sup> второй пик после разделения (рисунок 5.38).

Для определения ключевых термических характеристик по данным ДСК и ТГА все исследуемые композиции также были отверждены при 180°С в течение 6 часов (таблица 5.19). Температура стеклования чистого ВА-mt, отвержденного в таких условиях, составила 203,3°С (конверсия 88%). После стеклования наблюдался экзотермический пик в области 250 °С с энтальпией 38,4 Дж/г, соответствующий доотверждению полибензоксазина. Степень отверждения в данных условиях растет с увеличением концентрации PN-mt в композициях. Наличие остаточной энтальпии свидетельствует о неполном отверждении составов с содержанием менее 10 м.ч. Увеличение концентрации PN-mt в смеси до 10 масс.ч. и выше приводит к появлению эндотермического пика в области 240°С, соответствующего температуре

плавления чистого PN-mt. Это указывает на неполную совместимость модификатора с матрицей и является вероятно одной из причин понижения температуры стеклования с 206,5°C для немодифицированного состава до 165 и 160°C и для композиций, содержащих 10 и 30 м.ч. PN-mt соответственно [485, 673, 674].

Таблица 5.19 – Характерные температуры данных ТГА, ДСК и кислородный индекс отвержденных образцов и данные ТГА чистых модификаторов

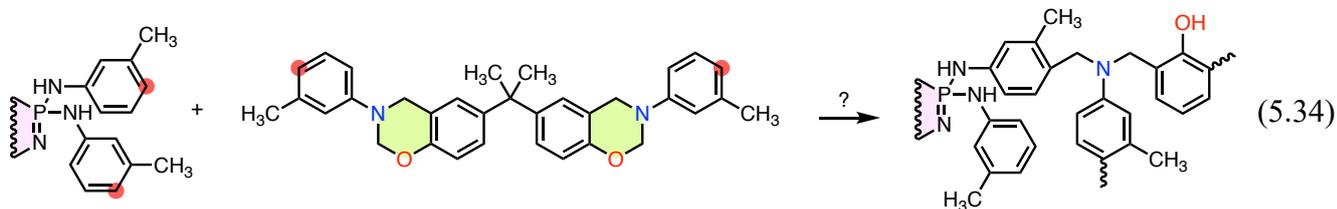
Модификатор	Масс. частей фосфазена на 100 м.ч. мономера	ТГА (в среде аргона)			ДСК		Кислородный индекс <sup>2</sup>	UL-94
		Начало потери массы T <sub>onset</sub> , °C	Потеря 5% массы T <sub>5%</sub> , °C	Остаточная масса (Ar, 1000°C), %	T <sub>c</sub> , °C	ΔH <sub>res</sub> <sup>1</sup> , Дж/г		
Чистый ВА-mt	-	348,5	358,5	30,38	203	38,4	27	V-1
PN-mt	5	329,1	329,2	26,49	181	9,3	28	V-1
	10	324,8	327,1	27,74	167	-	29	V-1
	15	322,9	327,0	29,20	160	-	29	V-0
	20	-	-	-	162	-	30	V-0
	30	-	-	-	160	-	30	V-0
PN-ot	10	-	-	-	178	-	28	V-1
	20	-	-	-	195	-	29	V-1
	30	-	-	-	190	-	30	V-0
PN-pt	10	-	-	-	189	-	28	V-1
	20	-	-	-	189	-	28	V-1
	30	-	-	-	182	-	30	V-0
ГФФ	10	345,9	350,1	32,52	196	21,7	31	V-1
	20	342,6	341,9	30,91	187	14,4	30	V-1
	30	336,5	336,5	29,20	176	9,1	29	V-0
ГХФ	5	298,7	304,7	28,27	161	0	29	V-1
	10	299,6	306,1	29,88	193	0	30	V-0
	15	312,5	319,6	35,22	222	0	32	V-0
PN-mt4	5	307,2	318,3	31,43	159	1,0	30	V-1
	10	313,1	320,0	32,51	159	0	31	V-1
	15	314,4	320,3	33,49	161	0	31	V-0
Чистый ГХФ	-	119	-	4,56	-	-	-	-
Чистый PN-mt4	-	258	-	34,82	-	-	-	-
Чистый PN-mt	-	254	-	49 / 30,74 <sup>3</sup>	-	-	-	-
Чистый PN-ot	-	258	-	39 / н.д. <sup>3</sup>	-	-	-	-
Чистый PN-pt	-	265	-	43 / н.д. <sup>3</sup>	-	-	-	-
Чистый ГФФ	-	332	-	3,90	-	-	-	-

<sup>1</sup> Остаточная энтальпия при повторном сканировании отвержденных композиций.

<sup>2</sup> Для расчета использовались значения выхода полукокса при 1000°C.

<sup>3</sup> В числителе при 800°C, в знаменателе при 1000°C.

Для более детального исследования процесса отверждения по совокупности эффектов от его введения, а так же с учетом большей термостойкости и гипотезе о возможном ковалентном встраивании в полибензоксазиновую матрицу по схеме (5.34) был выбран модификатор PN-mt.



Кинетику отверждения исследовали на примере состава ВА-mt и 10 м.ч. PN-mt основе неізотермических измерений ДСК со скоростями нагрева 5, 10 и 20°C/мин [673, 674]. Использовали два подхода: безмодельный изоконверсионный (метод Фридмана) и модельный подход. Энергия активации была рассчитана методом Фридмана [675], который заключался в построении зависимости (5.35) логарифмического уравнения (5.36), где энергия активации определяется по углу наклона линеаризованной кривой. Результирующая зависимость представлена на рисунке 5.35.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha - (1/T), \quad (5.35)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (5.36)$$

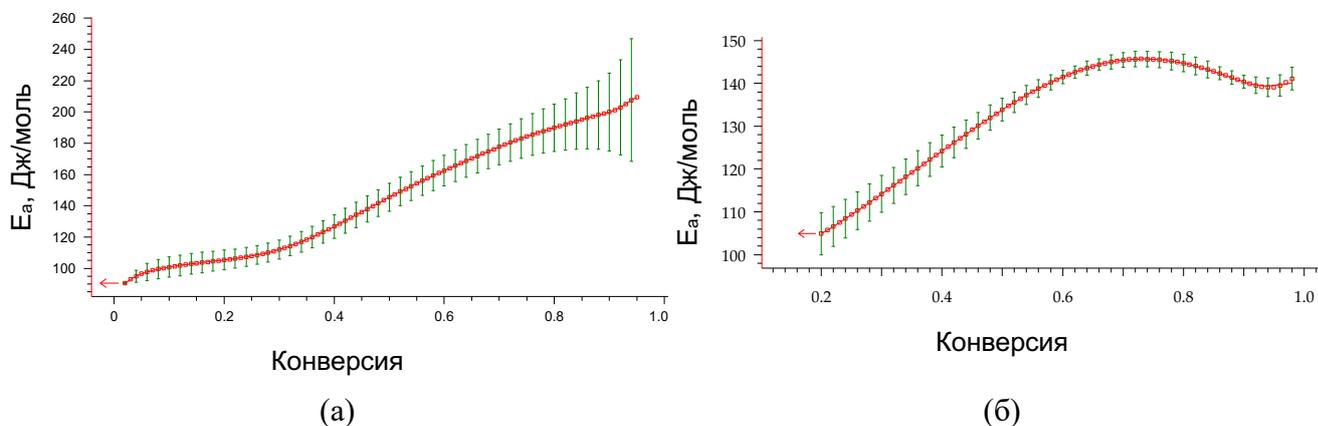


Рисунок 5.35 – Зависимость  $E_a$  процесса неізотермического отверждения чистого мономера ВА-mt (а) и его смеси с 10 м.ч. PN-mt (б) от конверсии

Энергия активации процесса отверждения чистого мономера ВА-mt и его смеси с 10 м.ч. PN-mt варьируется в пределах 100-215 и 105-148 кДж/моль соответственно (рисунок 5.35), что свидетельствует об активности катализатора, причем снижение энергии активации выражено при конверсиях выше 60%. Характер зависимостей  $E_a$  указывает на многоступенчатую схему отверждения (две параллельные независимые реакции, либо две конкурентные реакции). Наличие пика является признаком двух независимых реакций. Однако постоянное возрастание

$E_a$  обычно связывают с конкурирующими реакциями. Кроме того, увеличение площади пика, наблюдаемое при изменении скорости нагрева (рисунок 5.36б), является достаточным доказательством наличия конкурентных реакций [673, 674]. Повышения  $E_a$  на заключительной стадии каталитического отверждения может быть связано с возрастанием роли диффузионного контроля [578, 676, 677].

В случае модельного подхода не удалось получить точной аппроксимации с использованием одноступенчатых моделей. Этот факт хорошо коррелирует с упомянутыми выше результатами на основе метода Фридмана. Поэтому после деконволюции неизотермических ДСК-кривых (рисунок 5.36а), их кинетические параметры были рассчитаны по отдельности с последующим объединением как описано в работе [678]. Попытка использовать изоконверсионный подход, моделирующий схему двух конкурентных реакций, не увенчалась успехом. Только использование схемы двух последовательных реакций позволило получить достаточно точную модель отверждения (верификация показана на рисунке 5.36).

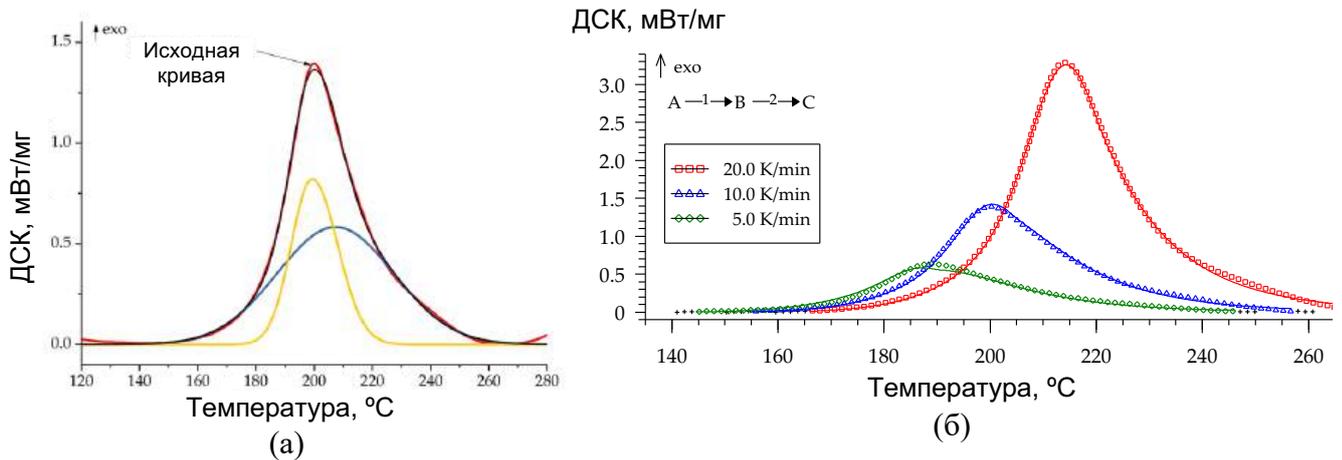


Рисунок 5.36 – Кривые ДСК отверждения композиций ВА-*mt* и 10 м.ч. РN-*mt*: а – Разделение пиков при скорости нагревания 10°C/мин (красная линия – исходная кривая, желтая и синяя линии – разделенные пики, черная линия – модель (сумма разделенных пиков); б – сравнение экспериментальных (символы) и расчетных (сплошные линии) кривых ДСК: (□) 20°C/мин, (Δ) 10°C/мин, (◇) 5°C/мин.

Наиболее подходящей для двухстадийной схемы отверждения оказалась расширенная модель Праута-Томпкинса (5.37) и (5.38):

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (5.37)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (5.38)$$

Исследование кинетики подтвердило каталитические свойства и выявило сложный, двухстадийный, характер процесса отверждения модифицированной композиции ВА-*mt* и 10 м.ч. РN-*mt*. Полученная кинетическая модель отверждения была построена с использованием двухступенчатой схемы последовательных реакций и расширенной модели Праута-Томпкинса.

В ИК-спектре мономера ВА-*mt* полосы при 948 и 1235  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи С–О–С, а при 752  $\text{см}^{-1}$  – внеплоскостным изгибным колебаниям Ar–H в оксазиновом кольце. В спектрах полученных полибензоксазинов (рисунок 5.37) интенсивности этих полос значительно уменьшаются, и появляется уширенная полоса при 3420  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп, связанных водородными связями [316]. Добавление антипирена в композицию независимо от его количества практически не проявляется в спектрах. Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод о неучастии *орто*- и *пара*-положений PN-*mt* в реакции отверждения и образовании ковалентных связей между PN-*mt* и ВА-*mt* [485, 673, 674].

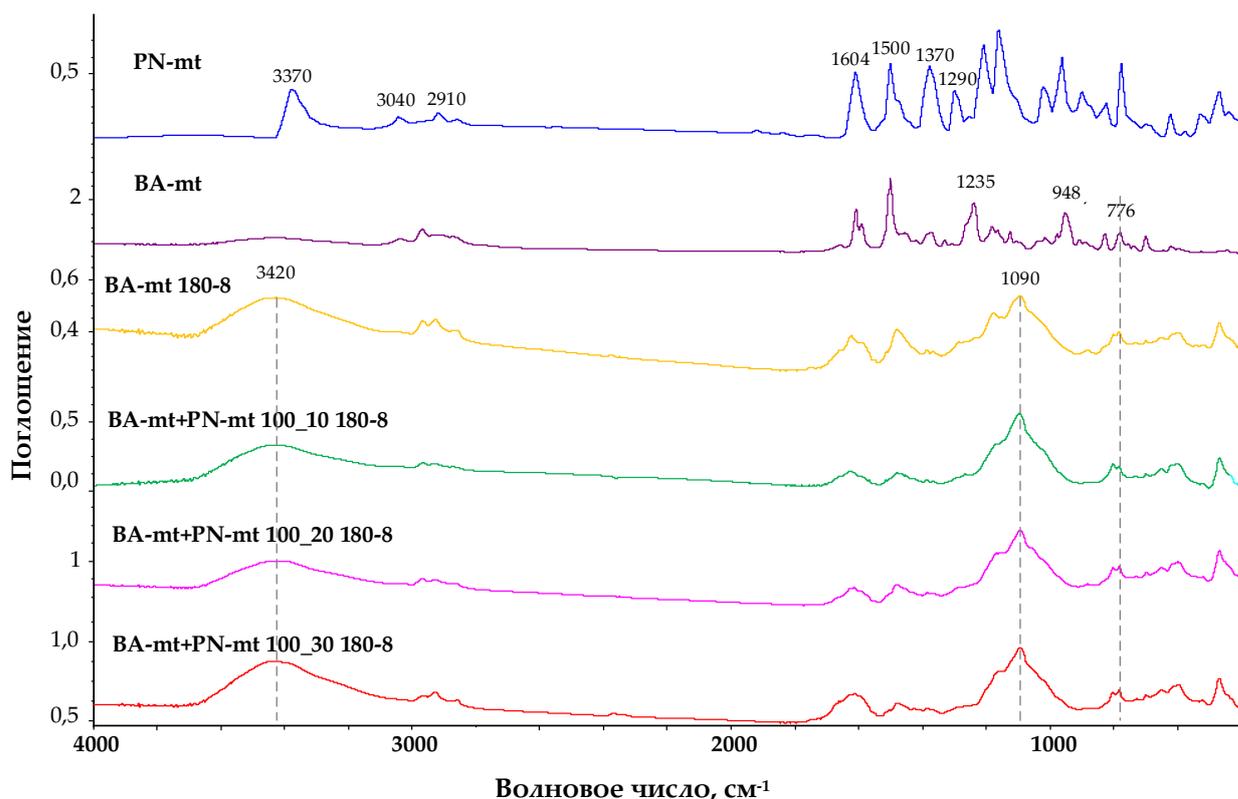
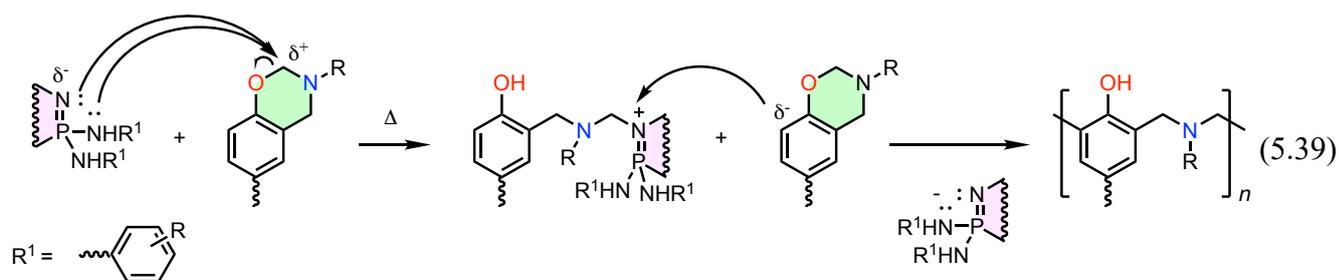


Рисунок 5.37 – FTIR-спектры PN-*mt* (а), мономера ВА-*mt* (б), отвержденного ВА-*mt* (с) и отвержденных композиций, содержащих 100 частей по массе ВА-*mt* и 10 (д), 20 (е) и 30 (е) масс.ч. PN-*mt*.

На этих основаниях можно предположить, что каталитический эффект обусловлен нуклеофильной атакой неподеленной электронной пары атома азота (вторичного азота в ариламинового радикала или атомов азота фосфазенового цикла) в PN-*mt* на атом С метиленового мостика в оксазиновом кольце, согласно схеме (5.39) [485].



Введение ГХФ в композицию привело к значительному снижению температуры начала и пика отверждения. Процесс отверждения характеризуется сложным механизмом, состоящим как минимум из двух стадий. Поэтому было проведено разделение пиков (рисунок 5.38). Соотношение площадей первого и второго пиков подряд для композиций ГХФ-5, ГХФ-10, ГХФ-15 составило 19:81, 72:28, 81:19 соответственно, то есть при увеличении содержания ГХФ начинает доминировать низкотемпературная стадия. Полимеризация, катализируемая HCl, соответствовала первому пику (рисунок 5.38а) в сравнительно низкотемпературной области 120-150°C. С повышением температуры автокаталитический эффект становился более значительным, связанный с увеличением концентрации гидроксильных групп при полимеризации. Дальнейшее отверждение композиции приводит к снижению подвижности молекул и уменьшению концентрации HCl из-за исчерпания P-Cl-связей, стерических затруднений и фиксации HCl третичными атомами азота в образовавшихся мостиках Манниха. Этот приводит к переходу отверждения ко второй стадии отверждения и к появлению второго широкого пика на кривой ДСК, соответствующего термической гомополимеризации бензоксазина и образованию P-O-связей в более типичном для каталитической полимеризации температурном интервале 180-200 °С. При увеличении содержания ГХФ первая стадия преобладает над второй, что сопровождается ростом количества выделяемого тепла. При большом содержании ГХФ выделяющийся хлороводород может быть легко обнаружен качественной реакцией, а получаемый полимер является теплостойким и хрупким, что объясняется образованием дополнительных поперечных сшивок с участием P-Cl и OH-групп формирующегося полибензоксазина по схеме (5.40).

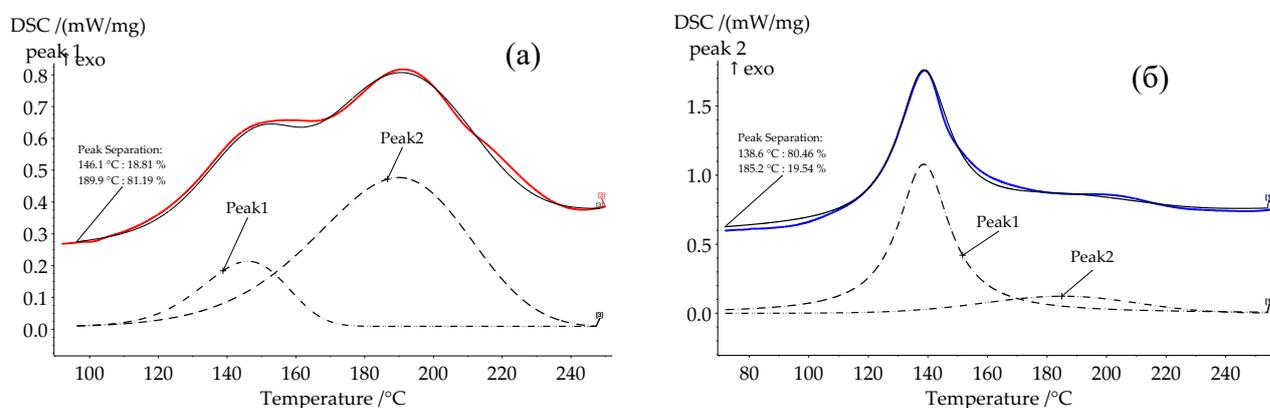
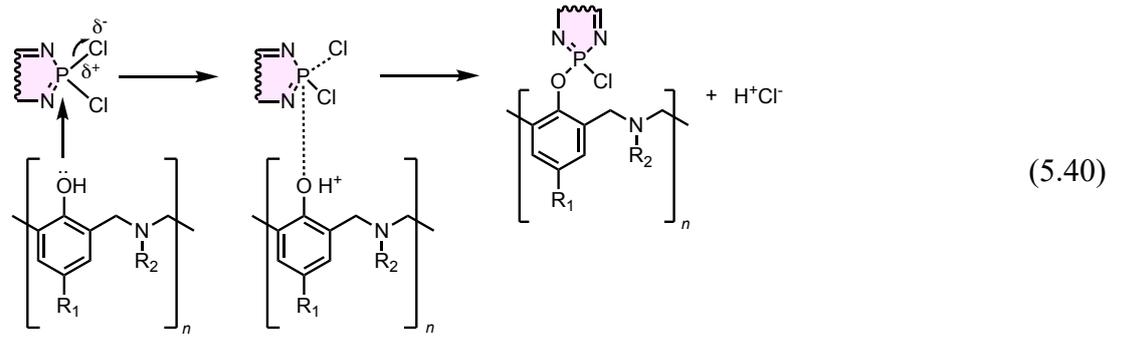


Рисунок 5.38 – ДСК отверждения ВА-mt в присутствии 5 (а) и 15 (б) м.ч. ГХФ



Несмотря на высокую активность, применение ГХФ на практике осложнено интенсивным выделением хлороводорода, который, являясь высокоактивным катализатором, вызывает гель-эффект. Более перспективными с прикладной точки катализаторами являются PN-mt и PN-mt4. Каталитический эффект последнего обусловлен, помимо нуклеофильности атомов азота фосфазенового ядра и в заместителей, высвобождением HCl [317]. Основной каталитический эффект при полимеризации бензоксазина проявляется слабее, чем кислотный. Таким образом, при использовании PN-mt4 реализуется два различных механизма катализа, что приводит к более выраженному эффекту, чем в случае PN-mt [485, 673, 674].

Добавление даже минимальных количеств PN-mt4 приводило к полному отверждению. ГХФ способствовал значительному повышению  $T_g$  до  $221,7^\circ\text{C}$ , в то время как  $T_g$  состав с 15 м.ч. PN-mt4 достигал всего  $160,5^\circ\text{C}$ . Добавление PN-mt и ГФФ снижают  $T_g$  с  $180,5^\circ\text{C}$  и  $195,9^\circ\text{C}$  для 5 масс.ч. до  $160,0^\circ\text{C}$  и  $176,3^\circ\text{C}$  для 15 масс.ч. соответственно. Увеличение температуры стеклования композиций, содержащих ГХФ может быть связано с образованием жесткой полимерной сетки с большой плотностью поперечных сшивок из-за высокой реакционной способности ГХФ. Остальные модификаторы снижали температуру стеклования. Этот эффект может быть вызван неполной совместимостью смолы и катализатора. Это подтверждается данными СЭМ, согласно которым матрица состоит из глобулярной фазы размером 20–100 нм, а дисперсная фаза распределена в матрице неравномерно и состоит из частиц размером 130–350 нм. В то же время все добавки кроме PN-а хорошо распределялись в матрице.

Добавление ГХФ и PN-mt4 по данным ТГА заметно снизило температуру начала термического разрушения, остальные модификаторы также снижали температуру начала потери массы, но незначительно.

Все композиции могут быть отнесены к категории малогорючих, так как их кислородный индекс превышает 28 (вычислен по уравнению Ван Кревелена–Ховтизера). Воспламеняемость отвержденных композиций оценивалась по стандарту UL-94 [673, 674]. Результаты испытаний на горючесть приведены в таблице 5.19. Отвержденный чистый ВА-mt достиг только категории воспламеняемости V-1 стандарта UL-94. Для всех используемых антипиренов общее время горения уменьшалось с увеличением концентрации добавки из-за увеличения содержания

фосфазена. Концентрация ГФФ более 10 масс.ч. позволяет достичь категории огнестойкости V-0. ГХФ влияет на воспламеняемость бензоксазиновой смолы при содержании 5 масс.ч. и более. Концентрация 10 масс.ч. ГХФ и более привела к получению пластика с категорией воспламеняемости V-0. Отличные огнезащитные свойства ГХФ были связаны с введением фосфазенового кольца в полимерную матрицу и высоким содержанием фосфора [485]. Однако общее время горения для композиций, содержащих PN-mt4 и PN-Xt было больше, чем для композиций с ГФФ. Для первых только в присутствии 15 м.ч. удалось достичь полной негорючести [673, 674].

Таким образом, рассмотрена возможность применения фосфазенов в составе бензоксазиновых композиций в качестве катализатора полимеризации и антипирена одновременно [485, 673, 674, 679]. PN-a оказался неприменим из-за плохой совместимости с матрицей, а ГФФ не влиял на полимеризацию, но проявлял свойства антипирена. PN-(o,m,p)t, PN-mt4 и особенно ГХФ понижали тепловой эффект и температуру полимеризации до 180-150°C. Каталитическая активность фосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазина снижалась в ряду: **ГХФ > PN-mt4 > PN-mt > PN-pt > PN-ot > PN-a > ГФФ** (не активен). При этом введение 10-15 м.ч. и более любого из фосфазенов позволяло достичь категории негорючести V-0 по стандарту UL-94.

Кинетика отверждения композиций, модифицированных PN-mt, носит двухступенчатый характер и может быть описана последовательными реакциями и расширенной моделью Праута-Томпкинса при деконволюции калориметрических кривых. Это, вероятно, связано с двумя активными центрами катализатора, способствующими нуклеофильному раскрытию бензоксазинового цикла. В случае хлорсодержащих ГХФ и PN-mt4 значительно (до 120-140 °C) понижались температуры отверждения и экзо-пики на кривых ДСК выраженно разделялись на два. Это обусловлено появлением в системе HCl, образующегося при взаимодействии ОН-групп полибензоксазина с хлорфосфазеном, и изменения основного механизма раскрытия бензоксазинового цикла на кислотный.

ГХФ способствовал снижению температуры начала отверждения на 100°C, что превышает каталитический эффект многих кислот и фенолов, описанных в разделе 1.2.4. Максимальное снижение температуры полимеризации для 15 м.ч. PN-mt и PN-mt4 составляло 15°C и 24°C соответственно. Полученные фосфазеновые соединения являются вторичными аминами, и каталитический эффект сопоставим с другими вторичными аминами (например, имидазолами).

Не найдено подтверждений образования ковалентных связей между полибензоксазиновой матрицей и ариламинофосфазенами. Однако, как будет показано далее, с использованием последних могут быть получены технологичные, ковалентно-связанные и полностью негорючие тройные системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен.

### 5.3.3 Сополимеризация бензоксазинов и эпоксидных олигомеров

#### 5.3.3.1 Композиции на основе бензоксазинов и промышленных эпоксидных олигомеров

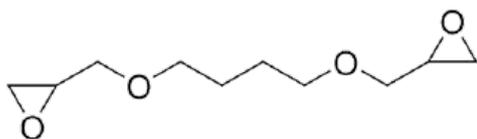
Одним из недостатков чистых бензоксазиновых мономеров является стеклообразное состояние смолы при комнатной температуре. Отсутствие липкости и пластичности при комнатной температуре также затрудняет их использование в качестве связующего для препрегов. Несмотря на широкое технологическое окно бензоксазинов, вязкость при температуре переработки (80 – 120 °С) обычно около 1 Па·с и выше ограничивает их применение, например, в технологии вакуумной инфузии, где необходимым условием пропитки является вязкость смолы менее 0,5 Па·с. Таким образом, наряду с разработкой модификаторов, улучшающих механические, термические и огнестойкие свойства, большое значение имеет поиск компонентов регуляторов вязкости, позволяющих регулировать технологические свойства бензоксазиновых смол без ухудшения их эксплуатационных характеристик полимера [680–682]. Еще одним важным преимуществом композитов на основе смеси бензоксазин/эпоксидная смола является снижение температуры переработки, при которой достигается соответствующая вязкость. Высокая температура обработки может привести к предварительному отверждению. Так, смеси с концентрацией циклоалифатической эпоксидной смолы более 25 мас.% обеспечивали необходимую вязкость для инфузионной обработки [683]. В этой связи представлялось важным оценить технологичность и реокинетические свойства композиции бензоксазин-эпоксид.

Определена кинетика отверждения бензоксазин-эпоксидных композиций на основе данных ДСК, ИК-спектроскопии и реометрии [684, 685]. Установлено, что полимеризация бензоксазина ВА-*mt* представляет собой сложный многостадийный процесс: в чистом виде энергия активации на начальных стадиях составляет около 90–100 кДж/моль, а при добавлении эпоксидной смолы (марки KER 828 – аналог ЭД-20) возрастает до 120 кДж/моль при степени превращения  $\alpha \approx 0.4$ . При дальнейшем протекании реакции энергия активации достигает максимума в 160–170 кДж/моль, что связано либо с перегруппировкой фенокси-фрагментов, либо с гомополимеризацией эпоксидных групп. После достижения пика энергия активации резко снижается до 80–90 кДж/моль — значений, характерных для реакции эпоксидов с фенолами.

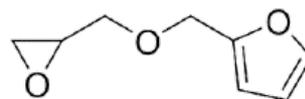
Тепловой эффект реакции варьируется от 316 Дж/г для чистого бензоксазина до 338 Дж/г для композиций с 75 и 100 масс. частей эпоксидной смолы на 100 частей ВА-*mt*. Также установлено, что добавление эпоксида смещает температурный максимум экзотермического пика с 205 °С (чистый ВА-*mt*) до 229 °С при содержании 100 м.ч. KER 828. Данные ИК-спектроскопии показали почти полное исчезновение характерных полос поглощения бензоксазиновых (946 см<sup>-1</sup>) и эпоксидных (910 см<sup>-1</sup>) циклов после отверждения, что соответствует степени превращения 97–99 %. При изотермическом отверждении при 180 °С

процесс замедляется после стеклования, которое наступает при степени превращения около 0.6–0.7. Моделирование показало, что реалистичное описание кинетики возможно только с учётом двух параллельных автокаталитических реакций с энергиями активации 86 и 198 кДж/моль соответственно.

Поскольку чаще всего бензоксазиновые связующие применяются в виде препрегов, не только реологические свойства имеют значение, но и липкость систем. Такие эпоксиды как 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (БДЭ) и фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ) в композициях с бензоксазиновым мономером ВА-mt (таблица 5.20) обеспечивают улучшенную липкость смесей, снижение вязкости, более высокую температуру отверждения. Еще одной целью настоящего раздела было сравнение влияния моно- и бифункциональных эпоксидных смол на свойства смесей с бензоксазином. Дополнительная прикладная задача состояла в том, чтобы достичь подходящей для препрегов липкости, расширить технологическое окно переработки при повышении или сохранении термических и механических свойств. Некоторые композиции показали повышенные термические и механические свойства [686].



БДЭ



ФГЭ

Смеси бензоксазин/эпоксидная смола обладают хорошей липкостью при комнатной температуре по сравнению с чистым бензоксазином, который при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии. Эпоксидные разбавители эффективно снижали температуру размягчения неотвержденного бензоксазина более чем на 20 °С для композиций с 10 м.ч. БДЭ или ФГЭ.

Однако эпоксидные добавки повлияли на процесс полимеризации. Пиковая температура полимеризации сместилась в высокотемпературную область как в случае добавки БДЭ, так и FUR, время гелеобразования увеличивалось. Использование эпоксидных компаундов в количестве 10

Таблица 5.20 – Состав композиций ВА-mt, БДЭ и ФГЭ

Композиция	БДЭ, м.ч.	ФГЭ, м.ч.
ББ-5	5	0
ББ-10	10	0
ББ-15	15	0
БФ-5	0	5
БФ-10	0	10
БФ-15	0	15

м.ч. обеспечило значительное снижение вязкости. Подходящая для препреговой технологии липкость была достигнута при использовании 10 м.ч. эпоксидных компонентов в смесях. Константа скорости повышения вязкости ББ-10 и БФ-10 в 5,5 и 1,5 раза меньше, чем у чистого ВА-mt. Структурообразование характеризовалось уравнением Малкина-Куличихина, которое

оказалось применимым к процессу отверждения бензоксазин-эпоксидных систем. Характеристическое время, соответствующее началу процесса трехмерной сшивки, хорошо согласуется со временем гелеобразования.

Более того, добавление 10 м.ч. ФГЭ способствовало понижению  $T_c$  на 13 °С и прочности на разрыв на 4%. С другой стороны, добавление 10 м.ч. БДЭ не повлияло на  $T_c$ , но приводило к увеличению прочности на разрыв на 17%. Различие свойств полученных полимеров было связано с различием функциональных возможностей используемых эпоксидных смол БДЭ и ФГЭ.

### 5.3.3.2 Полимеризация трехкомпонентных систем бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен

На основании результатов, полученных в разделе 5.3.2, для дальнейших исследований был выбран модификатор PN-mt. Однако его введение в полибензоксазин приводит к понижению температуры стеклования, что может быть связано с ограниченной совместимостью между бензоксазиновой матрицей и фосфазеном. Было предположено, что ариламинофосфазен не образует ковалентных связей с матрицей.

Для компенсации этого эффекта и обеспечения взаимодействия всех компонентов системы в состав композиции была введена низкомолекулярная эпоксидная смола на основе бисфенола А, аналогичная ЭД-20. В такой трёхкомпонентной системе, согласно данным ИК-спектроскопии (рисунок 5.39), происходят реакции полимеризации бензоксазина, взаимодействие эпоксидной фазы с аминогруппами и с фенольными группами полибензоксазина. Так, в спектре отверждённой тройной композиции исчезают характерные полосы при  $3375\text{ см}^{-1}$ ,  $915\text{ см}^{-1}$  и  $948\text{ см}^{-1}$ , отвечающие соответственно: валентным колебаниям – NH вторичных аминогрупп PN-mt, деформационным колебаниям оксирановых циклов эпоксидной смолы и растягивающим колебаниям связи C-O-C в ВА-а. Также практически не проявляется типичной для чистых полибензоксазинов полосы при  $3380\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп, связанных водородными связями.

Таким образом, эпоксидный олигомер обеспечивает дополнительную сшивку по гидроксильным группам полибензоксазина и включение ариалминофосфазенового модификатора в трехмерную полимерную сетку за счет взаимодействия оксирана с NH-группами фосфазена по схеме (5.41):

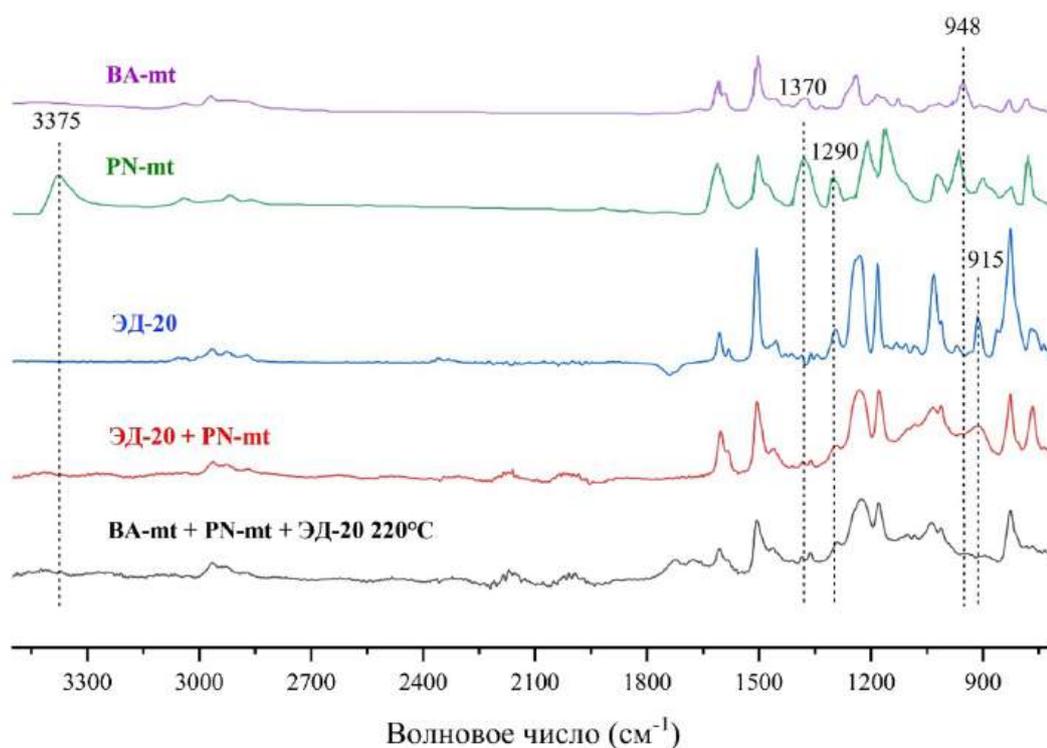
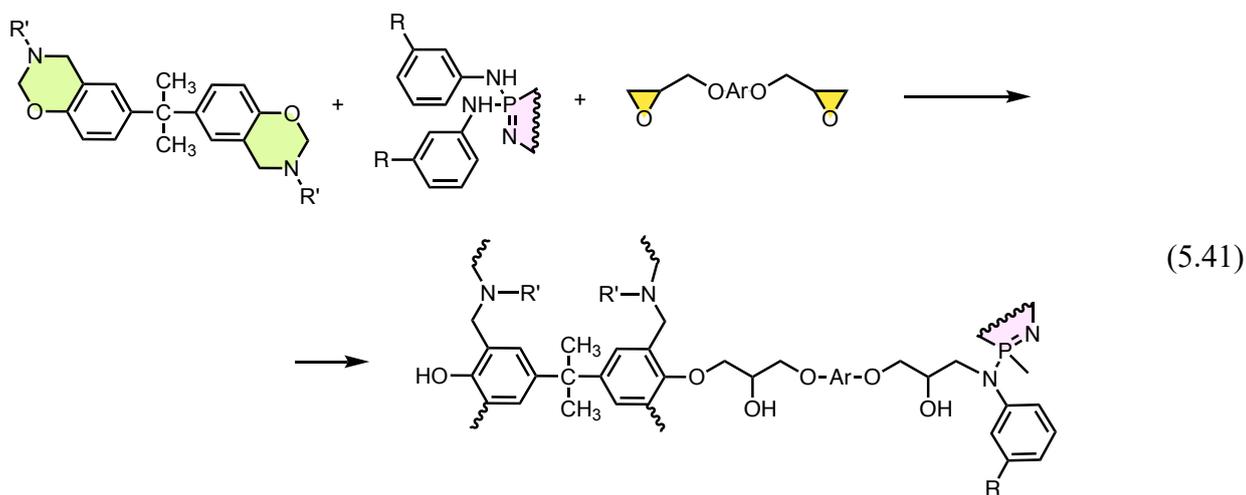


Рисунок 5.39 – ИК-спектры отвержденных композиций ЭД-20+PN-mt и BA-mt+ЭД-20+PN-mt и их неотвержденных компонентов

Проведена серия экспериментов по определению температуры стеклования в двух- и трехкомпонентных композициях при различных режимах отверждения:

Режим отверждения (ч/град С)	6/160	6/180	6/180+2/200	6/220
<b>Т<sub>с</sub> для систем (град С):</b>				
<b>BA-mt + PN-mt (10 м.ч.)</b>	—	167	177	—
<b>BA-mt + PN-mt + ЭД-20</b>	71	129	187	196

Низкие значения  $T_c$  при отверждении при 160-180°C свидетельствуют о недостаточной глубине протекания полимеризации. Максимальная температура стеклования (196 °C) была зафиксирована при отверждении при 220 °C. Однако такой температурный режим может быть не

всегда технологически реализуем. Наиболее сбалансированным с практической точки зрения оказался двухстадийный режим отверждения (6 ч при 180 °С + 2 ч при 200 °С), при котором температура стеклования достигла 187 °С. Анализ изотермических и неизотермических калориметрических данных двух- и трехкомпонентных систем позволяет сделать вывод о последовательности реакций в трехкомпонентной композиции. При умеренных температурах (до 180 °С) преимущественно происходит полимеризация бензоксазиновых циклов при каталитическом участии ариламинофосфазена. Присутствие эпоксидной смолы на этой стадии не даёт значительного вклада. Однако при повышении температуры до 200–220 °С эпоксидные группы начинают реагировать с аминогруппами PN-mt и фенольными группами полибензоксазина, что приводит к дополнительной сшивке полимерной структуры.

При эквивалентном соотношении компонентов (по функциональным ОН, NH, эпоксидным группам, ВА-mt : PN-mt : ЭД-20 = 1 : 0,33 : 2 моль) система имеет теплостойкость 190–200 °С, однако является горючей. Однако с учетом того, что менее реакционноспособные пары эпоксид-ариламинофосфазен и эпоксид-полибензоксазин взаимодействуют только при 200 °С и выше, количество эпоксидного олигомера не оказывает существенного влияния на начальную стадию полимеризации, а на завершающей стадии даже при его малых количествах все равно происходит ковалентное включение ариламинофосфазена в полимерную сетку. С использованием данного принципа могут быть получены полностью негорючие композиции на основе мономеров ВА-mt, P-d и др., содержащие >10–20 м.ч. PN-mt и 5–30 м.ч. активного эпоксидного разбавителя [679].

### **5.3.3.3 Сополимеризация бензоксазина ВА-а и фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров**

Эпоксидные смолы применяют в качестве активного разбавителя с целью достижения заданных технологических свойств. Однако будучи горючими, эпоксидные смолы ухудшают огнестойкость полибензоксазинов. В этой связи, была предпринята попытка заменить «обычную» смолу фосфазенсодержащей с целью нивелирования этого негативного эффекта. Поскольку оптимальное соотношение эпоксидной смолы в бензоксазин-эпоксидных композициях, позволяющих получить наиболее высокую степень сшивки, находится на уровне 20–30 масс. %, когда соотношении фенольные гидроксильные группы находятся в небольшом избытке к эпоксидным и позволяют полностью прореагировать последним, то для оценки термических и реологических свойств композиций ФЭО-Р и мономера ВА-а было выбрано соотношение 25:75 масс. %, соответственно. Для оценки влияния количества и строения эпоксифосфазеновой фракции на свойства композиций использовали ФЭО-Р, полученные при мольных соотношениях ГХФ:резорцин = 1:24, 1:16 и 1:12. В указанном ряду содержание эпоксифосфазенового компонента в готовых композициях составило 7,0; 10,5 и 14,0 масс. %.

Также использовали композицию ВА-а с чистой смолой УП-637 для сравнения. Согласно данным ДСК, введение эпоксидной смолы в бензоксазин приводит к незначительному повышению характеристических температур отверждения и понижению теплового эффекта реакции с 346 Дж/г у чистого ВА-а до 280 при максимальном содержании ЭФ. Температура стеклования сополимеров увеличивается с ростом содержания эпоксиэфазенового компонента, а также его молекулярной массы, начиная с 10,5 масс. %, возрастая на 24 % до 195 °С. В то же время возрастала огнестойкость композиций, для композиций содержащих 10,5 и 14,0 масс. % ЭФ категория по UL-94 составила V-1 и V-0 соответственно. Все композиции имели вязкость расплава ниже, чем чистый ВА-а, и могут быть переработаны в препреги по расплавной технологии при 70-90 °С и в композиционные материалы по трансферным технологиям формования при 90-100 °С.

### 5.3.4 Выводы к разделу 5.3

Модификация базового бензоксазина ВА-а его бензоксазин-эфазеновыми аналогами позволяет получить негорючие полибензоксазины категории V-0 по стандарту UL-94.

Рассмотрена возможность применения эфазенов в качестве катализатора полимеризации и антипирена одновременно при получении полимеров на основе ВА-мт с введенным ГХФ или продуктам его взаимодействия с анилином (РН-а) и *о*, *п*, *м*-толуидинами (РН-от, РН-мт, РН-пт соответственно), а также тетразамещенного геминального производного РН-мт4 и ГФФ. РН-а оказался неприменим из-за плохой совместимости с матрицей, а ГФФ не влиял на полимеризацию. РН-(*о*,*м*,*п*)т, РН-мт4 и особенно ГХФ понижали тепловой эффект и температуру полимеризации до 180-150°С, которая в их присутствии приобретала выраженный двухстадийный характер. Каталитическая активность эфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазина уменьшалась в ряду: ГХФ > РН-мт4 > РН-мт > РН-пт > РН-от > РН-а > ГФФ (не активен). Введение 10-20 м.ч. и более любого из указанных эфазенов позволяло достичь категории негорючести V-0 по стандарту UL-94.

Органические эпоксидные смолы могут использоваться в качестве активного разбавителя и регулятора технологических свойств бензоксазинов, а в случае использования эфазенсодержащих эпоксидных олигомеров дополнительно нивелируют связанное с введением эпоксидного компонента ухудшение огнестойкости.

В трехкомпонентных системах бензоксазин-эпоксид-ариламиноэфазен РН-мт ковалентно встраивается в матрицу взаимодействуя с оксираном.

#### 5.4 Взаимосвязи между строением и составом компонентов и свойствами фосфазенсодержащих и бензоксазиновых реактопластов

Разработанные в рамках настоящей диссертации эффективные и простые методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) позволили создать опытную установку мощностью до ~10 кг/сутки. Доступность ФЭО и такое их очевидное достоинство как огнестойкость или даже негорючесть, сделали необходимым для определено возможных путей их практического использования провести предварительную оценку механических свойств композиций на их основе.

Для такой оценки в настоящей работе были выбраны три типа ФЭО (5-I – 5-III) [297, 312, 640, 641].

5-I – ФЭО на основе смеси циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксифосфазена с молекулярной массой 1000-3000, температура стеклования 40°C и содержанием эпоксидных групп 16,5%. Синтез олигомера 5-I описан в работе [642].

5-II – ФЭО на основе бисфенола А, представляющих равновесную смесь органического и фосфазенового эпоксидов [628];  $M_w$  смеси 850, молекулярная масса фосфазенового компонента 1000-1800, содержание эпоксидных групп 18,5%, остаточного хлора 1,5-2,0%; динамическая вязкость 200 Па·с при 40°C [687].

Свойства композиций на основе 5-I и 5-II описаны в работах [297, 312, 688].

5-III – смесь эпоксифосфазенового резорцинового олигомера и диглицидилового эфира резорцина в массовом соотношении 30:70,  $M_w$  смеси 600-1000, содержание эпоксидных групп 25-29%. Методика синтеза 5-III и свойства композиций на его основе приведены в работах [264, 689].

5-IV – смесь эпоксифосфазенового олигомера на основе бисфенола F и диглицидилового эфира бисфенола F в массовом соотношении 60:30, содержание эпоксидных групп 18-22%. Методика синтеза и свойства 5-IV описаны в работах [260, 622]

Отвердителями служили эквивалентные количества низкомолекулярного аминополиамида марки Л-20 (для низкотемпературного отверждения при 40-100°C) и 4,4'-диаминодифениленсульфона (ДАДФС) (для высокотемпературного отверждения при 180-200°C). Значения механических свойств различных отвержденных композиций на основе ФЭО представлены в таблицах 5.21 и 5.22. Здесь и далее в таблицах и диаграммах указана концентрация фосфазена в эпоксидном компоненте без учета содержания отвердителя. Анализ изменения прочностных характеристик модифицированных эпоксифосфазенами композиций на основе олигомера ЭД-20, основные результаты каждого приведены в таблице 5.21, выявил следующие особенности:

1. Максимальное значение исследованных показателей, у большинства модифицированных композиций выше на 50-100% при низкотемпературном отверждении и на 10-30%-ном содержании эпоксифосфазена.

2. Максимальные показатели всех видов адгезии достигаются при 3-10%-ном содержании эпоксифосфазена.

3. Значительно меньший эффект модификации проявляется при прочностных испытаниях: прочность на изгиб, растяжение и удар повышаются на 10-70%.

4. Практически во всех случаях после достижения максимальных значений адгезионных и прочностных характеристик при оптимальном содержании эпоксифосфазена (3-15 масс.%, чаще 5-10%) наблюдается их уменьшение при дальнейшем росте его количества.

5. Введение любых функциональных фосфазенов в большинстве случаев не влияет или повышает модуль упругости, при этом относительная деформация не ухудшается или даже увеличивается (таблица 5.22).

Таблица 5.21 – Прочность некоторых отвержденных композиций на основе ФЭО

ФЭО	Значение показателей <sup>а</sup>			Содержание ФЭО <sub>макс</sub> , при котором достигается максимальное значение показателя
	без ФЭО	с добавлением ФЭО		
		минимальное	максимальное	
Адгезионная прочность к стали, МПа				
на сдвиг				
5-I	4,0/-	2,0/-	5,0/-	3/-
5-II	4,0/6,6	1,5/7,7	5,7/7,8	3/10
на отрыв				
5-II	2,8/9,0-32,0 <sup>б</sup>	3,0/20,0-40,0 <sup>б</sup>	8,7/25,0-43,0 <sup>б</sup>	4/10-15
на растяжение				
5-II	9,0/-	15,0/-	17,0/3,0	4/-
5-IV	-/51	-/67	-/75	-/28
Разрушающее напряжение, МПа				
при изгибе				
5-II	-/156	-/163	-/166	-/10
5-III <sup>в</sup>	-/160	-/135	-/177	-/12
5-IV	-/122	-/128	-/133	-/28
при растяжении				
5-II	-/44,5	-/59,4	-/78,0	-/10
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>				
5-I	4,5/-	2,0/-	6,0/-	10/-
5-II	4,5/2,5	2,0/5,0	6,0/6,0	7/15
5-IV	-/2,9	-/6,2	-/5,2	-/41

<sup>а</sup> В числителе низко-, в знаменателе высокотемпературное отверждение.

<sup>б</sup> В зависимости от диаметра стальной проволоки в пределах 0,125-2,50 мм.

<sup>в</sup> Отверждение изофорондиамином (ИФДА) при 20°C/24 ч + 120°C/4 ч.

Таблица 5.22 – Механические характеристики некоторых композиций на основе ФЭО горячего отверждения

5-II + ДАДФС					5-III + ИФДА <sup>a</sup>			5-IV + ДАДФС				
С <sub>ФЭО</sub> , %	Е <sub>р</sub> , ГПа	ε <sub>р</sub> , %	Е <sub>изг</sub> , ГПа	ε <sub>изг</sub> , %	С <sub>ФЭО</sub> , %	Е <sub>изг</sub> , ГПа	ε <sub>изг</sub> , %	С <sub>ФЭО</sub> , %	Е <sub>р</sub> , ГПа	ε <sub>р</sub> , %	Е <sub>изг</sub> , ГПа	ε <sub>изг</sub> , %
–	2,9	2,01	3,02	4,47	–	3,3	5,4	–	2,6	2,6	3,1	9,84
10	2,8	2,59	3,13	5,62	8	3,4	5,5	22	2,1	6,1	3,3	9,15
20	2,9	3,94	3,06	6,20	16	3,6	5,7	28	2,1	5,7	3,3	8,19
–	–	–	–	–	32	3,6	4,9	41	1,7	6,2	3,2	8,23
–	–	–	–	–	–	–	–	52	2,0	4,5	3,6	6,66
–	–	–	–	–	–	–	–	59	2,0	5,2	3,4	5,73

<sup>a</sup> отверждение 20°C/24 ч + 120°C/4 ч.

Причины наблюдаемых закономерностей требуют отдельного исследования, пока можно лишь предположить, что они связаны с формированием топологической структуры образующейся сетки. При малом содержании ФЭО его молекулы равномерно разделяются фрагментами органического дианового эпоксида и выполняют роль многофункциональных узлов. В случае количества ФЭО более 10-15 масс. % его молекулы во все большем количестве оказываются связанными между собой, что стерически затрудняет участие оставшихся в них эпоксидных групп в формировании сетки. Это косвенно подтверждается изменением ударной прочности (таблица 5.21): это единственный показатель, достигающий максимального значения на 30% выше композиций без ФЭО и далее не изменяющийся с ростом содержания последнего.

Повышение прочности на удар, очевидно, обусловлено меньшей локальной плотностью упаковки фрагментов сетки возле ее многолучевых фрагментов около фосфазеновых циклов на рисунке 5.40. Наличие в системе ФЭО приводит к формированию одновременно как менее жестких макроциклов (2 и 3), так и более жестких (4), отличающихся по размеру циклов (1) в немодифицированной отвержденной композиции. Можно предположить, что более «рыхлые» макроциклические структуры типа (2) и (3) будут являться диссипаторами энергии ударного воздействия.

Еще одним фактором, влияющим на адгезионно-прочностные характеристики модифицированных композиций, может быть наличие остаточных внутренних напряжений ( $\sigma_{ост}$ ). Они возникают при отверждении и влияют как на механические характеристики образующихся композиций. Оценку влияния олигомерных эпоксиэфазенов на величину  $\sigma_{ост}$  проводили его измерением на границе раздела адгезив-субстрат (стеклянная подложка) методом «Консольной балки» [688].

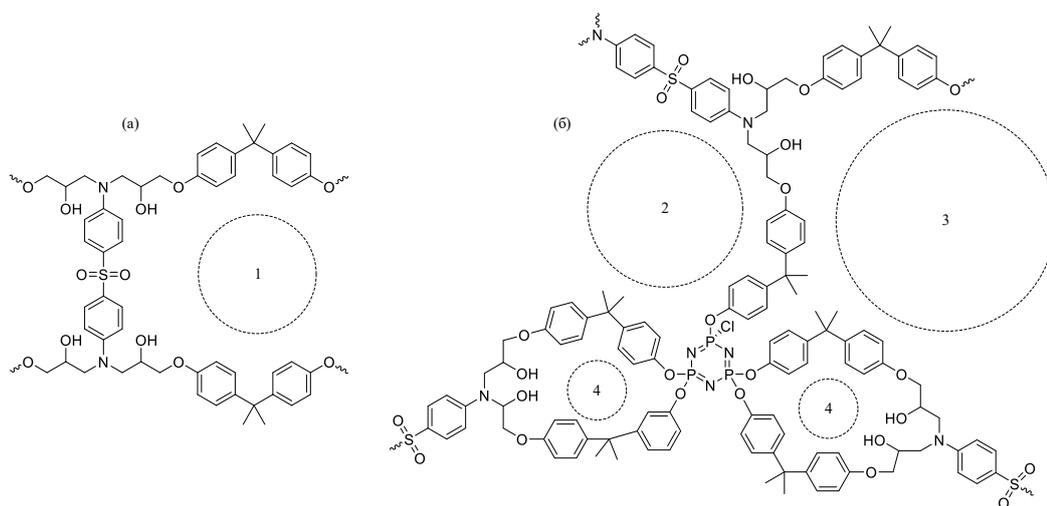


Рисунок 5.40 – Фрагменты предполагаемой структуры отвержденных немодифицированной (а) и модифицированной ЭФ (б) систем на примере эпоксифосфазенов на основе бисфенола А и отвердителя ДАДФС

Выявленные зависимости остаточного напряжения от содержания эпоксифосфазена, температуры, продолжительности отверждения и типа отвердителя позволяют сделать следующие заключения. При вхождении в структуру формирующейся сетки уже 2-3 этих групп оставшиеся становятся труднодоступными для реакции с отвердителем. Это предположение согласуется с данными рисунка 5.41а: при низкотемпературном отверждении и 10%-ном содержании олигофосфазена значение  $\sigma_{ост}$  в максимуме в 5 раз ниже, чем при 5%-ном его содержании. Это же, хотя и в меньшей степени, наблюдается и при высокотемпературном отверждении:  $\sigma_{ост}$  уменьшается с 14 МПа (10 % фосфазена) до 7 МПа (20%) эпоксифосфазенового модификатора.

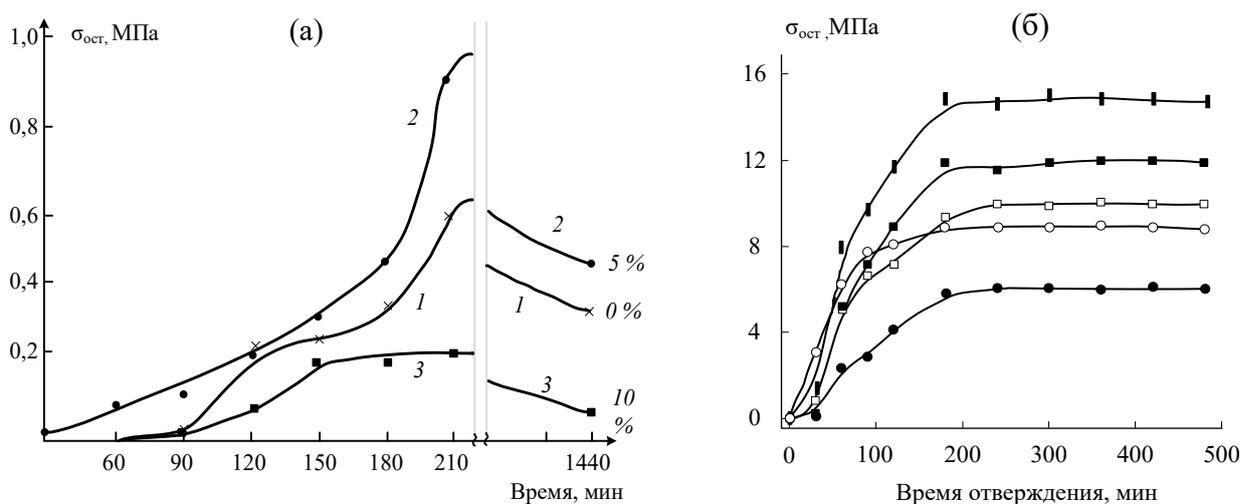


Рисунок 5.41 – Зависимости остаточных напряжений от продолжительности холодного [297] (а) и горячего [312] (б) отверждения: (а) – отвердитель Л-20, 60°C, количество ЭФ 0 (1), 5 (2) и 10 масс. % (3); (б) – отвердитель ДАДФС, 180°C, количество ЭФ 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 масс. % (5)

Присоединенные к трехмерной сетке одной-двумя связями объемные фосфазеновые циклы, число которых растет с увеличением доли модификатора, как раз и являются центрами релаксации возникающими при отверждении остаточных напряжений. Предположение о макроциклической структуре сетки согласуется с микрогелевым механизмом отверждения ЭФО [603, 690]. Несмотря на это, в общем случае, как видно на примере систем горячего отверждения оцененная по уравнению Уолла [691] плотность и жесткость полимерных сеток растет с увеличением содержания эпоксифосфазена (рисунок 5.42б), что закономерно сопровождается повышением температуры стеклования (рисунок 5.42а).

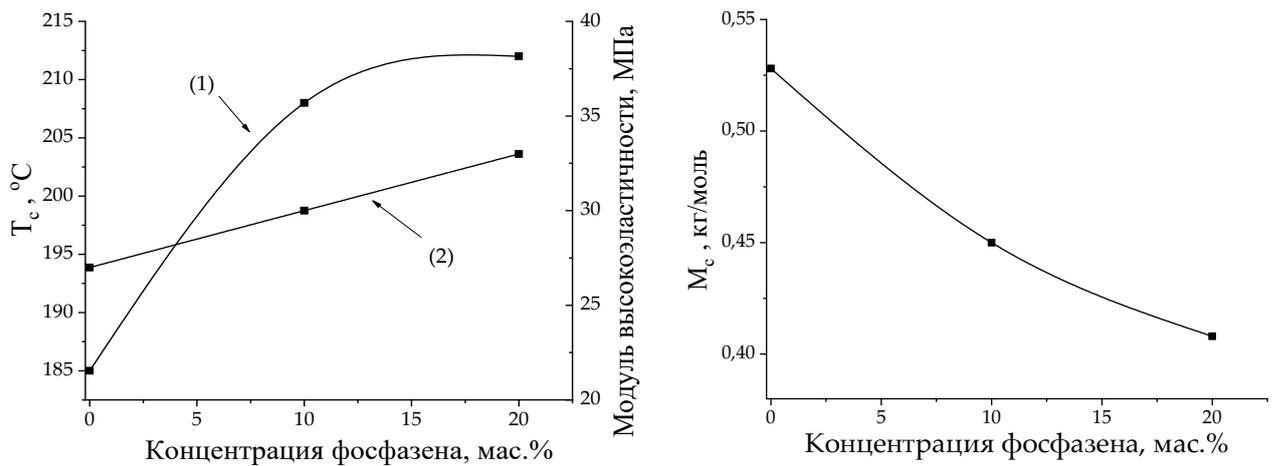


Рисунок 5.42 – Зависимость температуры стеклования,  $T_g$ , (1) и модуля высокоэластичности (2) от концентрации эпоксифосфазена (а) и молекулярной массы межузлового участка цепи  $M_c$  (б) от концентрации ФЭО-А (типа 5-II) [312]

Таким образом, вне зависимости от природы эпоксифосфазенового модификатора, его влияние на эксплуатационные характеристики эпоксидноаминных полимеров горячего отверждения можно описать зависимостями, приведенными на рисунке 5.43. Включение в состав формирующихся при отверждении объемистых фосфазеновых узлов существенно изменяет механические и адгезионные характеристики отвержденной системы. Введение в базовые эпоксидные смолы эпоксифосфазена улучшает не только их адгезию к различным подложкам, но и физико-механические характеристики самой матрицы: её прочность при изгибе и стойкость к удару. При 5-10 %-ном содержании достигаются максимальные значения адгезии, прочности при изгибе и растяжении. Одновременно наличие в составе этих узлов термически устойчивых фосфазеновых циклов положительно влияет на тепло-, термо- и огнестойкость матрицы. При этом величина эффекта варьируется для различных видов эпоксифосфазенов при сохранении общего вида зависимостей.

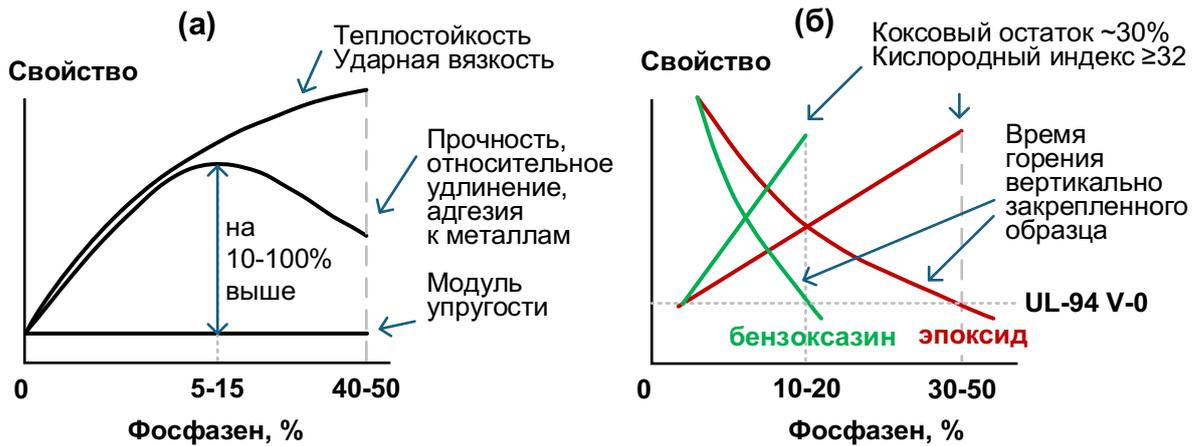


Рисунок 5.43 – Влияние эпокси фосфазеновых олигомеров на физико-механические свойства (а) и огнестойкость (б) полимерной матрицы

Фосфазеновая часть модификатора содержит в молекулах 3-6 эпоксидных групп, 3-5 % фосфора и не более 2 % хлора. В отличие от многих существующих огнестойких материалов, связующее с эпокси фосфазенами содержит минимальное количество хлора в виде остаточных и довольно стабильных связей P-Cl [297, 312]. Несмотря на то, что введение эпокси фосфазена в отдельных композициях несколько понижало температуру начала разложения матриц, по термостойкости синтезированные модификаторы все равно превосходят все известные классы фосфорсодержащих антипиренов. Полученные при использовании отвердителя диаминодифенилсульфона характеристики достаточно хорошо согласуются со свойствами фосфазенсодержащих композиций на основе диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол [297, 689] и подтверждают выявленную ранее тенденцию: при небольшом содержании эпокси фосфазена в композиции (2-5%) наблюдается комплексное увеличение на 30-50 % физико-механических характеристик относительно немодифицированной системы.

Описанные выше закономерности справедливы для эпокси фосфазенов и бензоксазин-фосфазенов со средней функциональностью 4-6. Для модификаторов пониженной функциональности (2-3) менее выражено влияние на механических свойства и более выражен эластифицирующий эффект, сопровождающийся незначительным понижением теплостойкости.

Для бензоксазиновых систем в части механических свойств и теплостойкости в целом характерны аналогичные описанным выше закономерности.

Максимальная категория стойкости к горению (V-0 по стандарту UL-94) достигается для эпоксидных систем при  $\geq 30-50$  %-м содержании фосфазена, а для базовых бензоксазиновых типа А – при  $\geq 10-20$  %, а примерно при вдвое меньших содержаниях возможно замедление горения и достижения категории V-1. Это свидетельствует об изначально большей огнестойкости полибензоксазинов. Так, некоторые даже безгалогеновые и не содержащие фосфора

полибензоксазины (типа Б – на основе диаминов) являются негорючими сами по себе, при этом несколько уступая полиэпоксидам по физико-механическим свойствам.

Для повышения технологичности в состав бензоксазиновых связующих обычно вводят катализаторы полимеризации, эпоксидные разбавители, антипирены. В настоящей работе удалось отчасти нивелировать негативные эффекты от этих добавок применив вместо них синтезированные в настоящей работе эпоксифосфазены и/или катализаторы. Полученные в работе соединения и результаты первичной оценки их свойств позволили наметить практические направления разработки композиций негорючих связующих на их основе согласно рисунку 5.44.

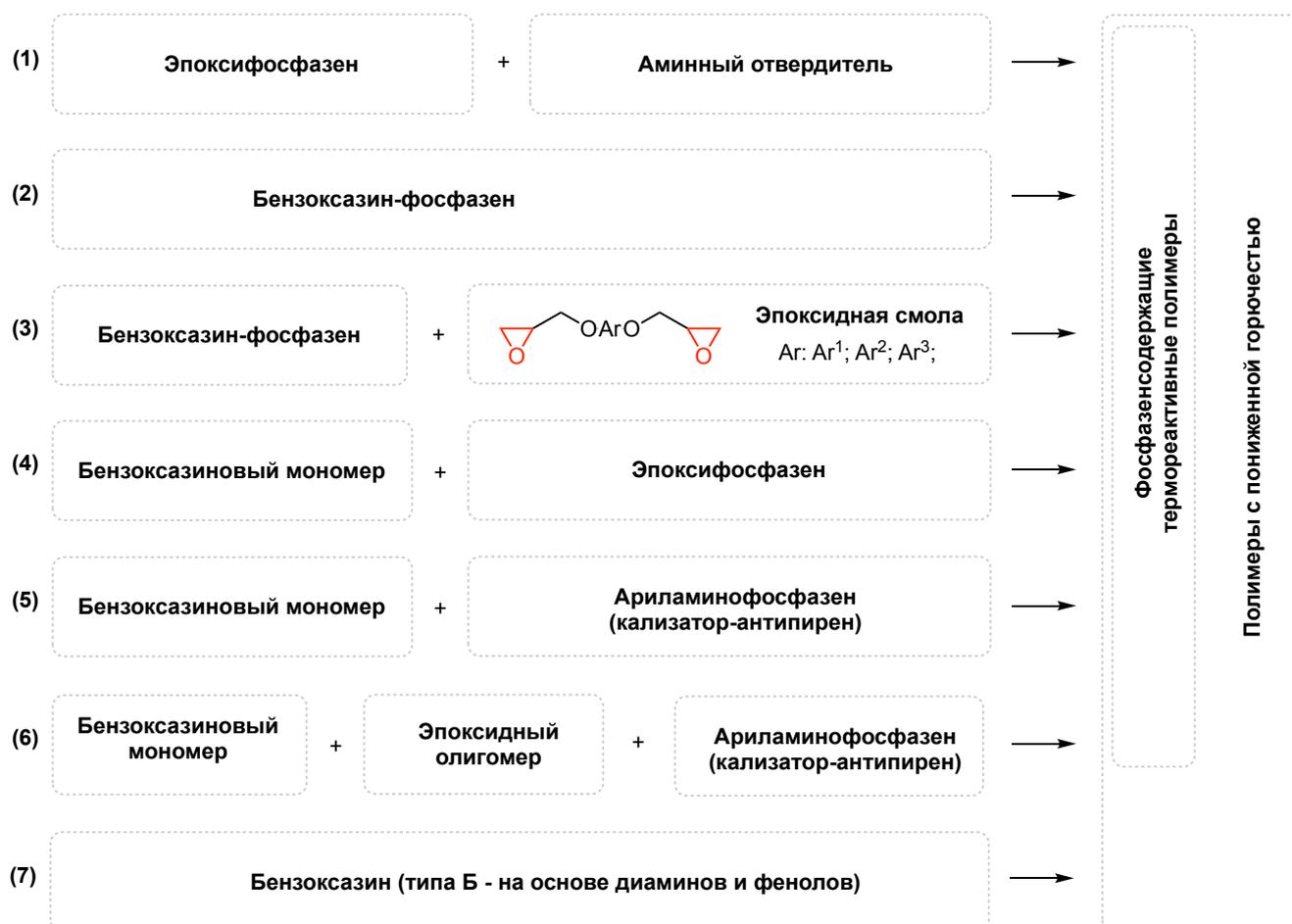


Рисунок 5.44 – Возможные составы связующих негорючих композиционных материалов на основе синтезированных в настоящей работе соединений

Полученные соединения стали основой расплавных связующих, разрабатываемых совместно с АО «Препрег-СКМ» (Композитный дивизион Госкорпорации Росатом), что отражено в справке о внедрении результатов исследования (Приложение А).

## Глава 6. Экспериментальная часть

### 6.1 Синтез фосфазенов и бензоксазинов

#### 6.1.1 Характеристика исходных веществ для синтеза

**Анилин  $C_6H_7N$ .** Бесцветная жидкость с характерным запахом, плохо растворяется в воде, хорошо – в органических растворителях. Легко окисляется на свету и воздухе. Продукт фирмы «Русхим», CAS № 62-53-3.  $T_{кип} = 184\text{ }^{\circ}C$ ,  $\rho = 1,0217\text{ г/см}^3$ ,  $M = 93,13\text{ г/моль}$ . Очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали в свежеперегнанном виде [316].

**Пятихлористый фосфор.** Промышленный продукт с  $T_{пл.} = 160\text{ }^{\circ}C$ , использовали без дополнительной очистки [44].

**Хлорид аммония.** Промышленный продукт, использовали после высушивания в вакууме при  $50\text{ }^{\circ}C$ , размер частиц 50-150 мкм [44].

**Цинк металлический.** Серебристо-белый порошок с размером частиц 5-50 мкм применяли без очистки после высушивания в вакууме при  $80-100\text{ }^{\circ}C$ .

**Борогидрид натрия.** Бесцветные кристаллы.  $M = 37,83\text{ г/моль}$ .  $t_{пл} = 505\text{ }^{\circ}C$ .  $\rho = 1,07\text{ г/см}^3$ . CAS 16940-66-2.

**Хлорид цинка.** Белое кристаллическое вещество.  $M=136,3\text{ г/моль}$ ,  $T_{пл}=322\text{ }^{\circ}C$ ,  $T_{кип}=722\text{ }^{\circ}C$ , при  $20\text{ }^{\circ}C$  растворение в воде на 79,8%. Очистку проводили перекристаллизацией из диоксана с предварительным кипячением над цинковой стружкой [44].

**Гексахлорциклотрифосфазен.** Кристаллический порошок белого цвета.  $T_{пл} = 113\text{ }^{\circ}C$ ,  $T_{кип} = 256\text{ }^{\circ}C$ ,  $M = 348\text{ г/моль}$ , ЯМР  $^{31}P$ -спектр – синглет с  $\delta_P = 19,9\text{ м.д.}$  Использовали после предварительной перекристаллизации из петролейного эфира [44]. Синтезировали по описанным ниже методикам или закупали в ООО «Русхим» (пр-во Китай).

**Бисфенол А** (4,4-диоксидифенилдиметилметан, диан, дифенилолпропан). Белые гранулы.  $T_{пл} = 156-157\text{ }^{\circ}C$ . Плохо растворим в воде, хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эпихлоргидрине. Использовали без дополнительной очистки [44]. Поставщик компания ООО «МХК».

**Бисфенол F** (смесь изомеров 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дигидроксибензилметана). Белый порошок,  $T_{пл} = 162-164\text{ }^{\circ}C$ . Плохо растворим в воде, хорошо – в органических растворителях.  $M = 200,24\text{ г/моль}$ . Использовали без дополнительной очистки [297]. Поставщик Hangzhou Sartort Biopharma Co., Ltd.

**Фенол.** Постепенно розовеющие на воздухе бесцветные кристаллы с резким характерным запахом, слабо растворим в воде, хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире и ацетоне.

Продукт компании «Русхим», CAS 108-95-2, категория ЧДА, была проведена дополнительная очистка с помощью перегонки.  $M=94,11$  г/моль,  $T_{пл}=40,8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип}=181,84^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho=1,07$  г/см<sup>3</sup> [241].

**2,2'-дигидроксифенил (2,2-бифенол).** Бесцветные кристаллы;  $T_{пл}=108-110^{\circ}\text{C}$ . Растворим в метиловом, этиловом, изопропиловом и бутиловом спиртах, в уксусной кислоте, ацетоне и диэтиловом эфире.  $M=228,3$  г/моль. Производитель Acros Organics. Использовали без дополнительной очистки [625].

**Анилин.** Бесцветная масляная жидкость с характерным запахом. Поставщик группа компаний "РусХим". Категория «ЧДА».  $M = 93,13$  г/моль,  $\rho=1021,7$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_{кип} = 184,13^{\circ}\text{C}$ .

**Формалин технический** по ГОСТ 1625-2016. Массовая доля формальдегида 36,9-37,5 %. Использовали без дополнительной очистки.

**Гидроксид калия.** Белые пластинки.  $T_{пл}=380^{\circ}\text{C}$ . Растворим в воде. Использовали без очистки. Поставщик группа компаний "РусХим".

**Гидроксид натрия.** Белые пластинки.  $T_{пл}=323^{\circ}\text{C}$ . Растворим в воде. Использовали без очистки. Поставщик группа компаний "РусХим".

**Карбонат калия.** Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; малотоксично; молярная масса  $M = 138,205$  г/моль; плотность  $\rho = 2290$  кг/м<sup>3</sup>; температура плавления  $T_{плав.} = 891^{\circ}\text{C}$ ; растворим в воде, гигроскопичен. Использовался без дополнительной очистки.

**Эпихлоргидрин.** Бесцветная жидкость, с раздражающим хлороформоподобным запахом;  $T_{кип} = 116^{\circ}\text{C}$ . Производитель Solvay. Регенерировали простой перегонкой.

**о-Крезол (2-метилфенол)  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ .** Белые кристаллы. Мало растворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях. Окисляется при хранении и на воздухе. Продукт фирмы «Alpha Chemika», чистота 98,55 %, CAS № 95-48-7.  $T_{пл} = 29,8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 191^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 108,14$  г/моль. Очищали вакуумной перегонкой [316].

**п-Крезол (4-метилфенол)  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ .** Белые кристаллы. Мало растворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях. Окисляется при хранении и на воздухе. Продукт фирмы «Alpha Chemika», чистота 99 %, CAS № 106-44-5.  $T_{пл} = 35,5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 201,9^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 108,14$  г/моль. Очищали вакуумной перегонкой [316].

**Фенол  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ .** Бесцветные кристаллы. Умеренно растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях. Легко окисляется на свету и воздухе, приобретая розовую окраску; токсичен. Продукт фирмы «Русхим», CAS № 108-95-2.  $T_{пл} = 40,5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 181,7^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 94,11$  г/моль. Очищали перегонкой при атмосферном давлении [316].

**2,4-диметилфенол  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ .** Бесцветная жидкость. Продукт «Sigma-Aldrich», чистота 98 %. CAS 105-67-9,  $M = 122,167$  г/моль,  $\rho = 1,027$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 21-23^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 211^{\circ}\text{C}$ . Использовали без дополнительной очистки [316].

**4,4'-диаминодифенилметан**  $C_{13}H_{14}N_2$ . Бесцветные кристаллы или светло-коричневые гранулы, канцероген, растворим в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, труднорастворим в воде. Продукт компании «Sigma-Aldrich», чистота 98 %, CAS № 101-77-9.  $M = 198,27$  г/моль,  $T_{пл} = 92$  °С. Использовали без дополнительной очистки [314].

**3,4'-диаминодифенилметан**  $C_{13}H_{14}N_2$ . Бесцветные кристаллы или светло-коричневые гранулы, канцероген, растворим в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, труднорастворим в воде. Продукт компании «Sigma-Aldrich», чистота 98 %, CAS № 19430-83-2.  $M = 198,27$  г/моль,  $T_{пл} = 88 - 89$  °С. Использовали без дополнительной очистки [314].

**3,3'-диаминодифенилметан**  $C_{13}H_{14}N_2$ . Бесцветные кристаллы или светло-коричневые гранулы, канцероген, растворим в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, труднорастворим в воде. Продукт компании «Sigma-Aldrich» чистота 98 %, CAS № 19471-12-6.  $M = 198,27$  г/моль,  $T_{пл} = 81 - 84$  °С. Использовали без дополнительной очистки [314].

**Толуидины**  $C_7H_9N$   $M = 107$  г/моль. Очищали вакуумной перегонкой и использовали в свежеперегнанном виде.

**о-толуидин.** Продукт Sigma Aldrich, CAS 95-53-4.  $T_{кип} = 200-202$  °С,  $\rho = 1,004$  г/см<sup>3</sup>/

**м-толуидин.** Продукт Acros Organics, CAS 108-44-1.  $T_{кип} = 203$  °С,  $\rho = 0,9891$  г/см<sup>3</sup>/

**п-толуидин.** Продукт Sigma Aldrich, CAS 106-49-0.  $T_{кип} = 200$  °С,  $\rho = 0,962$  г/см<sup>3</sup>.

**3,5-Диметиланилин (3,5-ксилидин)**  $C_8H_{11}N$ . Бесцветная маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, смешивающаяся с органическими растворителями. На свету и при хранении окисляется, приобретая темно-коричневую окраску; токсичен. Продукт Sigma-Aldrich, CAS №: 108-69-0.  $T_{кип} = 220$  °С,  $\rho = 0,9796$  г/см<sup>3</sup>,  $M = 121,18$  г/моль. Очищали вакуумной перегонкой и использовали в свежеперегнанном виде [316].

**3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенилметан**  $C_{13}H_{14}N_2Cl_2$  (*диамет X, куамин*). Светло-желтое гранулированное вещество. Умеренно растворяется в неполярных органических растворителях, нерастворим в воде; высокотоксичен. Поставщик ООО «Химэкс-лимитед», CAS №: 101-14-4.  $T_{пл} = 103-107$  °С,  $M = 267,18$  г/моль. Использовали без дополнительной очистки [316].

**Резорцин**  $C_6H_6O_2$  (*1,3-дигидроксибензол*). Бесцветные кристаллы с резким запахом, хорошо растворимые в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, воде. На воздухе окисляется, приобретая розовую окраску. Очищали перекристаллизацией из толуола [625]. CAS №: 108-46-3;  $T_{пл} = 110$  °С;  $\rho = 1,280$  г/см<sup>3</sup>.

**Соляная кислота HCl** – продукт марки Ч (36 масс. % раствор в воде).

**о-Толидин**  $C_{14}H_{16}N_2$  (*3,3'-диметилбензидин*). Светло-серые кристаллы, растворимые в полярных органических растворителях, нерастворимые в воде. Токсичен. Очищали перекристаллизацией из хлороформа. CAS 119-93-7.  $T_{пл} = 129$  °С,  $\rho = 1,23$  г/см<sup>3</sup>.

**м-Толидин**  $C_{14}H_{16}N_2$  (*2,2'-диметилбензидин*). Светло-розовое порошкообразное вещество, растворимое в полярных органических растворителях, нерастворимое в воде. Продукт «Changzhou Sunlight Pharmaceutical», содержание основного вещества 98 %. CAS №: 84-67-3.  $T_{пл} = 105-106$  °С. Использовали без дополнительной очистки.

**4,4'-Оксианилин**  $C_{12}H_{12}N_2O$  (*4,4'-диаминодифениловый эфир, 44oda*). Бесцветный кристаллический порошок, растворимый в полярных органических растворителях, нерастворимый в воде. Продукт «Changzhou Sunlight Pharmaceutical», содержание основного вещества 98 %. CAS №: 101-80-4.  $T_{пл} = 188-192$  °С. Использовали без дополнительной очистки [336].

**3,4'-Оксианилин**  $C_{12}H_{12}N_2O$  (*3,4'-диаминодифениловый эфир, 34oda*). Светло-серое порошкообразное вещество, растворимое в полярных органических растворителях, нерастворимое в воде. Продукт «Changzhou Sunlight Pharmaceutical», содержание основного вещества 97 %. CAS №: 2657-87-6.  $T_{пл} = 67-71$  °С. Использовали без дополнительной очистки [336].

**4,4'-(4,4'-Изопропилидендифенил-1,1'-диилдиоки)дианилин**  $C_{27}H_{26}N_2O_2$  (*BAPP*). Белое порошкообразное вещество, растворимое в полярных органических растворителях, нерастворимое в воде. Продукт «Changzhou Sunlight Pharmaceutical», содержание основного вещества 95 % CAS №: 13080-86-9.  $T_{пл} = 127-130$  °С. Использовали без дополнительной очистки [336].

**Параформальдегид**  $HO-(CH_2O)_n-H$  ( $n = 8 - 100$ ) (*параформ*). Белое гранулированное вещество с запахом формальдегида, канцероген, при нагревании растворяется в воде, но плохо - в ацетоне. Продукт компании «ERCROS», содержание основного вещества 91 %, CAS № 30525-89-4.  $M = 300 - 3000$  г/моль,  $T_{пл} = 150$  °С,  $\rho = 1,42$  г/см<sup>3</sup>. Использовался без дополнительной очистки [316].

**Безводный сульфат натрия**  $Na_2SO_4$ . Белый порошок. Хорошо растворяется в воде. Продукт компании «Русхим», категория ЧДА, CAS № 7757-82-6.  $M = 142,04$  г/моль,  $T_{пл} = 883$  °С,  $\rho = 2,68$  г/см<sup>3</sup>. Использовался без дополнительной очистки [316].

**Гидроксид натрия**  $NaOH$ . Кристаллический порошок белого цвета, легко растворимый в воде. Продукт «Русхим», категория ЧДА, CAS № 1310-73-2.  $M = 39,997$  г/моль,  $T_{пл} = 323$  °С,  $\rho = 2,13$  г/см<sup>3</sup>. Использовался без дополнительной очистки [316].

**Салициловый альдегид**  $C_6H_7O_2$  (*2-гидроксibenзальдегид*). Бесцветная жидкость с резким и фенольным запахом. Плохо растворяется в воде, хорошо растворим в органических растворителях. Продукт «Sigma-Aldrich», чистота 98 %, CAS № 90-02-8.  $M = 122,12$  г/моль,  $T_{кип} = 196$  °С. Использовался без дополнительной очистки [316].

**Растворители** использовали в высушенном и свежеперегнанном виде, их физические характеристики соответствовали литературным данным [692].

## 6.1.2 Синтез фосфазеновых исходных и промежуточных соединений

### 6.1.2.1 Синтез хлорфосфазеновых прекурсоров

*Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии хлористого цинка [44]*

Реакцию частичного аммонолиза пентахлорида фосфора проводили в трехгорлой колбе объемом 2000 мл, снабженной механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, соединенным с системой улавливания выделяемого HCl. В колбу загружали 1.2 моль NH<sub>4</sub>Cl, необходимое количество ZnCl<sub>2</sub> и хлорбензол. Смесь доводили до кипения (131°C), после чего вводили 1 моль пентахлорида фосфора. Реакцию вели при температуре кипения хлорбензола до окончания выделения HCl. Образовавшийся раствор отфильтровывали от хлорида цинка и избыточного хлорида аммония, затем отгоняли хлорбензол в вакууме. Состав продуктов реакции здесь в следующей методике определяли по интенсивности сигналов атомов фосфора соответствующих гомологов на ЯМР <sup>31</sup>P-спектрах.

*Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии цинка [609]*

Реакцию частичного аммонолиза пятихлористого фосфора проводили в трехгорлой колбе, объемом 500 мл, снабженной механическим перемешивающим устройством с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и системой улавливания хлороводорода путем отдувки его осушенным азотом через разбавленный водный раствор гидроксида натрия. В реакционную установку загружали 50 г (0,24 моль) пятихлористого фосфора, 16 г (0,3 моль) хлорида аммония, 1,57 г (0,024 моль) цинка и 250 мл хлорбензола.

Синтез проводили при 131 °С в течении 3 ч при перемешивании. По окончании реакции к раствору прибавляли 71,2 г (0,72 моль) обезвоженного карбоната калия и перемешивали 15 мин. Полученную смесь фильтровали от солей, растворитель удаляли отгонкой в вакууме при температуре 70-80 °С до постоянной массы остатка.

### 6.1.2.2 Синтез фосфазеновых промежуточных соединений

*Синтез гексафеноксифосфазена (ГФФ)*

В круглодонной колбе объемом 250 мл кипятили при перемешивании в течение 14 ч растворенные в 125 мл ацетонитрила 10,00 г (0,0287 моль) ГХФ, 17,55 г (0,1868 моль) фенола в присутствии 47,56 г (0,3446 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. По окончании процесса горячий раствор отфильтровывают от солей, а растворитель отгоняют. После этого сухой продукт растворяли в

125 мл толуола и трижды промывали 10%-ным раствором едкого натра. Затем промывают дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный раствор осушают сульфатом натрия. Полученную суспензию фильтруют, а растворитель отгоняют до постоянной массы. Получали 16,32 г (выход составил 82%) белых кристаллов ГФФ.

*Синтез о-, м-, п-изомеров гексакис(метилфениламино)циклотрифосфазена (PN-ot, PN-mt, PN-pt)*

В круглодонной колбе объемом 250 мл в течение 5 часов при перемешивании кипятили растворенные в 40 мл диглима 10 г (0,0287 моль) ГХФ, 24,57 мл изомера толуидина (0,2296 моль) и 24,4 мл триэтиламина (0,1751 моль). Синтез проводили в течение 5 ч при температуре кипения растворителя. Ариламинофосфазены представляли собой белые порошки. PN-ot от толуидина проводили отмывали этиловым спиртом, PN-mt, PN-pt – смесью метиленхлорида и петролейного эфира в объемном соотношении 1:1. Выход PN-ot, PN-mt, PN-pt составил 83%, 88% и 89% соответственно.

*Синтез тетракис-(3-метилфениламино)дихлорциклотрифосфазена (PN-mt4)*

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 10 г (0,0287 моль) ГХФ, предварительно растворенного в 50 мл 1,4-диоксана, 12,30 г (0,115 моль) мета-толуидина и 11,61 г (0,115 моль) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 6 часов. Затем растворитель и избыток триэтиламина и мета-толуидина отгоняли с помощью вакуумного роторного испарителя. Сначала оставшуюся белую массу с желтоватым оттенком многократно промывали дистиллированной водой. Продукт дважды переосаждали из этанола в воду и, наконец, высушивали в вакууме до достижения постоянной массы. Конечный продукт представлял собой белый мелкодисперсный порошок. Выход составил 16,12 г (75%).

*Синтез гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ) на основе бисфенола А*

*вариант 1 – в хлорбензоле в присутствии пиридина [614]*

В трехгорлую колбу с механическим перемешивающим устройством, термометром, обратным холодильником при перемешивании загружают 31,45 г дифенилолпропана (0,1379 моль, 8-кратный избыток на звено  $\text{NPCl}_2$ ) в виде раствора в 40 мл хлорбензола и 2 г (0,0057 моль) хлорциклофосфазенов (гексахлорциклотрифосфазена или смеси хлорциклофосфазенов  $[\text{NPCl}_2]_{3-8}$ ), растворенных в 10 мл хлорбензола. Смесь нагревают до  $110^\circ\text{C}$  и выдерживают до полного растворения твердых реагентов. Затем добавляют по каплям 3,5 мл пиридина (0,0431 моль). Синтез ведут при перемешивании и температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. По окончании реакции хлорбензол отгоняют под вакуумом. Полученный продукт растворяли в ацетоне или спирте и высаждали в подкисленную воду. Водный слой декантируют, выпавший в осадок

продукт промывают раствором соды, затем многократно дистиллированной водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу. Получают 30,60 г продукта (общий выход 95%), содержащего по данным элементного анализа около 8,2 г гидроксиарилениоксифосфазенов и 22,4 г дифенилолпропана.

*вариант 2 – в хлорбензоле, акцептор  $K_2CO_3$  [614]*

В трехгорлой колбе 31,45 г бисфенола А (0,1379 моль, 8-кратный избыток на звено  $NP\text{Cl}_2$ ) и 2 г (0,0057 моль) хлорциклофосфазенов (гексахлорциклотрифосфазена или смеси хлорциклофосфазенов  $[NP\text{Cl}_2]_{3-8}$ ) кипятили при перемешивании в течение 20 ч в присутствии 15% мол. избытка карбоната калия (в расчете на атом хлора в хлорфосфазенах). Синтез ведут при перемешивании и температуре 130°C в течение 12 часов. По окончании реакции смесь фильтровали и отгоняли хлорбензол под вакуумом до постоянной массы. Далее продукт очищали аналогично варианту 1. Выход продукта 89%.

*вариант 3 – в ацетонитриле, акцептор  $K_2CO_3$  [616]*

В двугорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, и обратным холодильником а токе аргона, загружали 4 г (0,0115 моль) ГХФ, 19,06 г (0,138 моль) карбоната калия и расчетное количество бисфенола А (для соотношений ГХФ:БФА 1:24, 1:16 и 1:12 оно составляло 62,97, 42 и 31,5 г. соответственно), затем приливали 100 мл ацетонитрила. Кипятили в течение 12 часов при перемешивании. Далее из реакционной смеси отгоняли ацетонитрил на вакуумном роторном испарителе и полученный продукт растворяли в 150 мл эфира и 3N-ом растворе соляной кислоты. После полного растворения продуктов реакции раствор разделялся на 2 слоя – верхний органический и нижний водно-солевой. Эфирный слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и сушили прокаленным сульфатом магния, после чего отгоняли эфир на вакуумном роторном испарителе. Получали розоватые порошкообразные продукты.

*Синтез гекса(гидроксиарилениоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) [260]*

*стадия 1 – синтез феноксихлорфосфазановых (ФХФ) производных  $N_3P_3Cl_6$  и фенола*

Продукты замещения от 3 до 5 атомов хлора (триФХФ, тетраФХФ, пентаФХФ соответственно) в зависимости от целевой степени замещения синтезировали взаимодействием 10-11 г ГХФ с фенолом в эквивалентном количестве, а карбонат калия – в 2,05-кратном избытке по отношению к целевому количеству замещаемых атомов хлора. Раствор указанных реагентов в ~150 мл ацетонитрила кипятили в течение 12-18 часов, после чего горячим фильтрованием отфильтровывали  $KCl$ ,  $KHCO_3$  и  $K_2CO_3$ . Отгоняли растворитель, затем сухой продукт растворяли толуоле и 3 раза промывали дистиллированной водой. Раствор осушали с помощью  $MgSO_4$ ,

фильтровали, отгоняли растворитель (толуол) и высушивали до постоянной массы. Выход составил 60-90 %.

*стадия 2 – синтез гидроксарилоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) в смеси с БФА [260]*

К образовавшейся смеси добавляли расчётное количество бисфенола А в зависимости от содержания атомов хлора в исходном ФХФ и карбоната калия соответственно ФХФ:бисфенол А:карбонат калия = 1:6:6; 1:4:4; 1:2:2.

Соотношение феноксихлорциклотрифосфазен : дифенилолпропан : карбонат калия зависело от количества атомов хлора в исходном ФХФ. Синтез проводили при одинаковых условиях, карбонат калия брался с мольным избытком 1,01 по отношению к целевому количеству замещаемых атомов хлора.

В круглодонную трёхгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, к феноксихлорциклотрифосфазену соответствующей функциональности добавляли дифенилолпропан и растворяли в 242 мл ацетонитрила (таблица 6.1). Далее после растворения веществ в полученный раствор загружали карбонат калия. Синтез проводился при температуре кипения ацетонитрила в условиях постоянного перемешивания в течение 12-18 часов.

По окончании реакции растворитель отгоняли на роторном испарителе. Смесь продукта с избытком дифенилолпропана и образовавшимися солями высушивали в вакуум-сушильном шкафу. В полученную смесь добавляли 150 мл диэтилового эфира, в котором растворяется продукт реакции и избыточный дифенилолпропан, но не растворяются соли. Для растворения солей и перевода частично образовавшихся фенолятов калия в дифенилолпропан добавляли водный раствор соляной кислоты. После образования двухфазной системы – верхнего органического и нижнего водного слоёв, их разделяли в делительной воронке. Органический слой несколько раз промывали водой до нейтральной реакции и насыщенным раствором хлорида натрия и собирали в приёмник. В приёмник добавляли прокаленный сульфат магния для полного удаления воды из полученного раствора. Далее отфильтровывали раствор от сульфата магния, на роторном испарителе при температуре 30-60 °С отгоняли диэтиловый эфир, и сушили продукт при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход 80%.

Таблица 6.1 – Загрузки реагентов для синтеза ГАрФФ [260]

шифр	ФХФ		Бисфенол А		Карбонат калия	
	г	моль (моль Cl)	г	моль	г	моль
триГАрФФ	16,139	0,031 (0,093)	42,408	0,186	26,348	0,191
тетраГАрФФ	16,139	0,028 (0,056)	25,486	0,112	15,814	0,114
пентаГАрФФ	16,139	0,025 (0,025)	11,588	0,051	7,190	0,052

### 6.1.3 Синтез эпоксифосфазенов

#### *Синтез эпоксифосфазенов на основе ГАрФ [625]*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником загружают 30,60 г продукта, полученного на первой стадии, растворенного в 50 мл эпихлоргидрина.

Реакционную смесь нагревают, при перемешивании, до температуры в 45–50°C и выдерживают при данной температуре в течение 30 минут до полной гомогенизации смеси. Затем в реакционную смесь загружают 15,11 г (0,23 моль чистой щелочи с учетом 15%-го содержания влаги) твердого гидроксида калия в виде пластин. Скорость загрузки определяется по температуре реакционной смеси, которая не должна превышать 60–65°C. После загрузки всего количества гидроксида калия реакцию ведут в течение 2 часов при температуре 60°C.

По окончании реакции полученный раствор фильтруют от соли, а затем отгоняют непрореагировавший эпихлоргидрин под вакуумом. Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяют в толуоле и многократно промывают водой. После промывки смесь толуола и воды отгоняют и окончательно высушивают олигомеры под вакуумом при температуре 120–140°C.

Получают 41,3 г эпоксидных олигомеров (выход 95%), содержание эпоксидных групп 18–19%, содержание эпоксифосфазена в продукте 22% (ГПХ).

#### *Синтез октакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотетрафосфазена или эвгенольных производных смеси олигомерных хлорциклофосфазенов*

В трехгорлую колбу к раствору 0,1 моля эвгенола в 50 мл ТГФ при перемешивании небольшими порциями добавляли 0,1 моль металлического натрия в виде тонких пластинок. Смесь кипятили до полного исчерпания металлического натрия, затем в реакционную смесь по каплям вводили раствор хлорциклофосфазенов в ТГФ. На одно звено  $\text{NPCl}_2$  брали трехкратный мольный избыток натриевой соли эвгенола. Смесь кипятили в течение 8 ч. Образовавшийся продукт осаждали дистиллированной водой. Выпавший в осадок продукт растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отделяли, сушили безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакууме до постоянной массы, получая эвгенольные производные циклофосфазенов с выходом 93%. Кристаллы ОЭФ выращивали из *n*-гексана.

*Синтез эвгенольных производных хлорциклофосфазенов после синтеза последних без предварительного выделения [44]*

Синтез осуществляли в растворе хлорбензола в присутствии трехкратного избытка безводного карбоната калия и 2,5-кратного мольного избытка эвгенола по отношению к звену  $\text{NPCl}_2$  при температуре кипения хлорбензола в течение 8 ч. Реакционную смесь фильтровали от  $\text{KCl}$ ,  $\text{KHCO}_3$  и избытка  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , растворитель удаляли под вакуумом.

*Эпоксидирование эвгенольных производных на основе ОХФ и смеси хлорциклофосфазенов (синтез ЭФ-Э) [44]*

Эвгенольные производные обрабатывали избытком *m*-хлорнадбензойной кислоты в 20%-ном относительно массы реагентов растворе в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. Полученный раствор эпоксидных производных в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  промывали водным раствором сульфата натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки метилхлорида и сушки при  $40^\circ\text{C}$  под вакуумом получали эпоксифосфазены с выходом около 95%.

### **6.1.3.1 Одностадийный синтез эпоксифосфазенов**

*Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭО-А) [260, 625]*

В реакторе в составе установки, схема которой показана на рисунке 6.1, растворяли 150 г (0,431 моль) ГХФ, 884,48 г (3,879 моль) бисфенола А в 7,024 л (89,655 моль) эпихлоргидрина. После, поддерживая температуру в интервале  $72\text{--}80^\circ\text{C}$ , загружали 434,48 г (7,759 моль) гидроксида калия в виде пластинок, разбивая на 4 порции с интервалом 20 минут. Затем смесь в течение 1-1,5 часов перемешивали при  $80^\circ\text{C}$ , отгоняя азеотропную смесь эпихлоргидрин-вода в вакууме. Полученный раствор отфильтровали от солей в нутч-фильтре и отгоняли избыточный эпихлоргидрин при пониженном давлении и температуре  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ . Остаток смолы, в образовавшемся на стадии фильтрации осадке, растворяли в ацетоне, повторно фильтровали на нутч-фильтре, затем отгоняли ацетон при вакууме 100-150 мм. рт. ст. и температуре  $60\text{--}100^\circ\text{C}$ . Продукт, выделенный из осадка, также представлял собой вязкую жидкость жёлтого цвета. Выход составил 95%.

*Синтез фосфазенсодержащей эпоксидной смолы на основе бисфенола А с понижением функциональности ГХФ введением спиро-фрагмента 2,2'-дигидроксиdifенилом (ФЭО-СП) [623]*

Аналогично ФЭС-БФА, беря реагенты в мольных соотношениях ГХФ:БФА:2,2'-дигидроксиdifенил:KOH = 1:4:1:10. Выход 92%.

*Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F (ФЭО-F) [260]*

В реакторе объемом 2 л в составе установки, аналогичной показанной рисунке 6.1, ГХФ и БФФ, взятые в соотношении ГХФ:БФФ от 1:8 до 1:24, при 60°C растворяли в 16-ти кратном избытке ЭХГ относительно количества, необходимого для реакции. Раствор нагревали до 77°C, загружали первую порцию гидроксида натрия в виде порошка, далее с интервалом 5 минут, не допуская разогрева реакционной смеси свыше 85°C, загружали оставшуюся часть гидроксида натрия равными порциями по 1/8 от общего количества. Гидроксид натрия брали в стехиометрическом количестве. Затем смесь перемешивали в течение 50 минут при температуре 80°C, отгоняя равновесную смесь паров эпихлоргидрин-вода в вакууме. По окончании реакции из полученной взвеси отгоняли ЭХГ, полученный осадок растворяли в 1-2 л ацетона, который в последствие фильтровали через бумажный фильтр, после чего от фильтрата на роторном испарителе отгоняли ацетон. Продукт реакции представлял собой вязкую жидкость желтого цвета. Выход составил 90%.

*Синтез фосфазенсодержащей эпоксидной смолы на основе бисфенола А с понижением функциональности ГХФ введением фенокси-заместителей (ФЭО-ФА) [626]**вариант 1*

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,0028 моль) ГХФ, 2,68 г (0,0144 моль) бисфенола А, 0,54 г (0,0058 моль) фенола и 65 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 50-55°C и термостатировали при данной температуре в течение 30 минут до полного растворения всех твердых компонентов. После добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и вели процесс 2 часа при температуре 60 °С. По окончании синтеза горячий раствор отфильтровывали и отгоняли избыток растворителя. Полученную смесь эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при 85 °С. Продукт реакции – слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 3,96 г (71 %).

*вариант 2*

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, загружали 1 г (0,0028 моль) НСР, 0,54 г (0,0058 моль) фенола, 0,95 г (0,0069 моль) карбоната калия и 65 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 60 °С и перемешивали в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до 50 °С, загружали 3,28 г (0,0144 моль) бисфенола А и инкубировали при этой температуре в течение 15 мин до полного растворения бисфенола А. После этого добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и проводили процесс в течение 3 ч при температуре 60 °С. По окончании синтеза горячий раствор отфильтровывали, а избыток растворителя отгоняли. Полученную смесь эпоксидных

олигомеров сушили в вакууме при 85 °С. Продукт реакции представлял собой слегка окрашенную вязкую жидкость. Выход составил 4,18 г (75%).

*Синтез фосфазенсодержащей эпоксидной смолы на основе резорцина (ФЭО-Р) [264]*

*вариант 1 – с одномоментной загрузкой щелочи*

В четырёхгорлой колбе объёмом 250 мл 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,06 г (0,0460 моль) резорцина растворяли в 100 мл ЭХГ и перемешивали при 120 °С до кипения, после чего, одной порцией загружали 3,86 г (0,0966 моль) гранулированной натриевой щелочи. По истечении 30 минут колбу охлаждали, реакционную массу переносили в круглодонную колбу и отгоняли ЭХГ при температуре не выше 90 °С. Затем остаток растворяли в 200 мл ацетона и отфильтровывали от хлорида натрия и избытка щёлочи. Далее растворитель отгоняли, а смолу сушили в течение 90 минут при температуре 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 7,35 г.

*вариант 2 – с порционным введением щелочи*

В четырёхгорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую верхнеприводной лопастной мешалкой, термометром, прямым холодильником и системой отвода конденсата, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,06 г (0,0460 моль) резорцина и 100 мл ЭХГ, устанавливали температуру в масляной бане 120 °С и нагревали реакционную массу до кипения, после чего, десятью равными порциями (интервал между порциями 4-5 минут) загружали 3,86 г (0,0966 моль) гранулированной натриевой щелочи. Температуру в термостате поддерживали на уровне 120 °С все время реакции. По истечении 30 минут после загрузки последней порции щелочи колбу охлаждали, реакционную массу переносили в круглодонную колбу и отгоняли ЭХГ при температуре не выше 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Затем содержимое колбы растворяли в 200 мл ацетона и отфильтровывали от хлорида натрия и избытка щёлочи. Далее растворитель отгоняли, а смолу сушили в течение 90 минут при температуре 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 8,55 г.

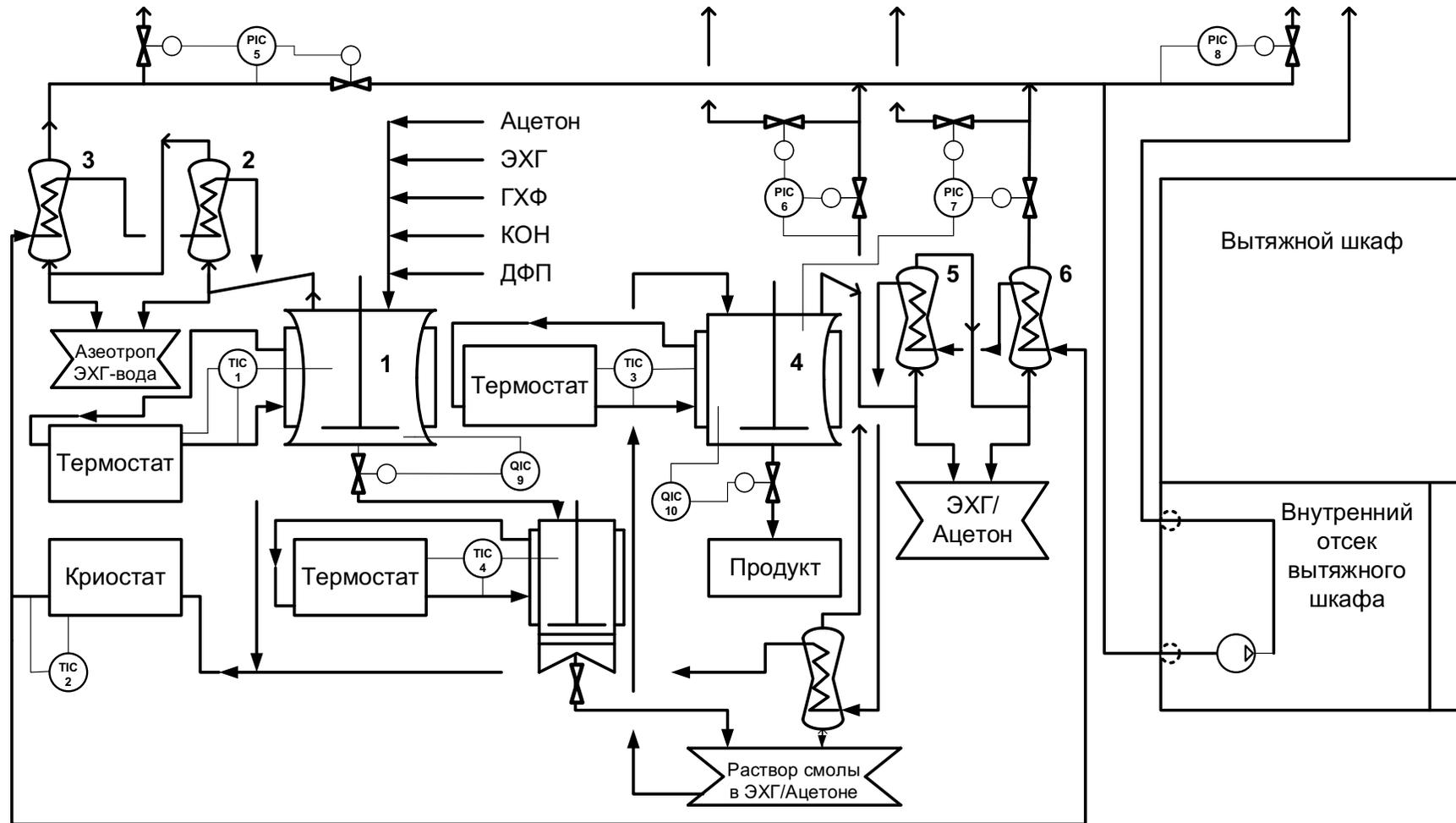


Рисунок 6.1 – Схема установки получения диановой фосфазенсодержащей эпоксидной смолы ФЭО-А: 1 – реактор, 2 – конденсатор 1-ой ступени реакционного узла, 3 – конденсатор 2-ой ступени реакционного узла, 4 – отгонный куб, 5 – конденсатор 1-ой ступени узла отгонки, 6 – конденсатор 2-ой ступени узла отгонки [260]

## 6.1.4 Синтез бензоксазинов

### 6.1.4.1 Синтез монобензоксазинов и модельных соединений

*Синтез монобензоксазина на основе фенола, анилина (P-a) [316, 384]*

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 27,84 г (0,296 моль) фенола, 27,55 г (0,296 моль) анилина и 150 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 20,5 г 91%-ного параформальдегида (0,621 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 6 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия для избавления от остаточного фенола, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 56,25 г.

*Синтез монобензоксазина на основе фенола, м-толуидина (P-та) [316, 384]*

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 30 г (0,319 моль) фенола, 34,157 г (0,319 моль) м-толуидина и 160 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 22,09 г 91%-ного параформальдегида (0,669 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 6 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 63,96 г.

*Синтез монобензоксазина на основе фенола и 3,5-диметиланилина (P-35x) [316]*

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 30 г (0,319 моль) фенола, 38,629 г (0,319 моль) 3,5-ксилидина и 160 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 22,09 г 91%-ного параформальдегида (0,669 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 7 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу

и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 70,23 г.

#### *Синтез монобензоксазина на основе п-крезола и анилина (pC-a) [316]*

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 10 г (0,092 моль) п-крезола, 8,62 г (0,092 моль) анилина и 50 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 6,42 г 91%-ного параформальдегида (0,195 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 10 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 14,5 г.

#### **6.1.4.2 Синтез бензоксазинов типа А (на основе дифенолов)**

##### *Синтез 6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-фенил-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазина) (BA-a) [316] вариант 1*

В круглодонную колбу объёмом 50 мл, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 10 г (0,0438 моль) бисфенола А, 8,159 г (0,0876 моль) анилина и 16 мл толуола. Раствор нагревали до 60 °С и выдерживали до полного растворения ДФП, затем загружали параформальдегид массой 5,262 г (0,175 моль). Реакцию проводили при температуре 80 °С в течение 7 часов. Далее реакционную массу разбавили 40 мл толуола и после разделения слоев нижний водный слой отделили на делительной воронке. Толуольный раствор сушили прокалённым сульфатом натрия, отфильтровывали и отгоняли толуол на вакуумном роторном испарителе. Выход светло-жёлтого вещества составил 19 г (94%).

##### *вариант 2*

10 г (0,107 моль) анилина, 12,25 г (0,053 моль) бисфенола А и 100 мл толуола в качестве растворителя загружали в одnogорлую круглодонную колбу на 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником. Исходные реагенты растворяли при температуре 60 °С, после чего в реакционную смесь загружали 14,88 г (0,496 моль) параформальдегида. Синтез вели в течение 8 часов при температуре 85 °С. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры, раствор продукта переносили в делительную воронку и промывали 1N-ым раствором гидроксида натрия для удаления непрореагировавшего бисфенола А, затем промывали дистиллированной

водой до нейтральной реакции. Промытый раствор продукта переносили в коническую колбу и добавляли безводный сульфат натрия в качестве осушителя. После чего фильтровали и переносили в круглодонную колбу. Тoluол отгоняли на вакуум-ротаторном испарителе при температуре не выше 80 °С. Затем полученный бензоксазин сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход продукта составил 68% [314].

*Синтез 6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-м-толил-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазина) (ВА-тt)*

Аналогично ВА-а, варианту 1. Выход продукта составил 87%.

### 6.1.4.3 Синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов

*Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров на основе смесей олигогидроксиарилоксифосфазенов и бисфенола А (БФ6) [616]*

В круглодонную колбу объемом 100 мл загружали 4 г смеси гидроксиарилоксифосфазенов и бисфенола А, расчетное количество анилина согласно таблице 6.2 и приливали 30 мл толуола. Затем нагревали реакционную смесь до 110 °С и выдерживали до полного растворения твердых реагентов, далее снижали температуру до 80 °С и добавляли расчетное количество параформальдегида. Синтез вели при температуре 85-90 °С в течение 8 часов. Полученный раствор охлаждали и 2 раза промывали в делительной воронке дистиллированной водой. Толуольный раствор продукта сушили прокаленным сульфатом магния, а затем отфильтровывали и отгоняли толуол на вакуумном ротаторном испарителе. После сушки при 100 °С получали порошкообразные окрашенные продукты.

Таблица 6.2 – Расчетные количества реагентов для синтеза смесей олигогидроксиарилоксифосфазенов и фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров

Реагент	Мольное соотношение ГХФ:БФА		
	1:24	1:16	1:12
Шифр	БФ6-1	БФ6-2	БФ6-3
Бисфенол А, г	62,97	42	31,5
Анилин, г	2,78	2,57	2,35
Параформальдегид, г	2,068	1,84	1,746

*Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (БФ1-3) [260]*

В круглодонную трёхгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали ГАрФФ соответствующей функциональности в смеси с БФА, анилин и толуол согласно таблице 6.3. Смесь реагентов растворяли в толуоле при 60 °С и затем добавляли расчётное количество параформа (таблица 6.3). Реакцию проводили при 85-90 °С в течение 8-15 часов. Полученный раствор дважды промывали дистиллированной водой на

делительной воронке. Раствор продукта в толуоле сушили над сульфатом магния, затем фильтровали, и после чего отгоняли толуол на ротормном испарителе под вакуумом при температуре 85 °С. После отгонки продукт дополнительно сушили в вакуумном шкафу при 80-90 °С. Продукт представлял из себя желтоватый порошок, выход 60-80%.

Таблица 6.3 – Загрузки реагентов для синтеза БФ1-3 (С1:БФА = 1:2)

шифр	ГАрФФ		БФА (в составе смеси с ГАрФФ)		Анилин		Параформ (параформальдегид + вода) 91% масс.	Параформальдегид в пересчёте на формальдегид		Толуол
	г	моль	г	моль	г	моль		г	моль	
БФ3	8,005	0,007	4,995	0,022	6,053	0,065	4,289	3,903	0,130	97,500
БФ2	8,682	0,009	4,318	0,019	5,215	0,056	3,695	3,362	0,112	97,500
БФ1	11,761	0,014	3,239	0,014	3,911	0,042	2,771	2,522	0,084	112,500

#### 6.1.4.4 Синтез бензоксазинов типа Б (на основе диаминов)

*Синтез дибензоксазинов на основе ароматических диаминов различной структуры (P-44oda, P-34oda, P-mt, P-bapp, P-tper) [336]*

В круглодонную колбу объемом, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали расчетное количество ароматического амина и фенола (мольное соотношение амина к фенолу 1 к 2), приливали смесь растворителей толуол/этанол, взятые в объемном соотношении 2 к 1. Реакционную массу нагревали до 60 °С до полного растворения амина и фенола, затем загружали расчетное количество параформальдегида (мольное соотношение амина к формальдегиду равно 1 к 4,4). Реакцию проводили в течение 12 часов при температуре 80 °С. Затем отгоняли смесь растворителей на вакуумном ротормном испарителе. Полученный продукт растворяли в толуоле и промывали водой, а затем сушили безводным сульфатом натрия, после чего отфильтровывали и отгоняли толуол на вакуумном ротормном испарителе. Получали окрашенные порошкообразные продукты.

*Синтез бис(4-(8-метил-2H-бензо[e][1,3]оксазин-3(4H)-ил)фенил)метана (oC-44d) [314]*

5 г (0,025 моль) 4,4'-диаминодифенилметана, 5,45 г (0,05 моль) о-крезола и 50 мл толуола в качестве растворителя загружали в одnogорлую круглодонную колбу на 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Исходные реагенты растворяли при температуре 60 °С, затем в колбу загружали 3,495 г (0,116 моль) параформальдегида. Синтез вели в течение 8 часов при 85 °С. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры, раствор продукта переносили в делительную воронку и промывали 1N-ым раствором гидроксида натрия

для удаления непрореагировавшего о-крезола, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый раствор продукта переносили в коническую колбу и добавляли безводный сульфат натрия в качестве осушителя. После чего фильтровали и переносили в круглодонную колбу. Тoluол отгоняли на вакуум-роторном испарителе при температуре не выше 80 °С. Затем полученный бензоксазин сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход продукта составил 70%.

*Синтез бис(4-(6-метил-2H-бензо[e][1,3]оксазин-3(4H)-ил)фенил)метана (pC-44d) [314]*

5 г (0,025 моль) 4,4'-диаминодифенилметана, 5,45 г (0,05 моль) п-крезола и 50 мл толуола в качестве растворителя загружали в одnogорлую круглодонную колбу на 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Исходные реагенты растворяли при температуре 60 °С, затем в колбу загружали 3,495 г (0,116 моль) параформальдегида. Синтез вели в течение 8 часов при 85 °С. Далее колбу охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали выпавший из раствора продукт, промывали его 1N-ым раствором гидроксида натрия для удаления непрореагировавшего п-крезола, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный бензоксазиновый мономер сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. После чего перекристаллизовывали из ацетона. Выход продукта составил 8,1 г (75%).

*Синтез бис(4-(2H-бензо[e][1,3]оксазин-3(4H)-ил)фенил)метана (P-44d, P-d, P-ddm) [316]*

В одnogорлую круглодонную колбу на 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 15 г (0,076 моль) 4,4'-диаминодифенилметана, 18,61 г (0,151 моль) салицилового альдегида и 400 мл изопропанола в качестве растворителя. Реакцию вели 24 часа при перемешивании при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали, промывали изопропанолом и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. После чего полученное основание Шиффа перекристаллизовывали из толуола. Продукт представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы. Выход составил 30,11 г (98 %).

Полученное основание Шиффа восстанавливали боргидридом натрия. Для этого в круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 13,6 г (0,03 моль) основания Шиффа, 240 мл этанола и 60 мл тетрагидрофурана в качестве растворителей. Боргидрид натрия добавляли порционно каждые 2 часа, четырьмя порциями по 1,27 г (0,037 моль). Реакцию вели в течение 8 часов. Раствор продукта высаждали в воду, отфильтровывали, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход составил 12,36 г (90 %).

7 г (0,017 моль) восстановленного основания Шиффа загружали в круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Загружали 1,18 г (0,039 моль) параформальдегида и 100 мл хлороформа. Реакцию вели 6 часов при температуре кипения растворителя (66 °С). Затем колбу охлаждали до комнатной температуры, раствор продукта переносили в делительную воронку и промывали 1N-ым раствором гидроксида натрия для удаления непрореагировавшего восстановленного основания Шиффа, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу и сушили над безводным сульфатом натрия для удаления воды, затем раствор фильтровали, переносили в круглодонную колбу и отгоняли растворитель на вакуум-роторном испарителе при температуре не выше 50 °С, после чего сушили в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Затем, продукт дважды перекристаллизовывали из ацетона. Продукт представляет собой белые кристаллы. Выход составил 6,02 г (81,3 %).

*Синтез 3-(3-(4-(2H-бензо[e][1,3]оксазин-3(4H)-ил)бензил)фенил)-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазина (P-34d) [314]*

10 г (0,05 моль) 3,4'-диаминодифенилметана и 12,32 г (0,1 моль) салицилового альдегида и 300 мл изопропанола в качестве растворителя загружали в одногорлую круглодонную колбу на 500 мл, снабженную магнитной мешалкой. Реакцию вели 24 часа при перемешивании при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. После чего полученное основание Шиффа перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта с ацетоном. Полученный продукт представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы. Выход составил 20,1 г (98 %).

Полученное основание Шиффа восстанавливали боргидридом натрия. Для этого в круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 5 г (0,01 моль) основания Шиффа, 125 мл этанола и 25 мл тетрагидрофурана в качестве растворителей. Боргидрид натрия добавляли порционно каждые 2 часа, четырьмя порциями по 0,93 г (0,098 моль). Реакцию вели в течение 8 часов. Раствор продукта высаждали в воду, отфильтровывали, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы. Выход составил 4,29 г (85 %).

Восстановленное основание Шиффа, в количестве 4 г (0,01 моль) загружали в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Загружали 0,58 г (0,02 моль) параформальдегида и 60 мл хлороформа. Реакцию вели 6 часов при температуре кипения растворителя (66 °С). Затем колбу охлаждали до

комнатной температуры, раствор продукта переносили в делительную воронку и промывали 1N-ым раствором гидроксида натрия для удаления непрореагировавшего восстановленного основания Шиффа, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу и сушили над безводным сульфатом натрия для удаления воды, затем раствор фильтровали, переносили в круглодонную колбу и отгоняли растворитель на вакуум-ротаторном испарителе при температуре не выше 50 °С, после чего сушили в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Затем, продукт дважды перекристаллизовывали из ацетона. Продукт представляет собой белые кристаллы. Выход составил 3,43 г (81 %).

*Синтез бензоксазинового мономера на основе о-толидина (P-ot) [316]*

*вариант 1*

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 5 г (0,023 моль) о-толидина, 4,44 г (0,047 моль) фенола и 15 мл толуола. Реакционную массу нагревали до 80 °С, до полного растворения о-толидина и фенола, затем загружали 3,42 г (0,11 моль) параформальдегида. Реакцию проводили при 80 °С в течение 7 часов. Полученный толуольный раствор продукта промывали 1 N-ным раствором гидроксида натрия на делительной воронке, а затем водой до нейтральной реакции, далее сушили прокаленным сульфатом натрия и затем отгоняли толуол. Выход составил 8,46 г

*вариант 2*

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 5 г (0,023 моль) о-толидина, 4,44 г (0,047 моль) фенола, 50 мл толуола и 25 мл этанола. Раствор нагревали до 60 °С, до полного растворения о-толидина и фенола, затем загружали параформальдегид 3,42 г (0,11 моль). Реакцию проводили при 80 °С в течение 7 часов. Затем отгоняли смесь растворителей и воды на вакуумном ротаторном испарителе. Выход составил 7,96 г.

*Трехстадийный синтез бензоксазина на основе о-толидина (P-ot) [316]*

Для получения основания Шиффа в круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 20 г (0,094 моль) о-толидина, 23 г (0,188 моль), салицилового альдегида и 150 мл этанола. Реакцию проводили при температуре кипения этанола в течение 3 часов. Раствор охлаждали, отфильтровывали продукт и дважды перекристаллизовывали из бензола. Выход оранжевых кристаллов составил 34,5 г.

Далее основание Шиффа восстанавливали. Для этого в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 3 г (0,007 моль) основания Шиффа и 40 мл ТГФ., затем порционно, во избежание интенсивного выделения водорода,

загрузили 1,075 г (0,028 моль) боргидрида натрия. Восстановление проводили при комнатной температуре в течении 24 часов. Образовавшийся раствор отфильтровывали и ТГФ отгоняли на вакуумном роторном испарителе. Продукт растворяли в диэтиловом эфире и промывали водой на делительной воронке от непрореагировавшего тетрагидробората натрия до нейтральной реакции. Эфирный раствор продукта сушили прокаленным сульфатом натрия и затем отгоняли диэтиловый эфир. Продукт дважды перекристаллизовывали из смеси растворителей ТГФ/гептан. Выход желтых кристаллов составил 2,57 г.

Для получения бифункционального бензоксазинового мономера в круглодонную колбу объемом 50 мл загрузили 0,51 г (0,0012 моль) продукта восстановления, 0,36 г (0,012 моль) параформальдегида и 20 мл хлороформа. Реакцию проводили при температуре 65 °С в течение 8 часов. Полученный раствор промывали на делительной воронке 1 N-ным раствором гидроксида натрия, а затем водой до нейтральной реакции. После чего раствор продукта сушили над безводным сульфатом натрия, отфильтровывали и отгоняли хлороформ на вакуумном роторном испарителе. Выход 0,5 г.

*Трехстадийный синтез бис(3-(2H-бензо[e][1,3]оксазин-3(4H)-ил)фенил)метана (P-33d) [314]*

В одnogорлую круглодонную колбу на 500 мл, снабженную верхнеприводной мешалкой, загружали 5 г (0,025 моль) 3,3'-диаминодифенилметана и 6,16 г (0,05 моль) салицилового альдегида и 300 мл этанола в качестве растворителя. Реакцию вели 24 часа при перемешивании при комнатной температуре. Затем этанол отгоняли на вакуум-роторном испарителе при температуре не выше 50 °С. После чего полученное основание Шиффа перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта с ацетоном. Полученный продукт представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы. Выход составил 9,74 г (95 %).

Полученное основание Шиффа восстанавливали боргидридом натрия. Для этого в круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 8 г (0,02 моль) основания Шиффа, 200 мл этанола и 40 мл тетрагидрофурана в качестве растворителей. Боргидрид натрия добавляли порционно каждые 2 часа, четырьмя порциями по 1,49 г (0,04 моль). Реакцию вели в течение 8 часов. Раствор продукта высаждали в воду, отфильтровывали, после чего промывали водой до нейтральной реакции. Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы. Выход составил 6,46 г (80 %).

Восстановленное основание Шиффа, в количестве 5 г (0,012 моль) загружали в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Загружали 0,768 г (0,026 моль) параформальдегида и 60 мл хлороформа. Реакцию вели 6 часов при температуре кипения растворителя (66 °С). Далее колбу охлаждали до

комнатной температуры, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ым раствором гидроксида натрия для удаления непрореагировавшего восстановленного основания Шиффа, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу и сушили над безводным сульфатом натрия для удаления воды, затем раствор фильтровали, переносили в круглодонную колбу и отгоняли растворитель на вакуум-ротаторном испарителе при температуре не выше 50 °С, после чего сушили в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Затем, продукт дважды перекристаллизовывали из ацетона. Продукт представляет собой белые кристаллы. Выход составил 4,23 г (80 %).

*Синтез дибензоксазина на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенил-метана (куамина) (P-q)*  
[316]

*вариант 1*

В круглодонной колбе при температуре 70 °С и перемешивании растворяли 20 г (0,0749 моль) куамина, 14,09 г (0,149 моль) фенола, в смеси 200 мл толуола и 100 мл изопропанола (соотношение 2:1). Добавляли 10,38 г 91%-ного параформальдегида (0,312 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 85-95 °С. По истечении 8 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в круглодонную колбу и отгоняли смесь толуол/изопропанол при температуре не выше 70 °С в вакууме. Полученный продукт растворяли в 200 мл толуола, промывали дистиллированной водой. Далее раствор осушали и отгоняли толуол при температуре не выше 90 °С в вакууме. Выход 30,16 г.

*вариант 2*

Аналогично варианту 1, но вместо смеси растворителей использовали 250 мл толуола. По истечении 8 часов реакции колбу охлаждали, реакционную массу промывали дистиллированной водой, затем осушали. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол в вакууме при температуре не выше 90 °С. Выход 32,81 г.

## 6.2 Характеристики компонентов, получение и отверждение композиций

Перед отверждением все композиции дегазировали при перемешивании в вакууме, и, при необходимости, при нагревании, но не допуская преждевременной реакции.

### 6.2.1 Характеристики эпоксидных компонентов композиций

В качестве модифицируемых эпоксидных смол использовали описанные ниже марки базовых и специальных эпоксидных смол.

**Промышленные эпоксидные смолы на основе бисфенола А, бисфенола F и резорцина** (таблица 6.4) использовали без дополнительной очистки [297, 312]. Кристаллизующиеся эпоксиды перемешивали при нагревании перед использованием.

Таблица 6.4 – Промышленные эпоксидные смолы, использованные в качестве компонентов композиций

Характеристика	На основе бисфенола А			На основе бисфенола F	На основе резорцина
	ЭД-20 ГОСТ 10587-84	DER-331	KER-828	ipox® ER 1016	УП-637
Производитель	ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова»	DOW Chemical Company	Kumho P&B Chemicals, Inc	ipox chemicals GmbH	ООО «Предприятие «ДОРОС»
Страна	Россия	Германия	Южная Корея	Германия	Россия
Внешний вид	светло-жёлтая жидкость	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость
Эпоксидный эквивалент	195	182 – 192	184 – 190		
Содержание эпоксидных групп, %	≥ 21,0	22,4 – 23,6	22,6 – 23,3		33,5-35,5
Динамическая вязкость при 25 °С, Па*с	18,4	11 – 14	12 – 14	3,0 – 7,0	0,7
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,13	1,16	1,16	1,17	н/д
Содержание летучих, не более, %	1,0	0,07	н/д		0,2-0,5
Использование в настоящей работе					
композиции холодного отверждения	+	–	–	–	–
композиции горячего отверждения	–	+	+	+	+
смеси с бензоксазинами	–	–	+	–	+

В качестве активных разбавителей использовали:

**Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (БДЭ)** (Макромер, ТУ 2225-046-10488057-2009) – бесцветная прозрачная жидкость с содержанием эпоксидных групп 28 – 33% и вязкостью при 25 °С 0,01 – 0,03 Па·с использовалась без дополнительной очистки.

**Фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ)** (Предприятие ДОРОС, ТУ 6-09-5208-85) – бесцветная прозрачная жидкость с массовой долей эпоксидных групп 23 – 28% и вязкостью 0,01 – 0,006 Па·с использовалась без дополнительной очистки.

## 6.2.2 Характеристики отвердителей

### Олигоамидаминный

**отвердитель марки Л-20**

(структурная формула 6-I) (ТУ 6-06-

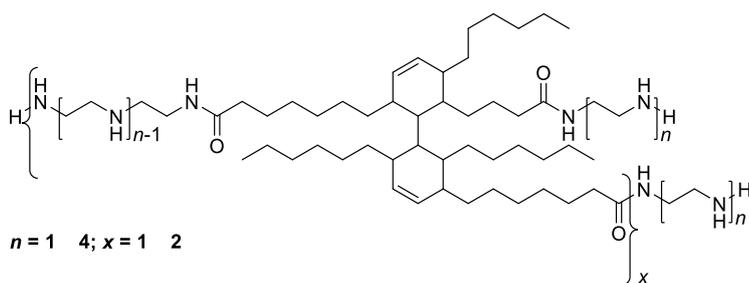
1123-98). Однородная вязкая

жидкость от желтого до темно-

коричневого цвета. Аминное число

195–270 мг КОН/г. Условная вязкость

по ВЗ–246 (сопло 4 мм) 15–85 с, Динамическая вязкость при 20°C, 5–25 Па·с, удельный вес (при 20 °C), 0,98 г/см<sup>3</sup> [297, 312].



**6-I**

**4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС, Aradur 9664-1)** представляет собой мелкодисперсный порошок со средним размером частиц 64 мкм и  $T_{пл.} = 175$  °C. Производитель Huntsman Corporation (Испания).

**Изофорондиамин C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (ИФДА)** бесцветная жидкость с низкой вязкостью и слабым аминным запахом. Продукт «Sigma-Aldrich», содержание основного вещества 99 %. CAS №: 2855-13-2.  $T_{пл.} = 10$  °C;  $T_{кип.} = 247$  °C. Использовали без дополнительной очистки.

**Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (и-МТГФА).** Представляет собой бесцветную жидкую смесь изомеров метилтетрагидрофталевого ангидрида. Вязкость 20–80 мПа·с при 25°C, кислотное число 660 мг КОН/г. Поставщик ООО «Химэкс-лимитед». Использовали без очистки.

## 6.3 Методы анализа

### 6.3.1 Методы анализа синтезированных продуктов

<sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР спектры регистрировали на приборах «Bruker CXP-200» и «Bruker AMX-360» на частотах, для <sup>1</sup>H – 200 и 360 МГц, для <sup>31</sup>P – 81 и 145 МГц, соответственно. <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектры на приборе «Bruker Avance II- 600» регистрировали на частотах 600 и 150 МГц, соответственно. Химические сдвиги сигналов были рассчитаны относительно эталонов: тетраметилсилана для <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и для <sup>31</sup>P относительно 85 %-ной фосфорной кислоты [241, 260, 316].

Спектры ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C с вращением под «магическим» углом (ВМУ) твёрдых образцов полибензоксазинов регистрировали на спектрометре BRUKER AVANCE-II 400 WB на частотах 400,13 (<sup>1</sup>H) и 100,13 (<sup>13</sup>C) МГц с использованием 4 мм H/X/Y MAS WVT датчика (скорость вращения образца - 10 кГц). Использовалась 4-импульсная методика TOSS с кросс-поляризационной последовательностью импульсов RAMP (T/tr = 2,2412), время контакта – 2 мс,

задержка рецикла – 1,5 с, 8-шаговый фазовый цикл. Для мощной развязки протонов использовалась последовательность SW-TPPM ( $\tau = 8$  мкс,  $\phi = 15^\circ$ ). Для всех образцов после преобразования Фурье применялось уширение линии 100 Гц [314].

Газовый хроматомасс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе Varian 3800CP/4000MS.

Жидкостную хроматографию с масс-спектрометрией методом электроспрея (LC-MS) выполняли на приборе Agilent 1100 градиентным элюированием в системе ацетонитрил-вода на колонке Reprosil-Pur Basic C18 250\*4,6 мм., с ионной ловушкой «LC-MSD-Trap-SL».

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием применялась для исследования химического строения бензоксазиновых мономеров и полимеров. ИК-спектры снимали на ИК–Фурье спектрометре фирмы «Nicolet» (США) «IR-380» в области от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре в режиме просвечивания из таблеток в KBr. Для обработки спектров использовали программное обеспечение «OMNIC» компании «Thermo Scientific» [314].

Матричную лазерную десорбционно-ионизационную масс-спектрометрию с времяпролетным детектированием (MALDI-TOF) фосфазенов проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Масс-спектры бензоксазинов регистрировали на спектрометре Bruker MicroFlex LRF.

Гель-хроматограммы бензоксазинов получены на гель-проникающем хроматографе, состоящем из насоса Waters 515 HPLC, автосамплера Waters 717plus и детектора светорассеяния Polymer Laboratories PL-ELS 1000 с использованием трех колонок PLGel Mixed-B (7,5×300 мм с размером частиц 10 мкм) [314].

Гель-хроматографические исследования эпоксифосфазенов на основе бисфенола А и F выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабженном УФ детектором (длина волны 264 нм), колонкой Styragel HR 5E, HR4E THF, 300×7,8 мм, элюент – ТГФ, 1 мл/мин [44]. Анализ молекулярных масс и ММР резорциновых эпоксифосфазенов проводили на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония). Каскад последовательно соединенных колонок Styragel precolumn (4.6\*30 мм, 20 мкм) + Styragel HR 4 (4.6\*300 мм, 5 мкм) + Styragel HR 1 (4.6\*300 мм, 5 мкм),

Элементный состав бензоксазиновых мономеров и полимеров определяли на элементном анализаторе углерода, водорода и азота Multi EA 5000 [384].

Элементный анализ на кремний, фосфор проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с калибровкой по методу фундаментальных параметров на спектрометре ARL PFX-101 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Экубленс, Швейцария) [260].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) [384], условия приведены в [338].

Содержание эпоксидных групп определялось обратным кислотно-основным титрованием в ацетоне по ГОСТ Р 56752-2015 (ИСО 3001:1999) [260].

Определение гидроксильного числа выполняли по методу, описанному в патенте РФ № 2155334.

### **6.3.2 Анализ процессов отверждения и физико-химических свойств полимеров**

Для изучения тепловых эффектов химических реакций, процессов отверждения, определения температуры стеклования и остаточного тепла предварительно отвержденных образцов использовался дифференциальный сканирующий калориметры DSC 204 F1 Phoenix, DSC 214 Polyma (Netzsch, Зельб, Германия) [312]. Все испытания проводились в атмосфере азота при скорости потока 40-50 мл/мин в диапазоне температур 50 – 350 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (если иное не указано дополнительно) для всех образцов с примененной калибровкой чувствительности и температуры. Для всех измерений использовали алюминиевый тигль Concavus® с перфорированной и прессованной крышкой. Размер отверстия составлял примерно 0,7 мм. Навеска образцов составляла 5-10 мг. Для обработки данных использовали программное обеспечение Proteus Thermal Analysis версий 5, 8 (Netzsch, Зельб, Германия) [314].

Динамику нарастания вязкости эпоксидных систем до гелеобразования определяли методом ротационной вискозиметрии на приборе «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость диаметром 25 мм (ГОСТ 25276-82).

Вязкость жидких компонентов связующих определяли на ротационном вискозиметре Brookfield CAP 2000+ и реометре AR 2000 EX фирмы TA Instruments при постоянной скорости сдвига 200 об/мин [316].

Осцилляционную реометрию проводили [312] на реометре MCR 302 Rheometer (Anton Paar GmbH, Австрия) с ячейкой «плоскость-плоскость» в осцилляционном режиме по ГОСТ 57950-2017. Зазор между плоскостями составлял 0,5 мм, амплитуда колебаний 1 или 10%, частота 1 Гц [312].

Температуры стеклования полученных полибензоксазинов и температурные зависимости модулей накопления ( $E'$ ) и потерь ( $E''$ ) были определены в соответствии с процедурой, указанной в ASTM D7028-07, с использованием динамического механического анализатора DMA GABO Eplexor 25N (Netzsch, Зельб, Германия). Измерения проводились в режиме трехточечного изгиба в диапазоне температур от 30 до 200 °С, при скорости нагрева 2 °С/мин, статической деформации 10%, частоте колебаний 1 Гц и амплитуде деформации 8% [314].

Термомеханический анализ применяли для определения температуры стеклования эпоксидных фосфазенсодержащих композиций [312]. Испытания проводили на консистометре Хепплера, который отличается от обычного ТМА анализа импульсной нагрузкой, позволяющей разделять упругую и пластическую составляющую деформаций. Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 10 мм. с плоскопараллельными торцами. Испытания проводили при скорости нагрева 1 – 2 °С/мин [312]. Записывали нулевую точку, прикладывали заданную нагрузку в течение 10 сек, после чего записывали значения деформации. Такие измерения деформации повторяли каждые 2 – 5 °С.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в атмосфере азота и воздуха при скорости потока 70 и 200 мл/мин соответственно в диапазоне температур 40 – 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин [312]. Для всех измерений использовали корундовые тигли с крышкой. Масса образцов колебалась от 5 до 10 мг.

Совмещенный термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров poly-P-q, poly-P-d с квадрупольным масс-спектрометром (QMS) проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris и QMS 403 D Aeolos соответственно. ТГА проводили при скорости нагрева 20 град/мин и расходе инертной атмосферы 50 мл/мин. Температура транспортного капилляра составляла 230 °С. Кривые обрабатывали с помощью Netzsch Proteus Thermal Analysis версии 6.1.0. СМК проводили в аналоговом режиме сканирования на детекторе CH-TRON и в массовом режиме SCAN-F. Напряжение детектора составляло 1200 В. Время выдержки измерения составляло 0,5, 1 и 2 с. Кривые обрабатывали с помощью Inficon AG QUADSTAR v7.02 [316].

Испытания на горючесть проводили по UL-94, размеры образцов 127 x 12,7 x 2 мм [316].

Морфологию образцов polyP-q и коксовый остаток исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6510 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ [316].

### **6.3.3 Определение физико-механические свойств материалов**

#### **6.3.3.1 Свойства полимерных матриц [312]**

Испытания на растяжение, изгиб проводили на машинах ZwickRoell Z010 и Tinius Olsen 50ST по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012), ГОСТ Р 56810-2015 (ASTM D790-10) [312].

Ударную вязкость определяли на приборе Динстат по ГОСТ 14235-69. Испытания проводили на образцах с размерами 4x10x15мм [297].

Трещиностойкость определяли по ГОСТ 57994-2017 на машине Tinius Olsen50ST [297].

Величина остаточных напряжений определялась методом «консольной балки» [312].

### 6.3.3.2 Свойства композитов

Образцы для определения свойств однонаправленных композитов получали методом намотки.

Плотность отвержденных композиционных материалов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69 [312].

Трещиностойкость однонаправленных композитов определяли методом нормального отрыва с использованием  $G$ -критерий (критерий Гриффитса) [312].

Адгезионную прочность в композитах определяли с помощью вырыва волокна (Pull Out) по методу Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [693].

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

12MZ – 1,2-диметилимидазол

24X-44d – дибензоксазин на основе 4,4'-диаминодифенилметан и 2,4-ди-метилфенола

44O-a – бензоксазин на основе 4,4'-дигидроксибензофенона и анилина

асас – ацетилацетонат

Ar – арил

BA-a – дибензоксазин на основе бисфенола-A и анилина (6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-фенил-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин))

BA-m – дибензоксазин на основе бисфенола-A и меламина

BF-a – дибензоксазин на основе бисфенола-F и анилина

BHPP-m – бензоксазин на основе бис(4-гидроксифенил) фенилфосфиноксида

BHPO-m – бензоксазин на основе бис (4-гидроксифенокси) фенилфосфиноксида

BHPPP-m – бензоксазин на основе бис (4-гидроксифеноксифенил) фенилфосфиноксида

Car-a – бензоксазиновый мономер на основе карданола и анилина

d – ДМСО – дейтерированный диметилсульфоксид

DBU – 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен

DGEBA – диглицидиловый эфир бисфенола-A

DMAP – 4-диметиламинопиридин

DOPO – 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфазен-10-оксид

DOPO-2Me – 9,10-дигидро-9-окса-10- (1-гидрокси-1-метилэтил) фосфазен-10-оксид

DPA-a – 4,4-бис (4-гидроксифенил) валериановая кислота

EEW – эпоху equivalent weight (эпоксидный эквивалентный вес)

EMI – этилметилимидазол

ESI<sup>+</sup> – ионизация распылением в электронном поле

FAR-25 – Федеральные авиационные правила США, часть 25. Эквивалентны отечественным Авиационным правилам АП-25.

FST – Flame, Smoke, Toxicity (горючесть, дымовыделение, токсичность продуктов горения). Применяется к материалам пониженной горючести.

Gly – глицидил

HA – адипиновая кислота

IMS – ion-mobility spectrometry

IMZ – имидазол

IRMPD – инфракрасная спектроскопия многофотонной диссоциации

- $k_{\eta}$  – реологическая константа нарастания вязкости
- $k_d$  – константа скорости диффузии
- LOI – limiting oxygen index (КИ, кислородный индекс)
- $M$  – молекулярная масса, г/моль
- $m/z$  – отношение массы к заряду иона
- MALDI–TOF – матричная лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия
- $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса
- MOF – metal-organic framework (металлорганический каркас)
- MS – mass-spectrometry (масс-спектрометрия)
- $M_w$  – среднемассовая молекулярная масса
- oC-44d – дибензоксазин на основе *орто*-крезола и 4,4'-диаминодифенилметана
- OTf – трифлат (производные трифторметансульфоновой кислоты)
- P-33d, P-43d – дибензоксазины на основе фенола и 3,3' и 3,4' изомеров диаминодифенилметана
- P-34oda – дибензоксазин на основе фенола и 3,4'-оксидианилина
- P-44oda – дибензоксазин на основе фенола и 4,4'-оксидианилина
- P-44oda – дибензоксазин на основе фенола и 4,4'-оксидианилина
- P-a – монобензоксазин на основе фенола и анилина (3-фенил-3,4-дигидро-2H-бензо[e]1,3-оксазин)
- P-b – дибензоксазин на основе фенола и бензидина
- P-bapp – дибензоксазин на основе фенола и 2,2'-бис(4-аминофеноксифенил)пропана
- P-d (P-ddm, P-44d) – дибензоксазин на основе фенола и 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-фенилметан(3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин)
- P-mt – дибензоксазин на основе фенола и *м*-толидина
- P-ma – монобензоксазин на основе фенола и *м*-толуидина (3-метиланилина)
- P-ot – дибензоксазин на основе фенола и *о*-толидина
- P-q – дибензоксазин на основе фенола и куамина 4,4'-метиленбис(2-хлороанилина)
- P-trer – дибензоксазин на основе фенола и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола
- PBA – фенилбороновая кислота
- pC-44d – дибензоксазин на основе *пара*-крезола и 4,4'-диаминодифенилметана
- pC-m – бензоксазин на основе *п*-крезола и метиламина (3,4-дигидро-3,6-диметил-2H-1,3-бензоксазин)
- pCa – *п*-хлоранилин
- Ph – фенил
- pK<sub>a</sub> – показатель константы кислотности

- PN-mt4 – *гем-тетра*(*х*-метил)фениламинодихлорциклотрифосфазен
- PN-xt (*x* = o,m,p) – *гексакис*((*о,м,п*)-метил)фениламиноциклотрифосфазены
- PN-а – гексафениламиноциклотрифосфазен
- PRB – поли(резорцинолфенилборонат)
- Q – энтальпия (Дж/г)
- RTM – resin transfer molding (трансферное формование)
- sAm – N-фенилбензиламин
- SEC – эксклюзионная хроматография
- tBp – 4-третбутиланилин
- TDA - 3,3'-тиодипропионовая кислота
- TDP – 3,3'-тиодифенол
- Ts – тозил (*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)
- UL-94 – стандарт классификация пластмасс на воспламеняемость
- $\alpha$ ,  $\beta$  – конверсия
- $\delta_C$  – химический сдвиг углерода, м.д.
- $\delta_H$  – химический сдвиг протона, м.д.
- $\delta_P$  – химический сдвиг фосфора, м.д.
- $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>
- $\xi$  - коэффициент автоторможения
- $\eta$  – динамическая вязкость (Па·с)
- а.е.м. – атомная единица массы
- AApФ – аминоарилоксифосфазен
- БДЭ – Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола
- Бензоксазин тип А – дибензоксазины на основе дифенола и моноамина
- Бензоксазин типа В (Б) – дибензоксазины на основе монофенола и диамина
- Бензоксазин типа С – олигобензоксазины с 1,3-бензоксазиновым циклом в основной цепи,  
на основе дифенолов и диаминов
- БМ – бензоксазиновый мономер
- БФ – бензоксазин-фосфазен
- БФ1-3 – бензоксазин-фосфазен с функциональностью 1-3
- БФ6 – бензоксазин-фосфазен с функциональностью 6
- БФА – бисфенол А
- БФF – бисфенол F
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ГАрФ – гидроксиарилоксициклофосфазен

ГАрФФ – гидроксиарилоксифеноксифосфазены  
 ГМДС – гексамтилдисилазан  
 ГПХ – гельпроникающая хроматография  
 ГФФ – гексафеноксциклотрифосфазен  
 ГХ – газовая хроматография  
 ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен  
 ДАДФС – 4,4-диаминодифенилсульфон  
 ДГЭБА – диглицидиловый эфир бисфенола А  
 ДМСО – диметилсульфоксид  
 ДМФА – диметилформамид  
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
 ДФП – дифенилолпропан, бисфенол А  
 и-МТГФА – изометилтетрагидрофталевый ангидрид  
 ИФДА – изофорондиамин  
*КИ* – кислородный индекс  
 КО – коксовый остаток  
 куамин – 3,3'-дихлор-4,4' диаминодифенилметан  
 Л-20 – олигоамидаминный отвердитель  
 м.д. – миллионная доля  
 МС – масс-спектрометрия  
 ОХФ – октахлорциклотетрафосфазен  
 ПБз – полибензоксазин  
*ПКИ* – предельный кислородный индекс  
 ПКМ – полимерный композиционный материал  
 ПТСК – *p*-толуолсульфокислоты  
 ПХФ – полидихлорфосфазен  
 Р-35х – монобензоксазин на основе фенола и 3,5-ксилидина (3,5-диметиланилина)  
 РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
*T*<sub>10%</sub> – температура 10-% потери массы, °С  
*T*<sub>5%</sub> – температура 5-% потери массы, °С  
 ТГА – термогравиметрический анализ  
 ТГФ – тетрагидрофуран  
*T*<sub>кип</sub> – температура кипения, °С  
*T*<sub>пл</sub> – температура плавления, °С  
*T*<sub>с</sub>, *T*<sub>г</sub> – температура стеклования, °С

ФГЭ – Фурфурилглицидиловый эфир

ФХФ – феноксихлорциклотрифосфазены

ФЭО – фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер

ФЭО-F – Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе бисфенола F

ФЭО-A – Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе бисфенола A

ФЭО-P – Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе резорцина

ФЭО-СП – Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе бисфенола A, с функциональностью, пониженной введением 2,2-дигидроксибифенила, замещающего PCl<sub>2</sub> в фосфазене с образованием спиро-фрагмента

ФЭО-ФА – Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе бисфенола A, с функциональностью пониженной введением фенола

ХГ – хлоргидрин

ХНБК – хлорнадбензойная кислота

ХФ – хлорфосфазен

ХФ – хлорфосфазен

ХЦФ – хлорциклофосфазен

ЭД-20 – эпоксидно-диановая смола с содержанием эпоксидных групп 20-22,5%

ЭО – эпоксид органической

ЭФ – эпоксифосфазен

ЭФ-Э – олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклофосфазены (эпоксифосфазены, получаемые эпоксидированием эвгенольных производных смеси хлорциклофосфазеновых гомологов)

ЭФФ – эпоксифосфазеновая фракция

ЭХГ – эпихлоридрин

ЭХД – эпоксидная смола на основе куамина (3,3'-дихлор-4,4' диаминодифенилметана)

ЭЦФ - эпоксициклофосфазен

ЯМР – ядерная магнитный резонанс

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологичные методы синтеза хлорфосфазеновых прекурсоров и арилоксифосфазенов, содержащих в связанных с атомами фосфора арилокси-радикалах эпоксидные и бензоксазиновые функциональные группы. Синтезирована линейка новых бензоксазиновых мономеров на основе ароматических диаминов, которые после отверждения являются негорючими. Установлены взаимосвязи между условиями указанных реакций, выходом и составами продуктов, идентифицировано с помощью ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии более 50 индивидуальных соединений.

Реологическими, термохимическими и спектральными методами установлены закономерности и оптимальные температурно-временные режимы получения термореактивных полимерных матриц на основе синтезированных соединений. Совокупность полученных результатов существенно расширяет спектр эпоксидов и бензоксазинов доступных для практического использования и представляет собой решение крупной научной проблемы – создание эффективных и легко адаптируемых к существующим технологиям методов синтеза новых компонентов связующих для ограниченно горючих, самозатухающих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов. Полученные соединения стали основой расплавных связующих, разрабатываемых РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с АО «Препрег-СКМ».

### Выводы:

1. Установлены оптимальные условия каталитического синтеза хлорциклофосфазов, позволяющие регулировать выход как циклических тримера и тетрамера (до 75% и 27% соответственно), так и высших гомологов (до 50%).
2. Проведенный анализ полученных фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых олигомеров с использованием комплекса современных физико-химических методов позволяет сделать вывод о чистоте и количественном выходе продуктов, а также о возможности регулирования содержания фосфазенового компонента до 60-70% и технологичности разработанных методов синтеза.
3. Исследование процессов полимеризации различных бензоксазинов позволяет сделать вывод о том, что электронодонорные заместители в *мета*-положении амина повышают, а в *орто*- и *пара*-положениях фенола или амина – понижают реакционную способность мономера и свойства полимера.
4. Предложенные на основании твердотельной MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии дибензоксазинов различной степени отверждения уточненные схемы и установленные температурно-временные характеристики роста, передачи и обрыва цепи позволили:

- выявить наиболее вероятные реакции дезаминирования в цепи полибензоксазина, образования полииминных структур и хинометидных концевых групп, а также передачи цепи с участием последних;
  - сформировать предпосылки обоснованного молекулярного дизайна мономеров и разработки бензоксазиновых связующих с минимизацией побочных процессов и улучшением свойств полимеров.
5. На основе смеси  $[\text{PNC1}_2]_{n=3-10}$  синтезированы эвгенольные производные, эпоксидированием которых *m*-хлорнадбензойной кислотой получены новые эпоксифосфазены с молекулярной массой более 1400 и эпоксидным числом свыше 16%. Выявленные эффекты от их введения в клеевые матрицы, сопоставимые с тримерными аналогами, указывают на применимость смеси хлорциклофосфазенов в качестве прекурсора для синтеза модификаторов реактопластов.
6. Установленные закономерности формирования полимеров на основе синтезированных соединений, выявленные взаимосвязи их структуры и свойств позволяют предложить новые подходы к разработке негорючих связующих для полимерных композиционных материалов следующих типов: эпоксифосфазен-аминного, бензоксазинового и эпоксидно-бензоксазинового или их комбинации.
7. Испытания разработанных методов синтеза олигофосфазенов и бензоксазинов показали возможность их производства в укрупненных масштабах и применения для получения ограничено или полностью негорючих полимерных материалов с повышенными термическими и механическими характеристиками.

Направлениями дальнейших исследований являются масштабирование процессов производства бензоксазинов и эпоксифосфазенов, разработка связующих и негорючих ПКМ на их основе, испытания для подтверждения соответствия авиационным, машиностроительным и иным стандартам и определения инженерных характеристик для использования в составе конструкций.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Allcock, H. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems / H. Allcock. – Elsevier, 2012. – 513 p. – ISBN 978-0-323-14751-4.
2. Оллок, Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе / Г. Оллок. – М. : Мир, 1970. – 432 с.
3. Jaeger, R. D., Gleria, M. Phosphazenes: A Worldwide Insight / R. D. Jaeger Gleria, M.; ред. R. D. Jaeger Gleria, M. – New York : Nova Science Publishers, 2004. – 1047 с. – ISBN 978-1-59033-423-2.
4. Vyacheslav, V. K. Polyphosphazens / V. K. Vyacheslav, G. I. Mitropol'skaya, Z. K. Zinovich // Russian Chemical Reviews. – 1982. – Vol. 51. – No. 2. – P. 149.
5. Organophosphorus Chemistry / D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby, [et al.]. – Royal Society of Chemistry, 2012. – 426 p. – ISBN 978-1-84973-377-9.
6. Dewar, M. J. S. 490. The structure of the phosphonitrilic halides / M. J. S. Dewar, E. a. C. Lucken, M. A. Whitehead // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960. – P. 2423-2429.
7. Korkin, A. A. Stereoelectronic effects in silicon, phosphorus, and sulfur molecules. Quantum-chemical calculations and qualitative orbital models / A. A. Korkin // Russian Chemical Reviews. – 1992. – Vol. 61. – No. 5. – P. 473.
8. Magnusson, E. The role of d functions in correlated wave functions: main group molecules / E. Magnusson // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Vol. 115. – No. 3. – P. 1051-1061.
9. Mitchell, K. A. R. Use of outer d orbitals in bonding / K. A. R. Mitchell // Chemical Reviews. – 1969. – Vol. 69. – No. 2. – P. 157-178.
10. Topological Analysis of Chemical Bonding in Cyclophosphazenes / V. Luaña, A. M. Pendás, A. Costales [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105. – No. 21. – P. 5280-5291.
11. Gilheany, D. G. No d Orbitals but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds: Chemical Bonding in Phosphines, Phosphine Oxides, and Phosphonium Ylides / D. G. Gilheany // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94. – No. 5. – P. 1339-1374.
12. Enlow, M. Ab-initio studies of cyclic phosphazine systems (NPX<sub>2</sub>)<sub>n</sub>: A study of the structure and bonding in such systems and a search for model systems for the polymer / M. Enlow // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – No. 3. – P. 473-482.
13. Breza, M. On bonding in cyclic triphosphazenes / M. Breza // Journal of Molecular Structure. – 2000. – Vol. 505. – No. 1-3. – P. 169-177.

14. Breza, M. The electronic structure of planar phosphazene rings / M. Breza // *Polyhedron*. – 2000. – Vol. 19. – No. 4. – P. 389-397.
15. Chesnut, D. B. Atoms-in-Molecules and Electron Localization Function Study of the Phosphoryl Bond / D. B. Chesnut // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol. 107. – No. 21. – P. 4307-4313.
16. Metal Coordination to the Formal P-N Bond of an Iminophosphorane and Charge-Density Evidence against Hypervalent Phosphorus(V) / N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – Vol. 10. – No. 15. – P. 3622-3631.
17. Kormos, B. L. Pi Bonding and Negative Hyperconjugation in Mono-, Di-, and Triaminoborane, -alane, -gallane, and -indane / B. L. Kormos, C. J. Cramer // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42. – No. 21. – P. 6691-6700.
18. Mo, Y. A Simple Electrostatic Model for Trisilylamine: Theoretical Examinations of the  $n \rightarrow \sigma^*$  Negative Hyperconjugation,  $p \pi \rightarrow d \pi$  Bonding, and Stereoelectronic Interaction / Y. Mo, Y. Zhang, J. Gao // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – No. 24. – P. 5737-5742.
19. Chemical Bonding in Hypervalent Molecules Revised. 3. Application of the Atoms in Molecules Theory to  $Y_3X-CH_2$  ( $X = N, P, \text{ or } As$ ;  $Y = H \text{ or } F$ ) and  $H_2X-CH_2$  ( $X = O, S, \text{ or } Se$ ) Ylides / J. A. Dobado, H. Martínez-García, Molina, M. R. Sundberg // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – No. 6. – P. 1144-1149.
20. Sun, H. Molecular Structures and Conformations of Polyphosphazenes: A Study Based on Density Functional Calculations of Oligomers / H. Sun // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119. – No. 15. – P. 3611-3618.
21. Kapička, L. Bonding and aromaticity of cyclic phosphazenes viewed as interaction of  $D_{nh}$  fragments / L. Kapička, P. Kubáček, P. Holub // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2007. – Vol. 820. – No. 1. – P. 148-158.
22. Gall, M. On the structure of hexahydroxocyclotriphosphazene / M. Gall, M. Breza // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – Vol. 861. – No. 1. – P. 33-38.
23. Chaplin, A. B. Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes / A. B. Chaplin, J. A. Harrison, P. J. Dyson // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 44. – No. 23. – P. 8407-8417.
24. Hansen, N. K. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets / N. K. Hansen, P. Coppens // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1978. – Vol. 34. – No. 6. – P. 909-921.

25. Is Hexachloro-cyclo-triphosphazene Aromatic? Evidence from Experimental Charge Density Analysis / V. Jancik, F. Cortés-Guzmán, R. Herbst-Irmer, D. Matévez-Otero // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – Vol. 23. – No. 29. – P. 6964-6968.
26. Breza, M. Ab initio study of simple short-chain phosphazenes / M. Breza, S. Biskupič // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1995. – Vol. 332. – No. 3. – P. 277-281.
27. Breza, M. On bond alternation in simple short-chain phosphazenes / M. Breza // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1998. – Vol. 429. – P. 111-120.
28. Breza, M. On non-planarity and bond alternation of a simple short-chain phosphazene / M. Breza // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1998. – Vol. 454. – No. 1. – P. 77-81.
29. Study of the Molecular Geometry, Electronic Structure, and Thermal Stability of Phosphazene and Heterophosphazene Rings with ab Initio Molecular Orbital Calculations / R. Jaeger, M. Debowski, I. Manners, G. J. Vancso // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 38. – No. 6. – P. 1153-1159.
30. Sabzyan, H. Ab initio RHF and density functional B3LYP and B3PW91 study of (NPF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n= 2, 3, 4 and (NPX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; X= H, Cl, Br cyclic phosphazenes / H. Sabzyan, Z. Kalantar // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2003. – Vol. 663. – No. 1-3. – P. 149-157.
31. Liebig, J. V. Nachtrag der Redaction / J. V. Liebig // *Annalen der Pharmacie*. – 1834. – Vol. 11. – No. 2. – P. 139-150.
32. Stokes, H. N. On trimetaphosphimic acid and its decomposition-products. / H. N. Stokes // *Amer. Chem. J.* – 1896. – Vol. 18. – No. 8. – P. 629-663.
33. Becke-Goehring, M. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride / M. Becke-Goehring, W. Lehr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1964. – T. 327. – № 3-4. – C. 128-138.
34. Becke-Goehring, M. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung P<sub>2</sub>NC<sub>17</sub> / M. Becke-Goehring, W. Lehr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1963. – Vol. 325. – No. 5-6. – P. 287-301.
35. Becke-Goehring, M. Phosponitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride / M. Becke-Goehring, E. Fluck // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1962. – Vol. 1. – No. 6. – P. 281-285.
36. Becke-Goehring, M. Polymeric Phosphorous-Nitrogen Compounds / M. Becke-Goehring // *Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research*. – 1962. – P. 531-540.
37. Salmon, C. Formation Mechanism of the Unsubstituted Chlorophosphazene Cl<sub>3</sub>P=NH: A Theoretical Study via Quantum Mechanical Calculations / C. Salmon, Y. Xue, V. Gogonea // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – No. 48. – P. 19412-19420.

38. Çelebi, E. B. Solvent effect on simple and high yield synthesis of polydichlorophosphazene precursor  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  / E. B. Çelebi, F. Hacıvelioğlu // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45. – No. 41. – P. 19364-19372.
39. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  / M. Gorlov, N. Bredov, A. Esin [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – No. 11. – P. 5958.
40. Emsley, J. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy / J. Emsley, P. B. Udy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – Vol. 0. – No. 0. – P. 3025-3029.
41. Горлов, М. В. Синтез и полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов : дис. ... к.х.н. / Горлов Михаил Владимирович ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2018. – 164 с.
42. 514. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides / L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1960. – P. 2542-2547.
43. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors,  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  and  $(\text{NPCl}_2)_3$  / H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrissey, M. A. Olshavsky // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 38. – No. 2. – P. 280-283.
44. Сиротин, И. С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе : дис. ... к.х.н. / Сиротин Игорь Сергеевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2013. – 129 с.
45. A Modified Method for Preparation of a Pure Octachlorocyclotetraphosphazene / F. Yuan, Y. Zhu, J. Zhao [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2001. – Vol. 176. – No. 1. – P. 77-81.
46. Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes / W. Sułkowski, B. Makarucha, A. Sułkowska, V. Kireev // *European Polymer Journal*. – 2000. – Vol. 36. – No. 7. – P. 1519-1524.
47. Kouřil, M. The synthesis of highly pure octachlorocyclotetraphosphazene  $(\text{PNCl}_2)_4$  / M. Kouřil, L. Mezník, L. Dlabaja // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1988. – Vol. 53. – P. 1239-1241.
48. Roesky, H. W. Lineare und cyclische Chlorphosphazene / H. W. Roesky // *Chemische Berichte*. – 1972. – Vol. 105. – No. 4. – P. 1439-1445.
49. Emsley, J. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides / J. Emsley, P. B. Udy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – Vol. 0. – No. 0. – P. 768-772.

50. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина / С. М. Живухин, В. В. Киреев, В. П. Попилин, Г. С. Колесников // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15. – № 5. – С. 1229-1233.
51. Синтез фосфонитрилхлоридов / С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, К. Г. Кузнецова // Ж. неорган. химии. – 1965. – Т. 10. – № 2. – С. 332-334.
52. Schenck, R. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) / R. Schenck, G. Römer // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1924. – Vol. 57. – No. 8. – P. 1343-1355.
53. Глушкова, М. А. Синтез фосфонитрилхлорида в нитробензоле / М. А. Глушкова, М. М. Ершова, Ю. А. Буслаев // Ж. неорган. химии. – 1964. – Т. 10. – № 4. – С. 1943-1945.
54. Патент № GB2397058B. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers: № GB0330035A : заявл. 24.12.2003 : опубл. 02.03.2005 / Kuwata K.
55. Оллок, Г. Фосфоразотистые соединения / Г. Оллок. – М. : Мир, 1976. – 560 с.
56. NMR Characterization of the Higher Molecular Weight Byproducts Formed During the Synthesis of  $[PCl_2N]_3$  / A. Heston, D. Banerjee, P. Rinaldi, C. Tessier // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2007. – Т. 17. – № 2. – С. 477-481.
57. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов / С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. 14. – № 4. – С. 1051-1056.
58. Emsley, J. New catalysts for the preparation of phosphonitrilic chlorides / J. Emsley, P. B. Udy // Chemical Communications (London). – 1967. – No. 13. – P. 633-634.
59. Hammoutou, P. Y. Differentiation par l'anion de la reaction de deux sels ayant un cation commun: action de l'hexamethyldisilazane sur le chlorure et l'hexachlorophosphate d'hexachlorodiphosphazonium / P. Y. Hammoutou, J. Heubel, R. De Jaeger // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 1993. – Vol. 79. – No. 1-4. – P. 97-106.
60. Gleria, M. Polyphosphazenes: A Review / M. Gleria, R. De Jaeger // New Aspects in Phosphorus Chemistry V : Topics in Current Chemistry / ed. J.-P. Majoral. – Springer Berlin Heidelberg, 2005. – Vol. 250. – P. 165-251.
61. "Living" Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights / H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrissey [et al.] // Macromolecules. – 1996. – Vol. 29. – No. 24. – P. 7740-7747.
62. Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control / C. H. Honeyman, I. Manners, C. T. Morrissey, H. R. Allcock // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – No. 26. – P. 7035-7036.

63. Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organophosphazenes) via the “Living” Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines / H. R. Allcock, J. M. Nelson, S. D. Reeves [et al.] // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – No. 1. – P. 50-56.
64. A direct synthesis of  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  from  $\text{PCl}_5$  and hexamethyldisilazane / M. V. Gorlov, N. S. Bredov, A. S. Esin, V. V. Kireev // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 818. – P. 82-84.
65. Niecke, E. N-trimethylsilyl-trichlorophosphinimin / E. Niecke, W. Bitter // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. – 1973. – Vol. 9. – No. 2. – P. 127-129.
66. Wang, B. A New High-Yield Synthesis of  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ , a Monomeric Precursor for the Controlled Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazenes / B. Wang, E. Rivard, I. Manners // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – Vol. 41. – No. 7. – P. 1690-1691.
67. Сулковски, В. Об изменении размера циклов в процессе термической полимеризации смесей  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  и  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$  / В. Сулковски, В. В. Киреев, В. В. Коршак // *Высокомолек. соед. Б*. – 1976. – Т. 18. – С. 220-221.
68. Киреев, В. В. Полифосфазены / В. В. Киреев, Г. И. Митропольская, З. К. Зинович // *Успехи химии*. – 1982. – Т. 51. – № 2. – С. 266-284.
69. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М. : Высшая школа, 1992. – 512 с.
70. Borisov, A. S.  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spectroscopy of Hexachlorocyclotriphosphazene at Different Stages During Thermal Ring-Opening Polymerization / A. S. Borisov, P. Hazendonk, P. Hayes // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2010. – Vol. 20. – No. 2. – P. 395-398.
71. Bamgboye, T. T. Electron impact fragmentation of some mixed cyclotetraphosphazenes / T. T. Bamgboye, O. A. Bamgboye // *Organic Mass Spectrometry*. – 1985. – Vol. 20. – No. 8. – P. 487-491.
72. Mass spectrometric studies on cyclo- and polyphosphazenes. 1. Polymerization of hexachlorocyclophosphazene / M. Gleria, G. Audisio, S. Daolio [et al.] // *Macromolecules*. – 1984. – Vol. 17. – No. 6. – P. 1230-1233.
73. Brion, C. E. Phosponitrilic derivatives. Part XIII. The fragmentation patterns of the phosponitrilic chlorides / C. E. Brion, N. L. Paddock // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1968. – P. 388-392.
74. Schmulbach, C. D. Mass spectra of hexachlorotriphosphonitrile and octachlorotetraphosphonitrile / C. D. Schmulbach, A. G. Cook, V. R. Miller // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – Vol. 7. – No. 11. – P. 2463-2466.

75. Mass spectrometric studies on cyclo- and poly-phosphazenes. Part 2. Oligomerization of hexa(aryloxy)cyclotriphosphazatrienes / M. Gleria, G. Audisio, S. Daolio [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1985. – No. 8. – P. 1547-1553.
76. Mass spectrometric studies on cyclo- and poly-phosphazenes: 3—Polymerization of tris(o-diphenylenedioxy)cyclotriphosphazene,  $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  / S. Daolio, P. Traldi, E. Vecchi, M. Gleria // *Organic Mass Spectrometry*. – 1985. – T. 20. – № 8. – C. 492-497.
77. Mass spectrometric studies on cyclo- and poly-phosphazenes: 4—Attempts at mass spectrometrically induced polymerization of cyclotriphosphazenes substituted with primary and secondary amines / M. Gleria, G. Audisio, S. Daolio [et al.] // *Organic Mass Spectrometry*. – 1985. – Vol. 20. – No. 8. – P. 498-504.
78. Mass spectrometric studies on cyclo- and polyphosphazenes. Part 5. Oligomerization of octachlorocyclotetraphosphazetetraene  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$  / M. Gleria, G. Audisio, S. Daolio [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1986. – No. 5. – P. 905-909.
79. Structure and conformation of the medium-sized chlorophosphazene rings / D. J. Bowers, B. D. Wright, V. Scionti [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – No. 17. – P. 8874-8886.
80. Allcock, H. R. Phosphorus-nitrogen compounds; cyclic, linear, and high polymeric systems / H. R. Allcock. – New York : Academic Press, 1972. – 512 p.
81. Allen, C. W. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes / C. W. Allen // *Chemical Reviews*. – 1991. – Vol. 91. – No. 2. – P. 119-135.
82. 923. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XVI. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with t-butylamine / S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw, B. C. Smith // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – No. 0. – P. 5032-5036.
83. Feistel, G. R. The geminal structure of the compound  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$  / G. R. Feistel, T. Moeller // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1967. – Vol. 29. – No. 11. – P. 2731-2737.
84. Structural investigations of phosphorus–nitrogen compounds. 2. The structures of  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NPPh}_3)(\text{NH}_2)\text{Cl}_4$  and  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_5$  and a comparison with other phosphazenylyphosphazenes. The relationship of conformation in the solid state to conformation in solution / J. K. Fincham, M. B. Hursthouse, H. G. Parkes [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1986. – Vol. 42. – No. 5. – P. 462-472.
85. Brian, Z. Studies in cyclophosphazenes. Part 6. Configurations of the non-geminal tetrachlorobis(dialkylamino)cyclotri( $\lambda$ 5-phosphazenes) / Z. Brian, J. M. E. Goldschmidt // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1979. – No. 6. – P. 1017-1020.
86. Lehr, W. Formation of Phosphorousnitride Chloride from Ammonium Chloride / W. Lehr // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1967. – Vol. 352. – P. 27.

87. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXXIV. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethylamine: comparisons with isopropylamine and *t*-butylamine / R. N. Das, R. A. Shaw, B. C. Smith, M. Woods // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1973. – No. 7. – P. 709-715.
88. Allen, C. W. Reactions of 2-substituted ethylamines with hexachlorocyclotriphosphazene / C. W. Allen, J. A. MacKay // *Inorganic Chemistry*. – 1986. – Vol. 25. – No. 26. – P. 4628-4632.
89. STUDIES OF PHOSPHAZENES. PART VI.1 THE PREPARATION OF THE ISOMERIC TETRACHLOROBIS-ISOPROPYLAMINOCYCLOTRIPHOSPHAZATRIENES / D. J. Lingley, R. A. Shaw, M. Woods, S. S. Krishnamurthy // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*. – 1978. – Vol. 4. – No. 3. – P. 379-382.
90. Shaw, R. A. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XLI. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with dibenzylamine and benzylamine: the importance of steric effects. Isolation of a stable chlorodibenzyl-aminotetrakisdimethylamino-derivative / R. A. Shaw, M. Woods // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1975. – No. 21. – P. 2202-2207.
91. Desai, V. B. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXXI. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with aniline / V. B. Desai, R. A. Shaw, B. C. Smith // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – P. 2023-2025.
92. A simple synthesis of glycino ethyl ester derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene / A. A. Smaardijk, B. De Rooter, A. A. Van Der Huizen, J. C. Van De Grampel // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1982. – Vol. 101. – No. 7-8. – P. 270-271.
93. Goldschmidt, J. M. E. Studies in cyclophosphazenes. Part II. The kinetics of the reactions of chlorocyclotriphosphazenes with dimethylamine in tetrahydrofuran / J. M. E. Goldschmidt, E. Licht // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – P. 2429-2434.
94. Keat, R. 395. Phosphorus-nitrogen compounds. Part IX. The reaction of dimethylamine with hexachlorocyclotriphosphazatriene: the replacement pattern and the structure of the products / R. Keat, R. A. Shaw // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – P. 2215-2223.
95. Green, B. Cyclic inorganic compounds—X: Two new chlorodimethylaminotriphosphonitriles / B. Green, D. B. Sowerby // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1971. – Vol. 33. – No. 11. – P. 3687-3692.
96. Goldschmidt, J. M. STUDIES IN CYCLOPHOSPHAZENES. VII: ON TRANS-2, 4-DICHLORO-2, 4, 6, 6-TETRAKIS (DIMETHYLAMINO) CYCLOTRIPHOSPHAZENE / J. M. Goldschmidt, U. Sadeh // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – Vol. 42. – P. 618.

97. Lingley, D. J. Solvent effects in the reactions of  $N_3P_3Cl_6$  with secondary amines / D. J. Lingley, R. A. Shaw, H. S. Yu // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. – 1980. – Vol. 16. – No. 4. – P. 219-221.
98. A. A. van der Huizen, A. P. Jekel, J. Rusch, J. C. van de Grampel // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. – 1981. – No. 100. – P. 343.
99. Keat, R. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XX. The reaction of piperidine with hexachlorocyclotriphosphazatriene; the replacement pattern and the structure of the products; the “cis-effect” / R. Keat, R. A. Shaw // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1966. – P. 908-913.
100. Kropacheva, A. A. Reactions of Phosponitrile Chloride Trimer. IV. Replacement of Chlorine Atoms of Phosponitrile Chloride Trimer by 1-PyrrolidinyI Groups / A. A. Kropacheva, N. M. Kashnikova // *Journal of General Chemistry of the USSR*. – 1965. – Vol. 35. – P. 1978.
101. Mukhina, L. E. Reactions of Phosponitrile Chloride Trimer. IX. Replacement of Chlorine Atoms of Phosponitrile Chloride Trimer with Morpholino Groups / L. E. Mukhina, A. A. Kropacheva // *Journal of General Chemistry of the USSR*. – 1968. – Vol. 38. – No. 2. – P. 314.
102. Krishnamurthy, S. S. Studies of Phosphazenes: Part II\*-Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with N-Methylaniline / S. S. Krishnamurthy, M. N. Rao, A. R. Murthy // *Indian Journal of Chemistry. Section A*. – 1976. – Vol. 14. – P. 823-827.
103. Ray, S. K. 184. Phosphorus–nitrogen compounds. Part I. Alkylamino- and dialkylamino-derivatives of cyclotriphosphazatriene / S. K. Ray, R. A. Shaw // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1961. – P. 872-878.
104. Curing of DER-331 Epoxy Resin with Arylamino-cyclotriphosphazenes Based on o-, m-, and p-methylanilines / A. A. Rybyan, J. V. Bilichenko, V. V. Kireev [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – No. 24. – P. 5334.
105. Epoxy Compositions with Reduced Flammability Based on DER-354 Resin and a Curing Agent Containing Aminophosphazenes Synthesized in Bulk Isophoronediamine / A. Orlov, A. Konstantinova, R. Korotkov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – No. 17. – P. 3592.
106. Curing mechanism, thermal and ablative properties of hexa-(4-amino-phenoxy) cyclotriphosphazene/benzoxazine blends / S. Zhao, L. Pei, J. He [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – Vol. 216. – P. 108838.
107. Ozay, O. Novel hexacentered phosphazene compound as selective  $Fe^{3+}$  ions sensor with high quantum yield: Synthesis and application / O. Ozay, H. Ozay // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2019. – Vol. 194. – No. 3. – P. 221-228.

108. Krishnadevi, K. Thermal, mechanical and antibacterial properties of cyclophosphazene incorporated benzoxazine blended bismaleimide composites / K. Krishnadevi, V. Selvaraj, D. Prasanna // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 5. – No. 2. – P. 913-921.
109. Development of hexa (aminophenyl)cyclotriphosphazene-modified cyanate ester composites for high-temperature applications / K. Krishnadevi, A. N. Grace, M. Alagar, V. Selvaraj // *High Performance Polymers*. – 2014. – Vol. 26. – No. 1. – P. 89-96.
110. The Reaction of Poly(chlorophosphazene)s with p-Aminophenol – Specific Formation of Aminophosphazenes with Terminal OH Groups and Aryloxyphosphazenes with Terminal NH<sub>2</sub> Groups / G. A. Carriedo, José. I. Fidalgo Martínez, F. J. García Alonso [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2002. – Vol. 2002. – No. 6. – P. 1502-1510.
111. Allcock, H. R. Phosphazene high polymers with bioactive substituent groups: prospective anesthetic aminophosphazenes / H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan // *Macromolecules*. – 1982. – Vol. 15. – No. 3. – P. 689-693.
112. Synthesis and formulation of novel phosphorylated flame retardant curatives for thermoset resins / M. R. Buckingham, A. J. Lindsay, D. E. Stevenson [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 1996. – Vol. 54. – No. 2-3 SPEC. ISS. – P. 311-315.
113. Chen, Y. M. Synergistic effect of silicate clay and phosphazene-oxyalkyleneamines on thermal stability of cured epoxies / Y. M. Chen, Y. L. Liao, J. J. Lin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 343. – No. 1. – P. 209-216.
114. Aminobenzothiazole-substituted cyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin / J. Cheng, J. Wang, S. Yang [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 146. – P. 104412.
115. Fine dispersion of phosphazene-amines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect / J. Y. Chiou, T. K. Huang, K. H. Hsieh, J. J. Lin // *Journal of Polymer Research*. – 2014. – Vol. 21. – No. 6.
116. Devadoss, E. CYCLOMATRIX POLY(ORGANO PHOSPHAZENES) - SOME ASPECTS OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADHESIVE HEAT RESISTANCE / E. Devadoss // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1983. – Vol. 28. – No. 3. – P. 921-941.
117. Fabrication of polyphosphazene covalent triazine polymer with excellent flame retardancy and smoke suppression for epoxy resin / Y. Fang, J. Miao, X. Yang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 385. – P. 123830.
118. Synthesis and Characterization of a Novel Curing Agent for Epoxy Resin Based on Phosphazene Derivatives / X. Gu, H. Wei, X. Huang, X. Tang // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2010. – Vol. 47. – No. 8. – P. 828-832.

119. Preparation of heat-moisture resistant epoxy resin based on phosphazene / X. Huang, W. Wei, H. Wei [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 130. – No. 1. – P. 248-255.
120. Influence of phosphazenes of various structures on the curing parameters and thermal oxidative degradation of oligomethylphenylsiloxane / N. S. Kitaeva, Yu. M. Shiryakina, A. A. Novikova, A. A. Shimkin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87. – No. 9. – P. 1344-1349.
121. Krishnadevi, K. Development of halogen-free flame retardant phosphazene and rice husk ash incorporated benzoxazine blended epoxy composites for microelectronic applications / K. Krishnadevi, V. Selvaraj // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39. – No. 8. – P. 6555-6567.
122. Bisphenol-S bridged penta(anilino)cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy / W. Liang, B. Zhao, P. Zhao [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol. 135. – P. 140-151.
123. Liu, H. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability / H. Liu, X. Wang, D. Wu // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 607. – P. 60-73.
124. Water resistance of an epoxy resin cured with  $P_3N_3Cl_3(N(CH_3)_2)_3$  and the effect of glass flake reinforcement / K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Kohno, H.-S. Yoon // *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*. – 1991. – Vol. 40. – No. 451. – P. 458-463.
125. Curing of an epoxy resin with  $P_3N_3(NH_2)_2(OCH_2CF_3)_4$  and its mechanical properties / K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Komori, H.-S. Yoon // *Kobunshi Ronbunshu*. – 1990. – Vol. 47. – No. 9. – P. 727-734.
126. Takahashi, K. Mechanical properties of epoxy resins cured with  $P_3N_3(NH_2)_2(OC_6H_4Cl)_4$  / K. Takahashi, N. Ishikawa, H.-S. Yoon // *Kobunshi Ronbunshu*. – 1990. – Vol. 47. – No. 9. – P. 757-762.
127. Takahashi, K. Resistance of epoxy resins cured with trichloro-tridimethylamino-cyclotriphosphazene against chemical substances / K. Takahashi, N. Ishikawa, H.-S. Yoon // *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*. – 1990. – Vol. 39. – No. 442. – P. 1001-1006.
128. Takahashi, K. Mechanical properties of trifunctional epoxy resin with phosphazene derivatives / K. Takahashi, J. Nakashima, S. Ishiguro // *Kobunshi Ronbunshu*. – 1994. – Vol. 51. – No. 11. – P. 717-723.
129. MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESINS CURED BY VARIOUS AMINES / K. Takahashi, T. Yamamoto, S. Itoh [et al.] // *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*. – 1988. – Vol. 37. – No. 415. – P. 454-459.

130. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins / M.-J. Xu, G.-R. Xu, Y. Leng, B. Li // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 123. – P. 105-114.

131. Curing of epoxy resin with phosphazene derivatives / T. Yamamoto, K. Takahashi, Y. Kon, K. Harakawa // *Kobunshi Ronbunshu*. – 1988. – Vol. 45. – No. 11. – P. 851-856.

132. Tensile Behavior and Heat Resistance of Epoxy Resin Cured with Phosphazene Derivatives / T. Yamamoto, K. Takahashi, Y. Kon, K. Kobayashi // *KOBUNSHI RONBUNSHU*. – 1989. – Vol. 46. – No. 3. – P. 177-181.

133. Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin / G. Yang, W.-H. Wu, Y.-H. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 366. – P. 78-87.

134. Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene / L. Zarybnicka, R. Bacovska, M. Vecera [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol. 133. – No. 4. – P. 42917.

135. Study of thermal properties of curing of DGEBA epoxy resin with Hexakis-(4-aminophenoxy)-cyclotriphosphazene / J. Zhu, Y. Wu, L. Zhao [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 284. – P. 365-368.

136. Jamain, Z. Synthesis of New Star-Shaped Liquid Crystalline Cyclotriphosphazene Derivatives with Fire Retardancy Bearing Amide-Azo and Azo-Azo Linking Units / Z. Jamain, M. Khairuddean, T. Guan-Seng // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – No. 12. – P. 4267.

137. Патент № SU158877A1. Способ получения смеси фосфонитриланилидов: № SU778967A : заявл. 21.05.1962 : опубл. 22.11.1963 / Писаренко В.В., Миндлин Я.И., Волошилов В.И.

138. Phosphorus–nitrogen compounds: part 63. Mono- and bis-vanillinatobisferrocenyldispiro(N/N)cyclotriphosphazenes and their macrocyclic Schiff-bases: synthesis, structural characterization and isomerism / Y. Tümer, N. Asmafiliz, Z. Kılıç, T. Hökelek // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 46. – No. 21. – P. 10368-10378.

139. Synthesis, Characterisation and Mesophase Transition of Hexasubstituted Cyclotriphosphazene Molecules with Schiff Base and Azo Linking Units and Determination of Their Fire Retardant Properties / Z. Jamain, M. Khairuddean, T. Guan-Seng, A. B. A. Rahman // *Macromolecular Research*. – 2021. – Vol. 29. – No. 5. – P. 331-341.

140. Ozay, H. Novel hydrogels based on crosslinked chitosan with formyl-phosphazene using Schiff-base reaction / H. Ozay, P. Ilgin, O. Ozay // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2021. – Vol. 70. – No. 4. – P. 246-255.
141. Cu(II) complexes of cyclotriphosphazene bearing Schiff bases: Synthesis, structural characterization, DFT calculations, absorbance and thermal properties / S. Doğan, C. Mutlu Balcı, A. Şenocak, S. Beşli // *Polyhedron*. – 2020. – Vol. 183. – P. 114541.
142. Aslan, F. Organocyclotriphosphazenes with poly Schiff bases and aldehydes from hexachlorocyclotriphosphazene, 5-chloro-salicylaldehyde and 5-bromo-salicylaldehyde under the room conditions without using Ar or N<sub>2</sub> atmosphere / F. Aslan, A. İ. Öztürk, M. Binici // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 502. – P. 119308.
143. Tarassoli, A. New phosphazene nanospheres anchored Fe(III), Co(II) and Cu(II) Schiff base complexes as efficient catalysts in oxidation of phenol / A. Tarassoli, T. Sedaghat, Z. Ansari-Asl // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2019. – Vol. 16. – No. 8. – P. 1761-1771.
144. Morozowich, N. L. Hydrogels based on schiff base formation between an amino-containing polyphosphazene and aldehyde functionalized-dextran / N. L. Morozowich, J. L. Nichol, H. R. Allcock // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 54. – No. 18. – P. 2984-2991.
145. Retraction: Synthesis, Characterization, and Biological–Pharmacological Evaluation of New Phosphazenes Bearing Dioxybiphenyl and Schiff Base Groups / E. Cil, M. A. Tanyildizi, F. Ozen [et al.] // *Archiv der Pharmazie*. – 2012. – Vol. 345. – No. 6. – P. 476-485.
146. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base / F. Aslan, Z. Demirpence, R. Tatsiz [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – Vol. 634. – No. 6-7. – P. 1140-1144.
147. Bertani, R. Organometallic and coordination chemistry on phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) complexes on Schiff base-containing cyclophosphazenes / R. Bertani, G. Facchin, M. Gleria // *Inorganica Chimica Acta*. – 1989. – Vol. 165. – No. 1. – P. 73-82.
148. Thermal polycondensation of hexa-p-hydroxymethylphenoxy cyclotriphosphazene / E. M. Chistyakov, V. V. Kireev, S. N. Filatov [et al.] // *Polymer Science Series B*. – 2012. – Vol. 54. – No. 7. – P. 407-412.
149. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini [et al.] // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25. – No. 10. – P. 2569-2574.
150. Nair, P. R. Phosphazene-modified polyurethanes: Synthesis, mechanical and thermal characteristics / P. R. Nair, C. P. R. Nair, D. J. Francis // *European Polymer Journal*. – 1996. – Vol. 32. – No. 12. – P. 1415-1420.

151. Improvement of thermal stability of sulfonated polyphosphazenes by introducing a self-crosslinkable group / H. Song, S. C. Lee, H. Y. Heo [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46. – No. 17. – P. 5850-5858.

152. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane / V. V. Kireev, E. M. Chistyakov, S. N. Filatov [et al.] // *Polymer Science - Series B*. – 2011. – Vol. 53. – No. 7-8. – P. 412-419.

153. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A / I. V. Terekhov, E. M. Chistyakov, S. N. Filatov [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 5. – Vol. 24. – No. 3. – P. 154-155.

154. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins / I. V. Terekhov, S. N. Filatov, E. M. Chistyakov [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2017. – Vol. 192. – No. 5. – P. 544-554.

155. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups / L. Qian, L. Ye, G. Xu [и др.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Т. 96. – № 6. – С. 1118-1124.

156. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin / L. Qian, L. Ye, Y. Qiu, S. Qu // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – No. 24. – P. 5486-5493.

157. Functionalization of poly(organo-phosphazenes)—III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups / G. Fantin, A. Medici, M. Fogagnolo [et al.] // *European Polymer Journal*. – 1993. – Vol. 29. – No. 12. – P. 1571-1579.

158. A high temperature polymer of phthalonitrile-substituted phosphazene with low melting point and good thermal stability / F. Zhao, R. Liu, X. Yu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132. – No. 39. – P. 1.

159. The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxy-cyclotriphosphazene-substituted phthalocyanines / F. Hacıvelioğlu, M. Durmuş, S. Yeşilot [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 79. – No. 1. – P. 14-23.

160. Allcock, H. R. Synthesis of polyphosphazenes bearing covalently linked copper phthalocyanine units / H. R. Allcock, T. X. Neenan // *Macromolecules*. – 1986. – Vol. 19. – No. 6. – P. 1495-1501.

161. Ma, H.-X. Low melting point, high thermal stable branched benzoxazines resin derived from mixed-substituted phosphazene core / H.-X. Ma, J.-J. Qiu, C.-M. Liu // *Express Polymer Letters*. – 2020. – Vol. 14. – No. 3. – P. 220-234.

162. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines / H.-X. Ma, C. Zhao, J.-J. Qiu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134. – No. 6. – P. 1.

163. Performances improvement of traditional polybenzoxazines by copolymerizing with cyclotriphosphazene-based benzoxazine monomers / Z.-W. Tan, X. Wu, M. Zhang [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2015. – Vol. 72. – No. 6. – P. 1417-1431.

164. Synthesis and properties of main-chain oligomeric benzoxazine precursor containing cyclotriphosphazene units / Z.-W. Tan, X. Wu, M. Zhang [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2014. – Vol. 26. – No. 8. – P. 906-913.

165. Well-defined organic–inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: Synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines / X. Wu, S.-Z. Liu, D.-T. Tian [et al.] // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – No. 19. – P. 4235-4245.

166. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines / X. Wu, Y. Zhou, S.-Z. Liu [et al.] // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – No. 4. – P. 1004-1012.

167. Synthesis and full characterizations of poly acrylate cyclotriphosphazene and blended it with PMMA / M. F. Abbass, S. Al-Shukri, A. A. Ahmed [et al.] // *GSC Advanced Research and Reviews*. – 2022. – Vol. 10. – No. 3. – P. 088-097.

168. Ding, J. Thermal degradation and flame retardancy of hexaacrylated/hexaethoxyl cyclophosphazene and their blends with epoxy acrylate / J. Ding, W. Shi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 84. – No. 1. – P. 159-165.

169. Hayes, R. F. Five- and six-membered spirocyclic cyclotriphosphazene derivatives with methacryloyl substituents on the spirocyclic ring / R. F. Hayes, C. W. Allen // *Heteroatom Chemistry*. – 1998. – Vol. 9. – No. 7. – P. 669-677.

170. Kinetics Study of Thermal Degradation of UV-Cured Cyclophosphazene/Epoxy Acrylate Blends / Y. a. O. Liang, D. Jun, Q. U. Bao-Jun\*, S. H. I. Wen-Fang // *Acta Chimica Sinica*. – 2005. – Vol. 63. – No. 19. – P. 1834.

171. Flame retardancy of rigid polyurethane foams containing thermoregulating microcapsules with phosphazene-based monomers / A. M. Szczotok, D. Madsen, A. Serrano [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – No. 2. – P. 1172-1188.

172. Preparation and Polymerization of Styrene, Acrylate and Methacrylate Substituted Cyclophosphazenes / J. C. Van De Grampel, G. O. R. Alberda Van Ekenstein, J. Baas [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 1992. – Vol. 64. – No. 1-4. – P. 91-98.

173. Synthesis and properties of UV-curable cardanol-based acrylate oligomers with cyclotriphosphazene core / Y. Yuan, M. Chen, Q. Zhou, R. Liu // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2019. – Vol. 16. – No. 1. – P. 179-188.

174. Preparation and Properties of Novel Cyclophosphazenes Containing Cyanato Groups / Y. Tada, N. Moriya, T. Inoue [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2012. – Vol. 187. – No. 12. – P. 1555-1567.

175. Studies of polycyanurates based on phenoxy-substituted cyclic phosphazenes: Synthesis of the monomer and a preliminary study of its thermal properties in binary blends / I. Hamerton, S. Glynn, J. N. Hay [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97. – No. 4. – P. 679-689.

176. Mathew, D. Phosphazene–triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal- and flame-retardant characteristics / D. Mathew, C. P. R. Nair, K. N. Ninan // *Polymer International*. – 2000. – Vol. 49. – No. 1. – P. 48-56.

177. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / R. Bertani, A. Boscolo-Boscoletto, N. Dintcheva [et al.] // *Designed Monomers and Polymers*. – 2003. – Vol. 6. – No. 3. – P. 245-266.

178. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char / J. Liu, Z. He, G. Wu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 390. – P. 124620.

179. Rheological and Electrical Study of a Composite Material Based on an Epoxy Polymer Containing Cyclotriphosphazene / O. Dagdag, M. El Gouri, A. El Mansouri [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 4. – P. 921.

180. Physico-chemical study of DGEBA epoxy resin flame retarded with an ecological flame retardant based on cyclotriphosphazene / M. El Gouri, O. Cherkaoui, R. Ziraoui, A. El Harfi // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2010. – Vol. 3. – No. 1. – P. 157-162.

181. Fireproofing amelioration of epoxy resin material by way a reactive flame retardant based on cyclophosphazene / M. El Gouri, A. El Bachiri, S. E. Hegazi [et al.] // *Physical and Chemical News*. – 2010. – Vol. 56. – P. 128-137.

182. A phosphazene compound multipurpose application - Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials / M. El Gouri, A. El Bachiri, S. E. Hegazi [et al.] // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4. – No. 2. – P. 319-334.

183. El Gouri, M. Chemical modification of hexachlorocyclotriphosphazene – Preparation of flame retardants and ecological flame retardant polymers / M. El Gouri, A. El Harfi // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 3. – No. 1. – P. 17-33.

184. Physical behaviour of epoxy resin material flame retarded with a reactive flame retardant based on cyclophosphazene / M. El Gouri, A. El Mansouri, R. El Gouri [et al.] // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 5. – No. 2. – P. 400-4007.
185. Synthesis and thermal degradation of phosphazene containing the epoxy group / M. El Gouri, S. E. Hegazi, M. Rafik, A. El Harfi // *Annales de Chimie: Science des Materiaux.* – 2010. – Vol. 35. – No. 1. – P. 27-39.
186. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / M. El Gouri, A. El Bachiri, S. E. Hegazi [et al.] // *Polymer Degradation and Stability.* – 2009. – Vol. 94. – No. 11. – P. 2101-2106.
187. Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // *Polymer Degradation and Stability.* – 2014. – Vol. 103. – P. 96-112.
188. An Atom-economic Efficient Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-naphthols Mediated By Hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) as a Novel Catalyst / R. K. Singh, S. Chaudhary, D. N. Prasad, S. Kumar // *Letters in Organic Chemistry.* – 2019. – Vol. 16. – No. 10. – P. 846-850.
189. Preparation and properties of three novel poly(phosphazene-aryl amide)s containing cyclotriphosphazene structures / Z. Zhao, Q. Guo, X. Li [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2013. – Vol. 128. – No. 6. – P. 4368-4377.
190. Synthesis, Structural Elucidation and Mesophase Behaviour of Hexasubstituted Cyclotriphosphazene Molecules with Amide Linking Unit // *Malaysian Journal of Chemistry.* – 2021. – Vol. 23. – No. 2. – P. 213-225.
191. Chistyakov, E. Crystallization of Nano-Sized Macromolecules by the Example of Hexakis-[4-{(N-Allylimino)methyl}phenoxy]cyclotriphosphazene / E. Chistyakov, P. Yudaev, Y. Nelyubina // *Nanomaterials.* – 2022. – Vol. 12. – No. 13. – P. 2268.
192. Investigation of hexakis[2-formylphenoxy]cyclotriphosphazene structure by single crystal X-ray diffraction and computer simulation / M. F. Bobrov, M. I. Buzin, P. V. Primakov, E. M. Chistyakov // *Journal of Molecular Structure.* – 2020. – Vol. 1208. – P. 127896.
193. Curing reaction mechanism and heat resistance properties of hexa-(4-carboxyl-phenoxy)-cyclotriphosphazene/bisphenol A aniline benzoxazine blends / J. He, X. Li, Y. Fu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2018. – Vol. 135. – No. 25. – P. 46389.
194. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate / R. Yang, W. Hu, L. Xu [et al.] // *Polymer Degradation and Stability.* – 2015. – Vol. 122. – P. 102-109.

195. Ozay, O. Synthesis, structural characterization, and anion interactions of new triazole-linked urea derivative fully substituted cyclotriphosphazene compounds / O. Ozay, M. Yildirim, H. Ozay // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2017. – Vol. 192. – No. 3. – P. 307-315.
196. Preparation of urethane and urea derivatives of (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Crystal structure of a spirocyclic phosphazene with a phosphacyanuric loop / A. A. van der Huizen, P. L. Buwalda, T. Wilting [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1994. – No. 4. – P. 577-581.
197. Hexakis-2-(β-carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene: Synthesis, Properties, Modeling Structure / P. Yudaev, A. Konstantinova, V. Volkov, E. Chistyakov // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – No. 18. – P. 6571.
198. Dental Composition Modified with Aryloxyphosphazene Containing Carboxyl Groups / E. M. Chistyakov, N. Kolpinskaya, V. Posokhova, V. Chuev // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 5. – P. 1176.
199. Thermal latent curing agent for epoxy resins from neutralization of 2-methylimidazole with a phosphazene-containing polyfunctional carboxylic acid / W. Wei, X. Sun, W. Ye [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – Vol. 31. – No. 7. – P. 1553-1561.
200. Synthesis and properties of hexakis-(β-carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene / E. M. Chistyakov, D. V. Panfilova, V. V. Kireev [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1148. – P. 1-6.
201. Chistyakov, E. M. Carboxyl derivatives of phosphazenes / E. M. Chistyakov, D. V. Panfilova, V. V. Kireev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2017. – Vol. 87. – No. 5. – P. 997-1006.
202. Bifunctional linear polyphosphazene decorated by allyl groups: Synthesis and application as efficient flame-retardant and toughening agent of bismaleimide / X. Zhou, S. Qiu, L. He [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – Vol. 233. – P. 109653.
203. Synthesis of star-shaped allyl phosphazene small molecules for enhancing fire safety and toughness of high performance BMI resin / X. Zhou, S. Qiu, L. He [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 425. – P. 130655.
204. Permanent Flame Retardant Finishing of Textiles by Allyl-Functionalized Polyphosphazenes / T. Mayer-Gall, D. Knittel, J. S. Gutmann, K. Opwis // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – No. 18. – P. 9349-9363.
205. Degradable Glycine-Based Photo-Polymerizable Polyphosphazenes for Use as Scaffolds for Tissue Regeneration / S. Rothmund, T. B. Aigner, A. Iturmendi [et al.] // *Macromolecular bioscience*. – 2015. – Vol. 15. – No. 3. – P. 351-363.

206. A versatile approach to the synthesis of polyphosphazene derivatives via the thiol–ene reaction / Y.-C. Qian, X.-J. Huang, C. Chen [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 50. – No. 24. – P. 5170-5176.
207. Study of crosslinking of polyphosphazene with allyl pendant groups initiated by benzoyl peroxide / Y. Huang, Y. Pan, J. Fu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 113. – No. 4. – P. 2353-2360.
208. Yin, L. Synthesis, characterization and hydrolytic degradation of linear and crosslinked poly[(glycino ethyl ester)(allyl amino)phosphazene] / L. Yin, X. Huang, X. Tang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92. – No. 5. – P. 795-801.
209. Reghunadhan Nair, C. p. Rheological cure characterization of phosphazene–triazine polymers / C. p. Reghunadhan Nair, K. n. Ninan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 88. – No. 4. – P. 908-914.
210. Kimura, T. Electrical properties of poly(n-butylamino) (di-allylamino) phosphazene / T. Kimura, M. Kajiwara // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33. – No. 11. – P. 2955-2959.
211. Polymers with Sulfur(VI)–Nitrogen–Phosphorus Backbones: Synthesis, Characterization, and Properties of Atactic Poly[(amino)thionylphosphazenes] / Y. Ni, P. Park, M. Liang [et al.] // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – No. 10. – P. 3401-3408.
212. Allen, C. W. Organofunctional phosphazenes and organofunctional phosphazene polymers / C. W. Allen // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. – Vol. 70. – No. 1. – P. 79-90.
213. Degradable, Dendritic Polyols on a Branched Polyphosphazene Backbone / A. Linhardt, M. König, A. Iturmendi [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – No. 10. – P. 3602-3609.
214. Supramolecular variations on a molecular theme: The structural diversity of phosphazenes (RNH)  $6 P 3 N 3$  in the solid state / J. F. Bickley, R. Bonar-Law, G. T. Lawson [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2003. – No. 7. – P. 1235-1244.
215. Chen-yang, Y. W. The synthesis, characterization and reaction of (propargyloxy)chlorocyclotriphosphazenes / Y. W. Chen-yang, W. S. Chien, J. R. Chung // *Polyhedron*. – 1989. – Vol. 8. – No. 12. – P. 1517-1522.
216. Inoue, K. Synthesis and Functionality of Cyclophosphazene-Based Polymers / K. Inoue, T. Itaya // *Bull Chem Soc Jpn*. – 2001. – Vol. 74. – No. 8.
217. Radical polymerization of vinyl monomers containing cyclotriphosphazene and thermal behavior of their polymers / K. Inoue, M. Nakano, M. Takagi, T. Tanigaki // *Macromolecules*. – 1989. – Vol. 22. – No. 4. – P. 1530-1533.

218. N-Vinyl Phosphazenes. A Useful Tool for the Synthesis of Acyclic and Heterocyclic Compounds / F. Palacios, D. Aparicio, G. Rubiales [et al.] // *Current Organic Chemistry*. – 2006. – Vol. 10. – No. 18. – P. 2371-2392.
219. Reactions of *N*-vinyl phosphazenes with azodicarboxylic and acetylenic esters / F. Palacios, C. Alonso, G. Rubiales, J. María Ezpeleta // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60. – No. 11. – P. 2469-2474.
220. Poly[(vinyl)oxy]cyclophosphazenes / D. E. Brown, K. Ramachandran, K. R. Carter, C. W. Allen // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – No. 9. – P. 2870-2875.
221. Bosscher, G. Polymerization of an Acetoxyvinyl Substituted Chlorocyclophosphazene / G. Bosscher, A. P. Jekel, J. C. van de Grampel // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1997. – Vol. 7. – No. 1. – P. 19-34.
222. Selvaraj, I. I. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy) pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers / I. I. Selvaraj, V. Chandrasekhar // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. – No. 14. – P. 3617-3623.
223. Palacios, F. Reaction of *N*-Vinyl phosphazenes with carbonyl compounds. Reactivity of the vinyl side chain *versus* Aza-Wittig reaction / F. Palacios, D. Aparicio, J. M. de los Santos // *Tetrahedron*. – 1996. – Vol. 52. – No. 13. – P. 4857-4866.
224. Allen, C. W. Vinyloxycyclophosphazenes / C. W. Allen, D. E. Brown, K. R. Carter // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 1989. – Vol. 41. – No. 3-4. – P. 311-316.
225. Waters, K. E. Synthesis and Nmr Characterization of P-Vinyl Substituted Phosphazene Precursors / K. E. Waters, R. H. Neilson // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*. – 1988. – Vol. 39. – No. 3-4. – P. 189-197.
226. Allen, C. W. Organophosphazenes. 19. Copolymerization of 2-( $\alpha$ -ethoxyvinyl)pentafluorocyclotriphosphazene with styrene and methyl methacrylate / C. W. Allen, R. P. Bright // *Macromolecules*. – 1986. – Vol. 19. – No. 3. – P. 571-574.
227. Ramachandran, K. (Vinyl)oxychlorocyclotriphosphazenes / K. Ramachandran, C. W. Allen // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22. – No. 10. – P. 1445-1448.
228. Allen, C. W. Organophosphazenes. 16. Synthesis and reactions of (1-alkoxyvinyl)fluorocyclotriphosphazenes / C. W. Allen, R. P. Bright // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22. – No. 9. – P. 1291-1295.
229. Amarnath, N. Eco-Friendly Halogen-Free Flame Retardant Cardanol Polyphosphazene Polybenzoxazine Networks / N. Amarnath, D. Appavoo, B. Lochab // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – No. 1. – P. 389-402.
230. Stone, D. A. Development of Phosphazene-based Materials for Advance Applications : PhD Thesis / Stone David A. ; The Pennsylvania State University. – 2007. – 197 p.

231. Филатов, С. Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе : дис. ... д.х.н. / Филатов Сергей Николаевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2016.
232. Bornstein, J. Synthesis and melting behavior of certain (aryloxy)cyclotriphosphazene polymer precursors / J. Bornstein, D. P. Macaione, P. R. Bergquist // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Vol. 24. – No. 4. – P. 625-628.
233. Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer / T. Zhang, Q. Cai, D.-Z. Wu, R.-G. Jin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 95. – No. 4. – P. 880-889.
234. Патент № US3462518A United States. Oxyalkylated cyclic polymeric bis(hydroxyphenoxy)phosphonitriles: № US507679A : заявл. 15.11.1965 : опубл. 19.08.1969 / Kober E.H., Lederle H.F., Ottmann G.F.
235. Organophosphorus Chemistry: Volume 50 : Organophosphorus Chemistry / eds. L. J. Higham, D. W. Allen, J. C. Tebby. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2021. – 504 p. – ISBN 978-1-83916-205-3.
236. Chakraborty, A. Phosphazenes / A. Chakraborty, N. Ahmed, V. Chandrasekhar // *Organophosphorus Chemistry* / eds. L. J. Higham [et al.]. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2021. – Vol. 50. – P. 429-466.
237. Stewart, F. F. Chapter 9. Phosphazenes / F. F. Stewart // *Organophosphorus Chemistry* / eds. D. W. Allen [et al.]. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2015. – Vol. 44. – P. 397-430.
238. Organophosphorus Chemistry: Volume 44 : Organophosphorus Chemistry. Т. 44 / ред. D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2015. – ISBN 978-1-78262-111-9.
239. De Jaeger, R. Applicative Aspects of Poly(organophosphazenes) / R. De Jaeger, M. Gleria. – New York : Nova Science Publishers, 2004. – 308 p. – ISBN 978-1-59454-025-7.
240. Gabler, D. G. Hydrolysis chemistry of the chlorophosphazene cyclic trimer / D. G. Gabler, J. F. Haw // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29. – No. 20. – P. 4018-4021.
241. Бригаднов, К. А. Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров : дис. ... к.х.н. / Бригаднов Кирилл Андреевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2017. – 159 с.
242. Fitzsimmons, B. W. 854. Phosphorus–nitrogen compounds. Part VIII. The alkoxyphosphazene–oxophosphazene rearrangement / B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1964. – P. 4459-4464.

243. Studies of phosphazenes. Part 13. Thermal rearrangement reactions of some methoxycyclophosphazenes / K. S. Dhathathreyan, S. S. Krishnamurthy, A. R. V. Murthy [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1981. – No. 9. – P. 1928-1934.

244. Doughty, S. W. Theoretical studies of the intramolecular mechanism for the alkoxyphosphazene to alkoxyphosphazane transformation / S. W. Doughty, B. W. Fitzsimmons, C. A. Reynolds // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1997. – Vol. 0. – No. 3. – P. 367-370.

245. Fitzsimmons, B. W. 1361. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XVIII. Further studies on the alkyl halide catalysed rearrangements of alkoxyphosphazenes / B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1965. – P. 7432-7436.

246. F. Hayes, R. The mechanism of a phosphazene–phosphazane rearrangement / R. F. Hayes, C. W. Allen // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – No. 5. – P. 2060-2068.

247. Synthesis of polyphosphazenes with different side groups and various tactics for drug delivery / R. Summe Ullah, L. Wang, H. Yu [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – No. 38. – P. 23363-23391.

248. Andrianov, A. K. Polyphosphazenes for Biomedical Applications / A. K. Andrianov. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. – 462 p. – ISBN 978-0-470-47887-5.

249. Cyclotriphosphazene based materials: Structure, functionalization and applications / D. Wang, X. Xu, Y. Qiu [et al.] // Progress in Materials Science. – 2024. – Vol. 142. – P. 101232.

250. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin / X. Gu, X. Huang, H. Wei, X. Tang // European Polymer Journal. – 2011. – Vol. 47. – No. 5. – P. 903-910.

251. Fully Crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] Microspheres via Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties / L. Zhu, Y. Zhu, Y. Pan [et al.] // Macromolecular Reaction Engineering. – 2007. – Vol. 1. – No. 1. – P. 45-52.

252. Synthesis and Characterization of a Novel Cyclomatrix Phosphazene Polymer / T. Zhang, Q. Cai, Z. Wu, R. Jin // Frontiers of Chemistry in China. – 2006. – Vol. 1. – No. 1. – P. 71-76.

253. Preparation and characterization of novel poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] nanofiber matrices / Z. Lu, Y. Weizhong, P. Yang [et al.] // Polymer International. – 2006. – Vol. 55. – No. 12. – P. 1357-1360.

254. Успехи в области синтеза олигомерных эпоксифосфазенов пониженной горючести / В. В. Киреев, Ю. В. Биличенко (Матвеева), И. С. Сиротин, С. Н. Филатов // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 85-106.

255. Dodiuk, H. Handbook of Thermoset Plastics / H. Dodiuk. – Oxford Cambridge : William Andrew, 2022. – 1116 p. – ISBN 978-0-12-821632-3.
256. Guo, Q. Thermosets: Structure, Properties, and Applications. Thermosets / Q. Guo. – Amsterdam : Elsevier, 2017. – 716 p. – ISBN 978-0-08-101028-0.
257. Allen, C. W. The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials / C. W. Allen // Journal of Fire Sciences. – 1993. – Vol. 11. – No. 4. – P. 320-328.
258. Polyphosphazenes-based flame retardants: A review / X. Zhou, S. Qiu, X. Mu [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 202. – P. 108397.
259. Veen, I. van der. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / I. van der Veen, J. de Boer // Chemosphere. – 2012. – Vol. 88. – No. 10. – P. 1119-1153.
260. Тарасов, И. В. Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол : дис. ... к.х.н. / Тарасов Илья Витальевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2024. – 137 с.
261. Łaskiewicz, B. Reaction of Chlorophosphazenes with 1,2-Epoxydes / B. Łaskiewicz, H. Struszczyk // Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. – 1977. – Vol. 11. – No. 12. – P. 2143-2165.
262. Kajiwara, M. The reaction between poly(dichlorophosphazene) and epoxide compounds using Friedel-Crafts catalysts / M. Kajiwara, K. Shiomoto // Journal of Materials Science. – 1987. – Vol. 22. – No. 1. – P. 155-158.
263. Lawson, D. F. Chlorocyclophosphazene-epoxide reactions. Catalysis by lithium halides / D. F. Lawson // The Journal of Organic Chemistry. – 1974. – Vol. 39. – No. 23. – P. 3357-3360.
264. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I. A. Sarychev, I. S. Sirotin, R. S. Borisov [et al.] // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 4. – P. 614.
265. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives / V. V. Kireev, N. S. Bredov, Y. Bilichenko [et al.] // Polymer Science Series A. – 2008. – Vol. 50. – No. 6. – P. 609-615.
266. Терехов, И. В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе : дис. ... к.х.н / Терехов Иван Владимирович ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2014. – 124 с.
267. А. Ф. Николаев, Ван Эр-Тень, Г. А. Зырянова [и др.] // Пластические массы. – 1966. – № 3. – С. 17.

268. А. Ф. Николаев, Ван Эр-Тень, Г. А. Зырянова [и др.] // Пластические массы. – 1967. – № 9. – С. 24.
269. Laser Mass Spectrometry Analysis of the Formation of Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / V. V. Kireev, Yu. V. Bilichenko, R. S. Borisov [et al.] // Polymer Science, Series B. – 2018. – Vol. 60. – No. 3. – P. 243-262.
270. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer : Special Issue on Chemical Modification of Polymers / R. Scaffaro, L. Botta, F. P. La Mantia [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 90. – No. 2. – P. 234-243.
271. Synthesis, characterization and epoxidation of hexakis-4-(2-(4-(( $\beta$ -methallyloxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)cyclotriphosphazene / E. M. Chistyakov, S. N. Filatov, P. A. Yudaev, V. V. Kireev // Tetrahedron Letters. – 2019. – Vol. 60. – No. 5. – P. 444-448.
272. Chen-Yang, Y. W. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: Synthesis and properties / Y. W. Chen-Yang, H. F. Lee, C. Y. Yuan // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – Vol. 38. – No. 6. – P. 972-981.
273. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance / J. Liu, J. Tang, X. Wang, D. Wu // RSC Advances. – 2012. – Vol. 2. – No. 13. – P. 5789-5799.
274. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy / G. You, Z. Cai, H. Peng [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2014. – Vol. 189. – No. 4. – P. 541-550.
275. Liu, R. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin / R. Liu, X. Wang // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94. – No. 4. – P. 617-624.
276. Liu, H. Synthesis of a novel linear polyphosphazene-based epoxy resin and its application in halogen-free flame-resistant thermosetting systems / H. Liu, X. Wang, D. Wu // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – Vol. 118. – P. 45-58.
277. Development of phosphazene imine-modified epoxy composites for low dielectric, antibacterial activity, and UV shielding applications / T. Lakshmikantham, K. Sethuraman, A. Chandramohan, M. Alagar // Polymer Composites. – 2015. – Vol. 38. – No. 51. – P. E24-E33.
278. Xu, G. R. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance / G. R. Xu, M. J. Xu, B. Li // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 109. – P. 240-248.

279. Hexa-[4-(glycidylcarbonyl) phenoxy]cyclotriphosphazene chain extender for preparing high-performance flame retardant polyamide 6 composites / M. Xu, K. Ma, D. Jiang [et al.] // *Polymer*. – 2018. – Vol. 146. – P. 63-72.

280. Preparation and flame retardancy of MMT pattern synergy intumescent flame-retardant epoxy resin / L. Lu, Y. Chen, S. Wang [et al.] // *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 30. – No. 11. – P. 139-144.

281. Preparation and Properties of Novel Inherent Flame-Retardant Cyclotriphosphazene-Containing Epoxy Resins / F. Liu, H. Wei, X. Huang [et al.] // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2010. – Vol. 49. – No. 5. – P. 1002-1011.

282. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them / I. V. Terekhov, S. N. Filatov, E. M. Chistyakov [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 86. – No. 10. – P. 1600-1604.

283. Sun, J. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics / J. Sun, X. Wang, D. Wu // *ACS applied materials & interfaces*. – 2012. – Vol. 4. – No. 8. – P. 4047-4061.

284. Feng, H. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties / H. Feng, X. Wang, D. Wu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52. – No. 30. – P. 10160-10171.

285. Патент № RU2000105964A. Эпоксидное связующее для армированных пластиков: № RU200010596404A : заявл. 14.03.2000 : опубл. 10.12.2001 / Мурашов Б.А., Кульков А.А.

286. Патент № RU2631115C1. Способ получения смеси фосфонитриланилидов: № RU2016152800A : заявл. 30.12.2016 : опубл. 19.09.2017 / Соколов Ф.П., Мудрый Ф.В., Иванова Н.А., Глинский Ю.Д.

287. Патент № RU2740665C1. Связующее для изготовления текстолитов и пресс-композиций: № RU2020105735A : заявл. 06.02.2020 : опубл. 19.01.2021 / Краснова Н.Л., Коновалов Н.А., Моисеев М.С.

288. Патент № SU896032A1. Эпоксидная композиция: № SU802930687A : заявл. 30.05.1980 : опубл. 07.01.1982 / Беляев Ю.П., Тризно М.С., Стеньшинская Е.А., Пантелеева Т.Б.

289. Иржак, В. И. Эпоксидные полимеры и наноккомпозиты / В. И. Иржак. – Черноголовка : Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. – 319 с.

290. Aryloxyphosphazene-Modified and Graphite-Filled Epoxy Compositions with Reduced Flammability and Electrically Conductive Properties / A. Konstantinova, P. Yudaev, A. Orlov [et al.] // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7. – No. 10. – P. 417.

291. Yang, W. Enhancing through-plane thermal conductivity of epoxy-based composites via surface treatment of boron nitride cured with a flame retardant phosphazene-based curing agent / W. Yang, J. Kim // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2023. – Vol. 168. – P. 107481.
292. Cyclotriphosphazene-based epoxy resins with excellent mechanical and flame retardant properties / J. Wang, W. Liu, H. Liu [et al.] // *Polymer*. – 2022. – Vol. 261. – P. 125399.
293. New flame retardant epoxy resins based on cyclophosphazene-derived curing agents / Z. Miao, D. Yan, X. Wang [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2022. – Vol. 33. – No. 8. – P. 4026-4032.
294. Synthesis of multielement phosphazene derivative and the study on flame-retardant properties of epoxy resin / L. Wang, B. Yang, Y. Guo [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2020. – Vol. 32. – No. 10. – P. 1169-1180.
295. Орлов, А. В. Синтез эпоксидной смолы на базе фосфазенов со спироциклическими фрагментами / А. В. Орлов, И. А. Сарычев, И. С. Сиротин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 123-125.
296. Laine, R. M. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* / R. M. Laine. – Dordrecht : Springer, 1992. – 435 p.
297. Онучин, Д. В. Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров : дис. ... к.х.н. / Онучин Денис Вячеславович ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2018. – 122 с.
298. Inorganic–organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclic phosphazene side groups as potential proton conductive materials for direct methanol fuel cells / S.-T. Fei, R. M. Wood, D. K. Lee [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 320. – No. 1. – P. 206-214.
299. Golemme, G. Polyphosphazene membrane separations—Review / G. Golemme, E. Drioli // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1996. – Vol. 6. – No. 4. – P. 341-365.
300. Liquid Crystalline Side-Chain Phosphazenes / R. E. Singler, H. Finkelmann, R. A. Willingham [et al.] // *Macromolecules*. – 1987. – Vol. 20. – No. 7. – P. 1727-1728.
301. Allcock, H. R. Liquid crystalline phosphazenes bearing biphenyl mesogenic groups / H. R. Allcock, C. Kim // *Macromolecules*. – 1990. – Vol. 23. – No. 17. – P. 3881-3887.
302. Molecular Motion of Phosphazene-Bound Nonlinear Optical Chromophores / H. R. Allcock, C. G. Cameron, T. W. Skloss [et al.] // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – No. 1. – P. 233-238.
303. Kulichikhin, V. New flexible piezoelectrics and actuators based on polyorganophosphazenes / V. Kulichikhin, A. Semakov, D. Tur // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – Vol. 252. – P. 48-53.

304. Tian, Z. New Mixed-Substituent Fluorophosphazene High Polymers and Small Molecule Cyclophosphazene Models: Synthesis, Characterization, and Structure Property Correlations / Z. Tian, C. Chen, H. R. Allcock // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – No. 5. – P. 1483-1492.
305. Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes / E. Okutan, B. Çoşut, S. Beyaz Kayıran [et al.] // *Polyhedron*. – 2014. – Vol. 67. – P. 344-350.
306. Díaz, C. Monobranched and hyperbranched dendrimers based on cyclophosphazene containing nitrile and phosphine donors and their Fe and Ru organometallic derivatives / C. Díaz, M. Barbosa, Z. Godoy // *Polyhedron*. – 2004. – Vol. 23. – No. 6. – P. 1027-1035.
307. Inoue, K. Ionic conductivity of complexes of novel multiarmed polymers with phosphazene core and LiClO<sub>4</sub> / K. Inoue, H. Miyamoto, T. Itaya // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1997. – Vol. 35. – No. 9. – P. 1839-1847.
308. Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores / J. Y. Chang, H. J. Ji, M. J. Han [et al.] // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27. – No. 6. – P. 1376-1380.
309. Чуев, В. П. Метакрилатсодержание олигофосфазены и олигосилсесквиоксаны и модифицированные ими полимерные композиции для стоматологии : дис. ... д.т.н. / Чуев Владимир Петрович ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2010. – 348 с.
310. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии / В. П. Чуев, Л. Л. Гапочкина, Б. А. А., В. В. Киреев // *Институт стоматологии*. – 2010. – № 3. – С. 94-96.
311. Computer simulation and structure analysis of polypeptide derivatives of cyclotriphosphazene / M. A. Vantsyan, M. F. Bobrov, G. V. Popova [et al.] // *Polymer Science Series A*. – 2007. – Vol. 49. – No. 3. – P. 355-362.
312. Борносуз, Н. В. Реокинетика отверждения эпокси фосфазеновых связующих : дис. ... к.х.н. / Борносуз Наталья Витальевна ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2021. – 154 с.
313. Burke, W. J. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of *p*-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines / W. J. Burke // *Journal of the American Chemical Society*. – 1949. – Vol. 71. – No. 2. – P. 609-612.
314. Горбунова, Е. А. Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов : дис. ... к.х.н. / Горбунова Екатерина Александровна ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2025. – 134 с.
315. Ishida, H. Handbook of Benzoxazine Resins / H. Ishida, T. Agag. – Amsterdam : Elsevier, 2011. – 688 p. – ISBN 978-0-444-53790-4.

316. Петракова, В. В. Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров : дис. ... к.х.н. / Петракова Виктория Вячеславовна ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2023. – 95 с.
317. Ishida, H. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* / H. Ishida, P. Froimowicz. – Amsterdam : Elsevier, 2017. – 1128 p. – ISBN 978-0-12-804185-7.
318. Ishida, H. *Synthesis of Natural Sourced, Recyclable, Intrinsically Flameretardant Benzoxazine Satisfying Twelve Principles of Green Chemistry* / H. Ishida // *The 5th International Symposium on Polybenzoxazines. Book of Abstracts.* – Bangkok : Chulalongkorn University, 2024. – P. 1.
319. Rimdusit, S. *Alloys and Composites of Polybenzoxazines: Properties and Applications. Alloys and Composites of Polybenzoxazines* / S. Rimdusit, C. Jubsilp, S. Tiptipakorn. – Springer Science & Business Media, 2013. – 164 p. – ISBN 978-981-4451-76-5.
320. *Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers* / B. Lochab, M. Monisha, N. Amarnath [et al.] // *Polymers.* – 2021. – Vol. 13. – No. 8. – P. 1260.
321. Holly, F. W. *Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine* / F. W. Holly, A. C. Cope // *Journal of the American Chemical Society.* – 1944. – Vol. 66. – No. 11. – P. 1875-1879.
322. Mannich, C. *Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin* / C. Mannich, W. Krösche // *Archiv der Pharmazie.* – 1912. – Vol. 250. – No. 1. – P. 647-667.
323. Betti, M.  *$\beta$ -Naphthol Phenylaminomethane* / M. Betti // *Organic Syntheses.* – John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – P. 60.
324. Velez-Herrera, P. *Synthesis and characterization of highly fluorinated diamines and benzoxazines derived therefrom* / P. Velez-Herrera, H. Ishida // *Journal of Fluorine Chemistry.* – 2009. – Vol. 130. – No. 6. – P. 573-580.
325. Andreu, R. *Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: Electronic effects* / R. Andreu, J. A. Reina, J. C. Ronda // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2008. – Vol. 46. – No. 10. – P. 3353-3366.
326. *Investigation of processing, thermal, and mechanical properties of a new composite matrix-benzoxazine containing aldehyde group* / Q. Ran, Q. Tian, C. Li, Y. Gu // *Polymers for Advanced Technologies.* – 2010. – Vol. 21. – No. 3. – P. 170-176.
327. *Synthesis and characteristic of polybenzoxazine with phenylnitrile functional group* / H. Qi, H. Ren, G. Pan [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies.* – 2009. – Vol. 20. – No. 3. – P. 268-272.

328. Synthesis and evaluation of novel anionic polymeric surfactants based on polybenzoxazines / R. Mahfud, T. Agag, H. Ishida [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – Vol. 407. – P. 339-347.
329. Ishida, H. Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines / H. Ishida, S. Ohba // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – No. 15. – P. 5588-5595.
330. Burke, W. J. Bis-m-oxazines from Hydroquinone / W. J. Burke, C. R. Hammer, C. Weatherbee // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – Vol. 26. – No. 11. – P. 4403-4407.
331. Brunovska, Z. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine - active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers / Z. Brunovska, J. P. Liu, H. Ishida // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – Vol. 200. – No. 7. – P. 1745-1752.
332. Fields, D. L. Mannich-Type Condensation of Hydroquinone, Formaldehyde, and Primary Amines / D. L. Fields, J. B. Miller, D. D. Reynolds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1962. – Vol. 27. – No. 8. – P. 2749-2753.
333. Liu, J. Synthesis, characterization, reaction mechanism and kinetics of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its polymer : PhD Thesis / Liu Jingping ; Case Western Reserve University. – 1995. – 220 p.
334. Design and Preparation of Benzoxazine Resin with High-Frequency Low Dielectric Constants and Ultralow Dielectric Losses / J. Chen, M. Zeng, Z. Feng [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – No. 4. – P. 625-630.
335. Contribution of blocking positions on the curing behaviors, networks and thermal properties of aromatic diamine-based benzoxazines / L. Zhang, Y. Zheng, R. Fu [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 668. – P. 65-72.
336. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods / I. A. Sarychev, V. V. Kireev, V. V. Khmel'nitskiy [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138. – No. 10. – P. 49974.
337. Agag, T. A new synthetic approach for difficult benzoxazines: Preparation and polymerization of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone-based benzoxazine monomer / T. Agag, L. Jin, H. Ishida // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – No. 25. – P. 5940-5944.
338. Study of the Products of Monobenzoxazine Polymerization by X-ray Photoelectron Spectroscopy / V. V. Petrakova, V. V. Kireev, A. V. Naumkin, I. S. Sirotin // *Polymer Science, Series B*. – 2023. – Vol. 65. – No. 2. – P. 111-119.
339. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies / C. H. Lin, S. L. Chang, T. Y. Shen [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. – No. 4. – P. 935-945.

340. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization / V. V. Petrakova, V. V. Kireev, D. V. Onuchin [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 9. – P. 1421.
341. Kinetics of 3,4-Dihydro-2H-3-phenyl-1,3-benzoxazine Synthesis from Mannich Base and Formaldehyde / Y. Deng, Q. Zhang, H. Zhang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – No. 5. – P. 1933-1939.
342. Ghosh, N. N. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties / N. N. Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci // *Progress in Polymer Science*. – 2007. – Vol. 32. – No. 11. – P. 1344-1391.
343. The Expanding Role of Electrospray Ionization Mass Spectrometry for Probing Reactive Intermediates in Solution / W. Zhu, Y. Yuan, P. Zhou [et al.] // *Molecules*. – 2012. – Vol. 17. – No. 10. – P. 11507-11537.
344. Detecting Reaction Intermediates in Liquids on the Millisecond Time Scale Using Desorption Electrospray Ionization / R. H. Perry, M. Splendore, A. Chien [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – No. 1. – P. 250-254.
345. Lambert, J. B. A Tamed Reactive Intermediate / J. B. Lambert // *Science*. – 2008. – Vol. 322. – No. 5906. – P. 1333-1334.
346. Direct Visualization of Neurotransmitters in Rat Brain Slices by Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry Imaging (DESI - MS) / A. M. A. P. Fernandes, P. H. Vendramini, R. Galaverna [et al.] // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. – 2016. – Vol. 27. – No. 12. – P. 1944-1951.
347. Detection of intermediates for the Eschweiler–Clarke reaction by liquid-phase reactive desorption electrospray ionization mass spectrometry / G. Xu, B. Chen, B. Guo [et al.] // *The Analyst*. – 2011. – Vol. 136. – No. 11. – P. 2385.
348. Observation of an imine intermediate on dehydroquinase by electrospray mass spectrometry / A. Shneier, C. Kleanthous, R. Deka [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113. – No. 24. – P. 9416-9418.
349. Identification of the active-site lysine residues of two biosynthetic 3-dehydroquinases / S. Chaudhuri, K. Duncan, L. D. Graham, J. R. Coggins // *Biochemical Journal*. – 1991. – Vol. 275. – No. 1. – P. 1-6.
350. Analytical chemistry of synthetic routes to psychoactive tryptamines : Part II. Characterisation of the Speeter and Anthony synthetic route to N,N-dialkylated tryptamines using GC-EI-ITMS, ESI-TQ-MS-MS and NMR / S. D. Brandt, S. Freeman, I. A. Fleet [et al.] // *The Analyst*. – 2005. – Vol. 130. – No. 3. – P. 330.

351. Butler, J. R. Mechanism of dehydroquinase catalyzed dehydration. I. Formation of a Schiff base intermediate / J. R. Butler, W. L. Alworth, M. J. Nugent // *Journal of the American Chemical Society*. – 1974. – Vol. 96. – No. 5. – P. 1617-1618.
352. Domingo, L. R. A Theoretical Study of the Reaction between Cyclopentadiene and Protonated Imine Derivatives: A Shift from a Concerted to a Stepwise Molecular Mechanism / L. R. Domingo, M. Oliva, J. Andrés // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66. – No. 18. – P. 6151-6157.
353. Theoretical Chemistry in Belgium: A Topical Collection from Theoretical Chemistry Accounts : Highlights in Theoretical Chemistry. Vol. 6 / eds. B. Champagne, M. S. Deleuze, F. De Proft, T. Leyssens. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2014. – 294 p. – ISBN 978-3-642-41314-8.
354. Mu, W.-H. Computational study on the conversion of an aziridine and iminium salt to a 1,2-diamine / W.-H. Mu, C. Wang, D.-C. Fang // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2007. – Vol. 806. – No. 1. – P. 171-177.
355. Patil, M. P. On the Relative Preference of Enamine/Iminium Pathways in an Organocatalytic Michael Addition Reaction / M. P. Patil, R. B. Sunoj // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2009. – Vol. 4. – No. 5. – P. 714-724.
356. Mechanism of Piperidine-Catalyzed Knoevenagel Condensation Reaction in Methanol: The Role of Iminium and Enolate Ions / E. V. Dalessandro, H. P. Collin, M. S. Valle, J. R. Pliego // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2017. – Vol. 121. – No. 20. – P. 5300-5307.
357. Myers, E. L. Catalysis of Hydrogen–Deuterium Exchange Reactions by 4-Substituted Proline Derivatives / E. L. Myers, M. J. Palte, R. T. Raines // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 84. – No. 3. – P. 1247-1256.
358. Zou, Y.-Q. Iminium and enamine catalysis in enantioselective photochemical reactions / Y.-Q. Zou, F. M. Hörmann, T. Bach // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – No. 2. – P. 278-290.
359. Visible-light excitation of iminium ions enables the enantioselective catalytic  $\beta$ -alkylation of enals / M. Silvi, C. Verrier, Y. P. Rey [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2017. – Vol. 9. – No. 9. – P. 868-873.
360. Ding, Y. New Views on the Reaction of Primary Amine and Aldehyde from DFT Study / Y. Ding, Y. Cui, T. Li // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – No. 18. – P. 4252-4260.
361. An Ab Initio Investigation of the 4,4'-Methylene Diphenyl Diamine (4,4'-MDA) Formation from the Reaction of Aniline with Formaldehyde / R. Z. Boros, L. Farkas, K. Nehéz [et al.] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – No. 3. – P. 398.

362. M. Ribeiro, F. W. Benzoxazine Formation Mechanism Evaluation by Direct Observation of Reaction Intermediates / F. W. M. Ribeiro, A. F. Rodrigues-Oliveira, T. C. Correra // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Vol. 123. – No. 38. – P. 8179-8187.

363. Study on products and reaction paths for synthesis of 3,4-dihydro-2*H*-3-phenyl-1,3-benzoxazine from phenol, aniline and formaldehyde / C.-X. Zhang, Y.-Y. Deng, Y.-Y. Zhang [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2015. – Vol. 26. – No. 3. – P. 348-352.

364. Structural Characterization of Methylenedianiline Regioisomers by Ion Mobility-Mass Spectrometry, Tandem Mass Spectrometry, and Computational Strategies. 2. Electrospray Spectra of 3-Ring and 4-Ring Isomers / S. M. Stow, T. M. Onifer, J. G. Forsythe [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 87. – No. 12. – P. 6288-6296.

365. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets / C. H. Lin, S. L. Chang, C. W. Hsieh, H. H. Lee // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – No. 5. – P. 1220-1229.

366. Sini, N. K. Thermal behaviour of bis-benzoxazines derived from renewable feed stock “vanillin” / N. K. Sini, J. Bijwe, I. K. Varma // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 109. – P. 270-277.

367. Shamim Rishwana, S. Studies on structurally different benzoxazines based on diphenols and diamines: Kinetics of thermal degradation and TG-FTIR studies / S. Shamim Rishwana, A. Mahendran, C. T. Vijayakumar // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 618. – P. 74-87.

368. Synthesis and characterization of fluorinated isomeric polybenzoxazines from core-fluorinated diamine-based benzoxazines / Ya. L. Kobzar, I. M. Tkachenko, V. N. Bliznyuk [et al.] // *Polymer*. – 2018. – Vol. 145. – P. 62-69.

369. Unique self-catalyzed bio-benzoxazine derived from novel renewable acid-containing diamines based on levulinic acid and furfurylamine: Synthesis, curing behaviors and properties / H.-X. Zhu, Y. Liu, Y.-X. Wu [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 155. – P. 104716.

370. Патент № US7781561B2 United States. Processes of synthesizing aromatic amine-based benzoxazine resins: № US11/889,810 : заявл. 16.08.2007 : опубли. 24.08.2010 / Lin C.-H., Taso Y.-R., Sie J.-W., Lee H.-H.

371. Chang, S. L. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and their advantages over diamines as epoxy hardeners / S. L. Chang, C. H. Lin // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – No. 11. – P. 2430-2437.

372. Asymmetric Mono-oxazine: An Inevitable Product from Mannich Reaction of Benzoxazine Dimers / A. Laobuthee, S. Chirachanchai, H. Ishida, K. Tashiro // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – No. 41. – P. 9947-9955.

373. Chirachanchai, S. Self termination of ring opening reaction of *p*-substituted phenol-based benzoxazines: An obstructive effect *via* intramolecular hydrogen bond / S. Chirachanchai, A. Laobuthee, S. Phongtamrug // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2009. – Vol. 46. – No. 4. – P. 714-721.
374. Burke, W. J. Monomeric Products from the Condensation of Phenol with Formaldehyde and Primary Amines / W. J. Burke, C. W. Stephens // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – Vol. 74. – No. 6. – P. 1518-1520.
375. Ring Opening Polymerization of Benzoxazines — A New Route to Phenolic Resins / G. Riess, J. M. Schwob, G. Guth [et al.] // *Advances in Polymer Synthesis* / eds. B. M. Culbertson, J. E. McGrath. – Boston, MA : Springer US, 1985. – P. 27-49.
376. Chutayothin, P. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds / P. Chutayothin, H. Ishida // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – No. 10. – P. 4562-4572.
377. McDonagh, A. F. Ring-chain tautomerism of derivatives of *o*-hydroxybenzylamine with aldehydes and ketones. The nuclear magnetic resonance spectra of immonium ions / A. F. McDonagh, H. E. Smith // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1968. – Vol. 33. – No. 1. – P. 8-12.
378. McDonagh, A. F. Ring-chain tautomerism of derivatives of *o*-hydroxybenzylamine with aldehydes and ketones / A. F. McDonagh, H. E. Smith // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1968. – Vol. 33. – No. 1. – P. 1-8.
379. Dunkers, J. Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts / J. Dunkers, H. Ishida // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1999. – Vol. 37. – No. 13. – P. 1913-1921.
380. Examining the Initiation of the Polymerization Mechanism and Network Development in Aromatic Polybenzoxazines / I. Hamerton, L. T. McNamara, B. J. Howlin [et al.] // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – No. 13. – P. 5117-5132.
381. Martos, A. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents / A. Martos, R. M. Sebastián, J. Marquet // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 108. – P. 20-27.
382. Ishida, H. Catalyzing the curing reaction of a new benzoxazine-based phenolic resin / H. Ishida, Y. Rodriguez // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – Vol. 58. – No. 10. – P. 1751-1760.
383. Microstructural Analysis of Benzoxazine Cationic Ring-Opening Polymerization Pathways / F. W. M. Ribeiro, I. Omari, G. T. Thomas [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2024. – Vol. 45. – No. 2. – P. 2300470.

384. Исследование продуктов полимеризации монобензоксазина методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии / В. В. Петракова, В. В. Киреев, А. В. Наумкин, И. С. Сиротин // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2023. – Т. 65. – № 2. – С. 108-116.

385. Intrinsic self-initiating thermal ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines without the influence of impurities using very high purity crystals / L. Han, M. L. Salum, K. Zhang [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2017. – Vol. 55. – No. 20. – P. 3434-3445.

386. Photoinitiated cationic polymerization of monofunctional benzoxazine / F. Kasapoglu, I. Cianga, Y. Yagci, T. Takeichi // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2003. – Vol. 41. – No. 21. – P. 3320-3328.

387. Wang, M. W. Study on the Ring-Opening Polymerization of Benzoxazine through Multisubstituted Polybenzoxazine Precursors / M. W. Wang, R. J. Jeng, C. H. Lin // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – No. 3. – P. 530-535.

388. Wang, Y.-X. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines / Y.-X. Wang, H. Ishida // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – No. 16. – P. 4563-4570.

389. Wang, Y.-X. Synthesis and Properties of New Thermoplastic Polymers from Substituted 3,4-Dihydro-2 H -1,3-benzoxazines / Y.-X. Wang, H. Ishida // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33. – No. 8. – P. 2839-2847.

390. Selective Formation of Poly( N , O -acetal) by Polymerization of 1,3-Benzoxazine and Its Main Chain Rearrangement / A. Sudo, R. Kudoh, H. Nakayama [et al.] // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – No. 23. – P. 9030-9034.

391. The structural transformation during polymerization of benzoxazine/FeCl<sub>3</sub> and the effect on the thermal stability / Q.-C. Ran, D.-X. Zhang, R.-Q. Zhu, Y. Gu // Polymer. – 2012. – Vol. 53. – No. 19. – P. 4119-4127.

392. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design / C. Liu, D. Shen, R. M. Sebastián [et al.] // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – No. 12. – P. 4616-4622.

393. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines / T. Furuncuoğlu Özaltın, S. Catak, B. Kiskan [et al.] // European Polymer Journal. – 2018. – Vol. 105. – P. 61-67.

394. Quantitative studies on the *p* -substituent effect of the phenolic component on the polymerization of benzoxazines / S. Ohashi, D. Iguchi, T. R. Heyl [et al.] // Polymer Chemistry. – 2018. – Vol. 9. – No. 31. – P. 4194-4204.

395. N-Activated 1,3-Benzoxazine Monomer as a Key Agent in Polybenzoxazine Synthesis / D. Trybuła, A. Marszałek-Harych, M. Gazińska [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – No. 19. – P. 8202-8215.
396. Sini, N. K. Toward Elucidating the Role of Number of Oxazine Rings and Intermediates in the Benzoxazine Backbone on Their Thermal Characteristics / N. K. Sini, T. Endo // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – No. 22. – P. 8466-8478.
397. Mukherjee, S. Oxazine Ring-Substituted 4th Generation Benzoxazine Monomers & Polymers: Stereoelectronic Effect of Phenyl Substituents on Thermal Properties / S. Mukherjee, N. Amarnath, B. Lochab // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54. – No. 21. – P. 10001-10016.
398. Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: the first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines / S. Ohashi, F. Cassidy, S. Huang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7. – No. 46. – P. 7177-7184.
399. Gardziella, A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology / A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop. – Berlin : Springer, 2013. – 584 p. – ISBN 978-3-662-04101-7.
400. Pilato, L. Phenolic Resins: A Century of Progress / L. Pilato. – Berlin : Springer, 2014. – 545 p. – ISBN 978-3-642-42607-0.
401. Wang, P. The study on curing and weight-loss mechanisms of benzoxazine during thermal curing process / P. Wang, M. Liu, Q. Ran // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – Vol. 179. – P. 109279.
402. Eliminating porosity via reformulation of a benzoxazine–epoxy resin transfer molding resin / J. Lo, X. Zhang, T. Williams, S. Nutt // *Journal of Composite Materials*. – 2017. – Vol. 52. – No. 11. – P. 1481-1493.
403. Lo, J. Method for in situ analysis of volatiles generated during cure of composites / J. Lo, S. Nutt // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – Vol. 123. – P. 141-148.
404. The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine–epoxy RTM resin / J. Lo, M. Anders, T. Centea, S. R. Nutt // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 84. – P. 326-335.
405. Andreu, R. Carboxylic acid-containing benzoxazines as efficient catalysts in the thermal polymerization of benzoxazines / R. Andreu, J. A. Reina, J. C. Ronda // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46. – No. 18. – P. 6091-6101.
406. Electronic effects of asymmetric and meta-alkoxy substituents on the polymerization behavior of bis-benzoxazines / Y. Lyu, E. Rachita, N. Pogharian [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – No. 4. – P. 800-809.

407. Rajasekar, S. Synthesis and polymerization of benzoxazine molecules with electron-withdrawing group substitution and ring-opening polymerization / S. Rajasekar, N. Hari // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29. – No. 3. – P. 349-361.
408. Allen, D. J. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines / D. J. Allen, H. Ishida // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – No. 2. – P. 613-626.
409. Ishida, H. Regioselectivity and Network Structure of Difunctional Alkyl-Substituted Aromatic Amine-Based Polybenzoxazines / H. Ishida, D. P. Sanders // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – No. 22. – P. 8149-8157.
410. Ishida, H. Regioselectivity of the ring-opening polymerization of monofunctional alkyl-substituted aromatic amine-based benzoxazines / H. Ishida, D. P. Sanders // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – No. 7. – P. 3115-3125.
411. Ishida, H. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines / H. Ishida, D. P. Sanders // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2000. – Vol. 38. – No. 24. – P. 3289-3301.
412. Wang, Y.-X. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers / Y.-X. Wang, H. Ishida // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86. – No. 12. – P. 2953-2966.
413. Synthesis, polymerization kinetics and thermal properties of para-methylol functional benzoxazine / K. Zhang, L. Han, P. Froimowicz, H. Ishida // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – Vol. 129. – P. 23-28.
414. Polymerization behavior of methylol-functional benzoxazine monomer / M. Baqar, T. Agag, H. Ishida, S. Qutubuddin // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – Vol. 73. – No. 2. – P. 360-368.
415. Insight into the Mechanism of Reversible Ring-Opening of 1,3-Benzoxazine with Thiols / T. Urbaniak, M. Soto, M. Liebeke, K. Koschek // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82. – No. 8. – P. 4050-4055.
416. Liu, C. Chapter 2 - Catalytic Accelerated Polymerization of Benzoxazines and Their Mechanistic Considerations / C. Liu, Q.-Y. Chen // *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* / eds. H. Ishida, P. Froimowicz. – Amsterdam : Elsevier, 2017. – P. 9-21.
417. William Kawaguchi, A. Promoting effect of thiophenols on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine / A. William Kawaguchi, A. Sudo, T. Endo // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52. – No. 17. – P. 2523-2527.
418. Studies on catalyst assisted low-temperature curing of benzoxazines / K. Mohamed Mydeen, S. Ramachandran, B. Krishnasamy, A. Muthukaruppan // *Reactive and Functional Polymers*. – 2024. – Vol. 198. – P. 105880.

419. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure / C. Liu, D. Shen, R. M. Sebastián [et al.] // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54. – No. 12. – P. 2873-2878.
420. Metal Ion-Catalyzed Low-Temperature Curing of Urushiol-Based Polybenzoxazine / W. Yang, Y. Xie, J. Chen [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – P. 879605.
421. Ran, Q.-C. Thermal stability of polybenzoxazines with lanthanum chloride and their crosslinked structures / Q.-C. Ran, N. Gao, Y. Gu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – No. 9. – P. 1610-1615.
422. Sudo, A. Highly efficient catalysts-acetylacetonato complexes of transition metals in the 4th period for ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine / A. Sudo, S. Hirayama, T. Endo // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – No. 2. – P. 479-484.
423. Zhang, S. Polymerization mechanism of 1,3-benzoxazine catalyzed by  $PCl_5$  and rearrangement of chemical structures / S. Zhang, Q. Ran, Y. Gu // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 142. – P. 110133.
424. Controlled polymerization of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its properties tailored by Lewis acids / S. Zhang, Q. Ran, Q. Fu, Y. Gu // *Reactive and Functional Polymers*. – 2019. – Vol. 139. – P. 75-84.
425. Low, H. Y. Improved thermal stability of polybenzoxazines by transition metals / H. Y. Low, H. Ishida // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – No. 4. – P. 805-815.
426.  $BF_3 \cdot OEt_2$  in alcoholic media, an efficient initiator in the cationic polymerization of phenyl-1,3-benzoxazines / R. Andreu, M. Galià, V. Cádiz [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – No. 23. – P. 5075-5084.
427. Ishida, H. Cationic Polymerization of Benzoxazine Monomers by Boron Trifluoride Complex / H. Ishida, J. Cid, Y.-X. Wang // *Polymers & Polymer Composites*. – 1999. – Vol. 7. – P. 409-420.
428. Cerium Salts: An Efficient Curing Catalyst for Benzoxazine Based Coatings / T. Zhang, L. Bonnaud, J.-M. Raquez [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 2. – P. 415.
429. Sharma, P. Enhancing the processibility of high temperature polymerizing cardanol derived benzoxazines using eco-friendly curing accelerators / P. Sharma, D. Kumar, P. K. Roy // *Polymer*. – 2018. – Vol. 138. – P. 343-351.
430. Metal-Organic Frameworks as curing accelerators for benzoxazines / P. Sharma, M. Srivastava, B. Lochab [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2016. – Vol. 1. – No. 13. – P. 3924-3932.
431. An investigation on the effect of phenylboronic acid on the processibilities and thermal properties of bis-benzoxazine resins / S. Wang, Q. Jia, Y. Liu, X. Jing // *Reactive and Functional Polymers*. – 2015. – Vol. 93. – P. 111-119.

432. Curing behaviour and properties of a novel benzoxazine resin via catalysis of 2-phenyl-1,3,2-benzodioxaborole / Y. Wang, X. Niu, X. Xing [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2017. – Vol. 117. – P. 60-69.
433. Structure and thermal pyrolysis mechanism of poly(resorcinol borate) with high char yield / S. Wang, C. Bian, B. Jia [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 130. – P. 328-337.
434. Arslan, M. Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines via Borane Catalyst / M. Arslan, B. Kiskan, Y. Yagci // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – No. 3. – P. 239.
435. Патент № JP2000178332A. Thermosetting resin composition: № JP10360491A : заявл. 18.12.1998 : опубл. 27.06.2000 / Kano N., Miura S., 三浦昌三, 狩野直喜.
436. Патент № JP2000178332A. 熱硬化性樹脂組成物: № JP10360491A : заявл. 18.12.1998 : опубл. 27.06.2000 / Miura S., 三浦昌三, Kano N., 狩野直喜.
437. Effects of different imidazole accelerators on curing behavior and cross-linked network of epoxy resin/phenolic resin/benzoxazine ternary system / H. Gou, Y. Zhao, Y. Zhou [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2022. – Vol. 33. – No. 2. – P. 610-626.
438. Yang, P. A novel benzimidazole moiety-containing benzoxazine: Synthesis, polymerization, and thermal properties / P. Yang, Y. Gu // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 50. – No. 7. – P. 1261-1271.
439. Zong, J. Ring Opening Reaction of 3,4-Dihydro-2 H -1,3-Benzoxazine with Amines at Room Temperature / J. Zong, Q. Ran // *ChemistrySelect*. – 2019. – Vol. 4. – No. 22. – P. 6687-6696.
440. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties / J. Sun, W. Wei, Y. Xu [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – No. 25. – P. 19048-19057.
441. A study on the chain propagation of benzoxazine / H. Wang, R. Zhu, P. Yang, Y. Gu // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7. – No. 4. – P. 860-866.
442. Wang, Y. Methyl p-toluenesulfonate-initiated cationic polymerization of a benzoxazine resin / Y. Wang, H. Ishida // *Polymeric Materials Science and Engineering(USA)*. – 1999. – Vol. 81. – P. 114-115.
443. Sudo, A. Ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines by p-toluenesulfonates as thermally latent initiators / A. Sudo, H. Yamashita, T. Endo // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 49. – No. 16. – P. 3631-3636.
444. Synthesis and thermal properties of a bio-based polybenzoxazine with curing promoter / C. Wang, C. Zhao, J. Sun [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – No. 9. – P. 2016-2023.

445. Kimura, H. New type of phenolic resin—The curing reaction of bisphenol A based benzoxazine with bisoxazoline and the properties of the cured resin. III. The cure reactivity of benzoxazine with a latent curing agent / H. Kimura, A. Matsumoto, K. Ohtsuka // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 107. – No. 2. – P. 710-718.
446. Kocaarslan, A. Ammonium salt catalyzed ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines / A. Kocaarslan, B. Kiskan, Y. Yagci // *Polymer*. – 2017. – Vol. 122. – P. 340-346.
447. Kimura, H. Studies on new type of phenolic resin—Curing reaction of bisphenol-A-based benzoxazine with epoxy resin using latent curing agent and the properties of the cured resin / H. Kimura, A. Matsumoto, K. Ohtsuka // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 109. – No. 2. – P. 1248-1256.
448. Akkus, B. Counterion Effect of Amine Salts on Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines / B. Akkus, B. Kiskan, Y. Yagci // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 220. – No. 1. – P. 1800268.
449. Deliballi, Z. Catalyzing benzoxazine polymerization with borohydrides to reduce the cure temperature and coloring / Z. Deliballi, B. Kiskan, Y. Yagci // *European Polymer Journal*. – 2022. – Vol. 181. – P. 111679.
450. Sudo, A. Promoting effects of urethane derivatives of phenols on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines / A. Sudo, A. Mori, T. Endo // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 49. – No. 10. – P. 2183-2190.
451. Ishida, H. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry / H. Ishida, Y. Rodriguez // *Polymer*. – 1995. – Vol. 36. – No. 16. – P. 3151-3158.
452. Jang, J. Cure Studies of a Benzoxazine-Based Phenolic Resin by Isothermal Experiment / J. Jang, S. Shin // *Polymer Journal*. – 1995. – Vol. 27. – No. 6. – P. 601-606.
453. Ishida, H. Synthesis and Characterization of Structurally Uniform Model Oligomers of Polybenzoxazine / H. Ishida, C. M. Krus // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – No. 8. – P. 2409-2418.
454. Molecular origin of unusual physical and mechanical properties in novel phenolic materials based on benzoxazine chemistry / S. Wirasate, S. Dhumrongvaraporn, D. J. Allen, H. Ishida // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 70. – No. 7. – P. 1299-1306.
455. Kim, H.-D. A Study on Hydrogen-Bonded Network Structure of Polybenzoxazines / H.-D. Kim, H. Ishida // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – Vol. 106. – No. 14. – P. 3271-3280.
456. Ishida, H. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy / H. Ishida, D. J. Allen // *Polymer*. – 1996. – Vol. 37. – No. 20. – P. 4487-4495.

457. Curing kinetics of Benzoxazine–epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry / C. Jubsilp, K. Punson, T. Takeichi, S. Rimdusit // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – No. 6. – P. 918-924.

458. Патент № WO2009115488A1 World Intellectual Property Organization. Copolymerization method: № PCTEP2009053072 : заявл. 16.03.2009 : опубли. 24.09.2009 / Endo T., Sudo A., Yamashita H., Nishida J., Huver T., SCHÖNFELD R., Taden A.

459. The effect of curing cycles on curing reactions and properties of a ternary system based on benzoxazine, epoxy resin, and imidazole / H. Wang, P. Zhao, H. Ling [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 127. – No. 3. – P. 2169-2175.

460. Synthesis, characterization and thermal degradation of functional benzoxazine monomers and polymers containing phenylphosphine oxide / S.-W. Choi, S. Ohba, Z. Brunovska [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – No. 5. – P. 1166-1178.

461. Synthesis and properties of flame-retardant benzoxazines by three approaches / C. H. Lin, S. X. Cai, T. S. Leu [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2006. – Vol. 44. – No. 11. – P. 3454-3468.

462. Патент № US8648164B2 United States. Low-k, flame-retardant, bi-functional benzoxazine and method for making the same: № US13396891 : заявл. 15.02.2012 : опубли. 11.02.2014 / Su W.-C., Lin C.-H., Lin H.-T., Wang F.-J.

463. Studies on thermal and flame retardant behaviour of mixtures of bis(m-aminophenyl)methylphosphine oxide based benzoxazine and glycidylether or benzoxazine of Bisphenol A / M. Spontón, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – Vol. 93. – No. 12. – P. 2158-2165.

464. Development of an aromatic triamine-based flame-retardant benzoxazine and its high-performance copolybenzoxazines / C. W. Chang, C. H. Lin, H. T. Lin [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45. – No. 3. – P. 680-689.

465. Wang, M. W. Steric Hindrance Control Synthesis of Primary Amine-Containing Benzoxazines and Properties of the Resulting Poly(benzoxazine imide) Thermosetting Films / M. W. Wang, C. H. Lin, T. Y. Juang // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – No. 22. – P. 8853-8863.

466. Phosphorus-Containing Epoxy Curing Agents via Imine Linkage / C. H. Lin, T. Y. Hwang, Y. R. Taso, T. L. Lin // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 208. – No. 24. – P. 2628-2641.

467. Development of a DOPO-containing benzoxazine and its high-performance flame retardant copolybenzoxazines / M. Spontón, G. Lligadas, J. C. Ronda [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – No. 10. – P. 1693-1699.

468. Diethylphosphonate-containing benzoxazine compound as a thermally latent catalyst and a reactive property modifier for polybenzoxazine-based resins / L.-K. Lin, C.-S. Wu, W.-C. Su, Y.-L. Liu // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – No. 16. – P. 3523-3530.
469. Benzoxazines with tolyl, p-hydroxyphenyl or p-carboxyphenyl linkage and the structure–property relationship of resulting thermosets / C. H. Lin, H. T. Lin, S. L. Chang [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – No. 10. – P. 2264-2272.
470. Highly Crosslinked Polybenzoxazines from Monobenzoxazines: The Effect of Meta-Substitution in the Phenol Ring / A. Martos, M. Soto, H. Schäfer [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 2. – P. 254.
471. Takeichi, T. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: effect of preparation method on the properties / T. Takeichi, Y. Guo, S. Rimdusit // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – No. 13. – P. 4909-4916.
472. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based phosphinated benzoxazines and their flame-retardant thermosets / C. H. Lin, H. T. Lin, J. W. Sie [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – No. 20. – P. 4555-4566.
473. Gu, L. Two novel phosphorus–nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin / L. Gu, G. Chen, Y. Yao // *Polymer degradation and stability*. – 2014. – Vol. 108. – P. 68-75.
474. Dunkers, J. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding Characteristics of *N*, *N*-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)methylamine, A Benzoxazine Dimer / J. Dunkers, E. A. Zarate, H. Ishida // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – No. 32. – P. 13514-13520.
475. Kim, W.-K. Conformational statistics of a polybenzoxazine / W.-K. Kim, W. L. Mattice // *Computational and Theoretical Polymer Science*. – 1998. – Vol. 8. – No. 3-4. – P. 339-351.
476. An Investigation of Hydrogen Bonding in Benzoxazine Dimers by Fast Magic-Angle Spinning and Double-Quantum <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy / I. Schnell, S. P. Brown, H. Y. Low [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – No. 45. – P. 11784-11795.
477. Investigation of an N...H hydrogen bond in a solid benzoxazine dimer by <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N NMR correlation techniques under fast magic-angle spinning / G. R. Goward, I. Schnell, S. P. Brown [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2001. – Vol. 39. – No. S1. – P. S5-S17.
478. Benzoxazine Oligomers: Evidence for a Helical Structure from Solid-State NMR Spectroscopy and DFT-Based Dynamics and Chemical Shift Calculations / G. R. Goward, D. Sebastiani, I. Schnell [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – No. 19. – P. 5792-5800.

479. Kim, H.-D. Model Compounds Study on the Network Structure of Polybenzoxazines / H.-D. Kim, H. Ishida // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – No. 22. – P. 8320-8329.
480. Preparing Low-Surface-Energy Polymer Materials by Minimizing Intermolecular Hydrogen-Bonding Interactions / S.-W. Kuo, Y.-C. Wu, C.-F. Wang, K.-U. Jeong // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – No. 48. – P. 20666-20673.
481. Thermal properties and hydrogen bonding in polymer blend of polybenzoxazine/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) / Y.-C. Su, S.-W. Kuo, D.-R. Yei [et al.] // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – No. 8. – P. 2187-2191.
482. Kim, H. A study on hydrogen bonding in controlled-structure benzoxazine model oligomers / H. Kim, H. Ishida // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – Vol. 195. – No. 1. – P. 123-140.
483. Kim, H.-D. Study on the chemical stability of benzoxazine-based phenolic resins in carboxylic acids / H.-D. Kim, H. Ishida // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 79. – No. 7. – P. 1207-1219.
484. Liu, X. Molecular modeling of the chain structures of polybenzoxazines / X. Liu, Y. Gu // *Chemical Research in Chinese Universities*. – 2002. – Vol. 18. – No. 3. – P. 367-369.
485. Сиротин, И. С. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов / И. С. Сиротин, В. В. Петракова, В. В. Киреев // *Пластические Массы*. – 2022. – № 5-6. – С. 4-12.
486. Global Polybenzoxazine Resins Market : market research report / Prudour. — Maharashtra, 2021. — 213 p.
487. Polybenzoxazine Resins Market - Global Industry Analysis and Forecast (2024-2030). – URL: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-polybenzoxazine-resins-market/23854/> (date accessed: 30.12.2024). – Text : electronic.
488. Verified Market Reports®. Top 7 Trends In Benzoxazine Resin. – URL: <https://www.verifiedmarketreports.com/blog/top-7-trends-in-benzoxazine-resin/> (date accessed: 16.06.2024). – Text : electronic.
489. DataMIntelligence. Benzoxazine Prepreg Market Size, Share, Industry, Forecast and Outlook (2024-2031). – URL: <https://www.datamintelligence.com/research-report/benzoxazine-prepreg-market> (date accessed: 16.06.2024). – Text : electronic.
490. Huntsman Advanced Materials : Technical Datasheets. – URL: <https://www.huntsman.com/products/detail/333/araldite> (дата обращения: 02.01.2025). – Текст : электронный.
491. Yee Low, H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines / H. Yee Low, H. Ishida // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – No. 15. – P. 4365-4376.

492. Heat Resistance Improvement | Benzoxazine P-d, F-a, ALP-d | Shikoku Chemical Corporation. – URL: <https://kagaku.shikoku.co.jp/eng/products/resin-additive/resin-additive-p4/> (date accessed: 05.12.2023). – Text : electronic.

493. Benzoxazine Resins | 瑞仪化工. – URL: <http://www.acopharm.com/en/product/benzoxazine/> (дата обращения: 30.12.2024). – Текст : электронный.

494. JFE Chemical Corporation. Benzoxazine. – URL: <https://www.jfe-chem.com/en/product/fine-chemicals/benzoxazine/> (date accessed: 15.06.2024). – Text : electronic.

495. Morphology and properties of poly(benzoxazine-co-urethane)s based on bisphenol-S/aniline benzoxazine / Z. Li, Y. Liu, J. Zhang [et al.] // Polymer Engineering & Science. – 2013. – Vol. 53. – No. 12. – P. 2633-2639.

496. Benzoxazine resin | KONISHI CHEMICAL IND CO.,LTD. – URL: <http://www.konishi-chem.co.jp/development/oxazin-эроху/> (дата обращения: 05.12.2023). – Текст : электронный.

497. SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION. Low dielectric constant/dielectric loss tangent | Benzoxazine. – URL: <https://kagaku.shikoku.co.jp/eng/products/resin-additive/resin-additive-p3/> (date accessed: 11.01.2025). – Text : electronic.

498. SHD Composites BX180-220 Benzoxazine tooling prepreg. – URL: <https://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=cd218e1d742c422c98655287ab350cfb> (date accessed: 06.01.2025). – Text : electronic.

499. Henkel 99120 Resin TDS. – URL: <https://www.kaneka-aerospace.com/aerospace/> (date accessed: 06.05.2020). – Text : electronic.

500. Патент № RU2702630C2. Бензоксазины и содержащие их композиции: № RU2017127148А : заявл. 28.12.2015 : опубл. 09.10.2019 / ХАРРИМАН М.Э., КРОСС П.М., ГУПТА Р.Б.

501. Патент № RU2646605C2. Многофункциональные бензоксазины и композиционные материалы, включающие указанные соединения: № RU2016129468А : заявл. 02.12.2014 : опубл. 06.03.2018 / УОРД С.Р., КРОСС П.М.

502. Патент № RU2386632C2. Бензоксазиновые соединения, производные фенолфталеина, имеющие огнестойкость, и способ их получения: № RU2007116125/04А : заявл. 27.09.2005 : опубл. 20.04.2010 / ТИЦ Р., ОРСЕР Д., БЛЯХМАН Е., БРАЙАНТ М., ЛИН Б.-Ш.

503. Патент № CA2987755A1 Canada. Curable compositions containing benzoxazine эроху blend and use thereof: № CA2987755А : заявл. 26.05.2016 : опубл. 15.12.2016 / Jr L.D., Bonneau M.R., Griffin J.M.

504. Патент № US6207786B1 United States. Ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins: № US09/189,523 : заявл. 10.11.1998 : опубл. 27.03.2001 / Ishida H., Rimdusit S.

505. Патент № US7649060B2 United States. Curable compositions: № US11/291,850 : заявл. 02.12.2005 : опубл. 19.01.2010 / Li W.H., Lehmann S.L., Wong R.S.

506. Патент № US20180186730A1 United States. Curable benzoxazine compositions: № US15/877,063 : заявл. 20.07.2016 : опубл. 05.07.2018 / Le D., Kincaid D., Wang D., Rechichar B.

507. Патент № US7517925B2 United States. Benzoxazines, thermosetting resins comprised thereof, and methods for use thereof: № US10/735,119 : заявл. 11.12.2003 : опубл. 14.04.2009 / Dershem S.M., Liu P., Mizori F.G.

508. Патент № US9416302B2 United States. Polybenzoxazine composition: № US14/419,050 : заявл. 24.09.2013 : опубл. 16.08.2016 / Salnikov D., Gorodisher I., Webb R.J.

509. Патент № CN101516922. Benzoxazine-containing formulations polymerizable/curable at low temperature: заявл. 20.03.2009 : опубл. 26.08.2009 / ATSUSHI SUDO [DE]; TAKESHI ENDO [DE]; ANDREAS TADEN [DE]; RAINER SCHOENFELD [DE]; THOMAS HUVER.

510. Патент № US10023698B2 United States. Curable benzoxazine compositions with improved thermal stability: № US15/515,162 : заявл. 08.12.2015 : опубл. 17.07.2018 / Gorodisher I., Sorenson G.P., McCormick M., Huikko K.M., Webb R.J.

511. Benzoxazine Resin Market – Market Reports World. – URL: <https://www.marketreportsworld.com/benzoxazine-resin-market-23094636> (date accessed: 29.04.2024). – Text : electronic.

512. Up Market Research. Benzoxazine Resin Market Report - Global Forecast To 2028. – URL: <https://upmarketresearch.com/report/benzoxazine-resin-market-global-industry-analysis> (date accessed: 29.04.2024). – Text : electronic.

513. Structure, thermal, and mechanical properties of DDM-hardened epoxy/benzoxazine hybrids: Effects of epoxy resin functionality and ETBN toughening / S. Grishchuk, L. Sorochynska, O. C. Vorster, J. Karger-Kocsis // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 127. – No. 6. – P. 5082-5093.

514. Rimdusit, S. Effects of Mono-And Dianhydrides on Thermal and Mechanical Properties Enhancement of Polybenzoxazine: A Property Comparison / S. Rimdusit, W. Punuch, C. Jubsilp // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 576. – P. 63-67.

515. Systematic examination of thermal, mechanical and dielectrical properties of aromatic polybenzoxazines / I. Hamerton, B. J. Howlin, A. L. Mitchell [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2012. – Vol. 72. – No. 10. – P. 736-744.

516. Thermal Stability of Allyl-Functional Phthalonitriles-Containing Benzoxazine/Bismaleimide Copolymers and Their Improved Mechanical Properties / M. Xu, Y. Lei, D. Ren [et al.] // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – No. 6. – P. 596.

517. Table S1 - Prediction of Selected Physical and Mechanical Properties of a Telechelic Polybenzoxazine by Molecular Simulation - University of Surrey. – URL: <https://openresearch.surrey.ac.uk/esploro/outputs/dataset/Table-S1---Prediction-of-Selected/99783011602346> (date accessed: 06.12.2023). – Text : electronic.

518. Ishida, H. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines / H. Ishida, D. J. Allen // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1996. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1019-1030.

519. Modification of Solventless-Synthesized Benzoxazine Resin by Phthalonitrile Group: An Effective Approach for Enhancing Thermal Stability of Polybenzoxazines / Y. Liu, R. Yin, X. Yu, K. Zhang // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 220. – No. 1. – P. 1800291.

520. Thermal stability of the copolymers of silicon-containing arylacetylene resin and acetylene-functional benzoxazine / J. Zhang, J. Huang, W. Du [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – No. 12. – P. 2276-2283.

521. Significant enhancement of thermal stability in the non-oxidative thermal degradation of bisphenol-A/aniline based polybenzoxazine aerogel / P. Lorjai, S. Wongkasemjit, T. Chaisuwan, A. M. Jamieson // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – No. 4. – P. 708-718.

522. Agag, T. Synthesis and Characterization of Novel Benzoxazine Monomers Containing Allyl Groups and Their High Performance Thermosets / T. Agag, T. Takeichi // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – No. 16. – P. 6010-6017.

523. Remarkable improvement of thermal stability of main-chain benzoxazine oligomer by incorporating *o*-norbornene as terminal functionality / K. Zhang, J. Qiu, S. Li [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134. – No. 41. – P. 45408.

524. Shen, S. B. Development and characterization of high-performance polybenzoxazine composites / S. B. Shen, H. Ishida // *Polymer Composites*. – 1996. – Vol. 17. – No. 5. – P. 710-719.

525. Brunovska, Z. Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines / Z. Brunovska, R. Lyon, H. Ishida // *Thermochimica Acta*. – 2000. – Vols. 357-358. – P. 195-203.

526. Kim, H. J. Dynamic mechanical analysis on highly thermally stable polybenzoxazines with an acetylene functional group / H. J. Kim, Z. Brunovska, H. Ishida // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Vol. 73. – No. 6. – P. 857-862.

527. Espinosa, M. A. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novolac systems / M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – No. 18. – P. 6103-6109.
528. Improvements of Thermal, Mechanical, and Water-Resistance Properties of Polybenzoxazine/Boron Carbide Nanocomposites / N. Ramdani, M. Derradji, J. Wang [et al.] // *JOM*. – 2016. – Vol. 68. – No. 9. – P. 2533-2542.
529. Preparation of porous urushiol-based polybenzoxazine films with chemical resistance by breath figures method / X. Zhang, F. Wei, W. Bai [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2019. – Vol. 76. – No. 12. – P. 6459-6466.
530. Enhanced CO<sub>2</sub> capturing over ultra-microporous carbon with nitrogen-active species prepared using one-step carbonization of polybenzoxazine for a sustainable environment / N. Manmuanpom, U. Thubsuang, S. T. Dubas [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – Vol. 223. – P. 779-786.
531. Ishida, H. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin / H. Ishida, H. Y. Low // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – No. 4. – P. 1099-1106.
532. Liu, X. Study on the volumetric change during ring-opening polymerization of benzoxazines / X. Liu, Y. Gu // *Acta Polymerica Sinica*. – 2000. – No. 5. – P. 612-619.
533. Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Polymer with the Benzoxazine Moiety in the Main Chain / P. Velez-Herrera, K. Doyama, H. Abe, H. Ishida // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – No. 24. – P. 9704-9714.
534. Liu, H.-C. Self-assembled benzoxazine-bridged polysilsesquioxanes exhibiting ultralow-dielectric constants and yellow-light photoluminescent emission / H.-C. Liu, W.-C. Su, Y.-L. Liu // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – No. 20. – P. 7182-7187.
535. SBA-15 filled polybenzoxazine nanocomposites for low-k dielectric applications / M. R. Vengatesan, S. Devaraju, K. Dinakaran, M. Alagar // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – No. 15. – P. 7559-7566.
536. Kumar, R. S. Dielectric and thermal behaviors of POSS reinforced polyurethane based polybenzoxazine nanocomposites / R. S. Kumar, M. Alagar // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – No. 42. – P. 33008-33015.
537. Low-Surface-Free-Energy Materials Based on Polybenzoxazines / C.-F. Wang, Y.-C. Su, S.-W. Kuo [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – No. 14. – P. 2248-2251.
538. Qu, L. Preparation and Surface Properties of Novel Low Surface Free Energy Fluorinated Silane-Functional Polybenzoxazine Films / L. Qu, Z. Xin // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27. – No. 13. – P. 8365-8370.

539. In situ sol–gel synthesis of silica reinforced polybenzoxazine hybrid materials with low surface free energy / M. Selvi, M. R. Vengatesan, S. Devaraju [et al.] // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – No. 17. – P. 8446-8452.

540. Патент № WO2016014536A1 World Intellectual Property Organization. High heat monomers and methods of use thereof: № PCTUS2015041338 : заявл. 21.07.2015 : опубли. 28.01.2016 / Peters E.N., Fisher S.M., Pal J.

541. EN 45545-4:2024 - Railway applications - Fire protection on railway vehicles - Part 4: Fire safety requirements for rolling stock design. – URL: <https://iteh-standards.uc.r.appspot.com/catalog/standards/cen/f345c78c-30aa-419a-bbc6-ea72cd8eb3f5/en-45545-4-2024> (date accessed: 02.01.2025). – Text : electronic.

542. Novel composite materials that meet FST requirements for railway - JEC. – URL: <https://www.jeccomposites.com/news/spotted-by-jec/novel-composite-materials-that-meet-fst-requirements-for-railway/> (date accessed: 01.01.2025). – Text : electronic.

543. Henkel Loctite Benzoxazine Composites: Elevating Aerospace Prepreg Performance. – URL: <https://www.businesswire.com/news/home/20141112006960/en/Henkel-Loctite-Benzoxazine-Composites-Elevating-Aerospace-Prepreg-Performance> (date accessed: 05.01.2025). – Text : electronic.

544. Site, U. K. SHD Composite Materials Inc. launch Benzoxazine Tooling Prepreg at CAMX. – URL: <https://shdcomposites.com/news/2019/09/16/shd-composite-materials-inc-launch-benzoxazine-tooling-prepreg-at-camx> (date accessed: 30.12.2024). – Text : electronic.

545. Benzoxazine tooling prepreg designed for aerospace applications. – URL: <https://www.compositesworld.com/products/benzoxazine-tooling-prepreg-designed-for-aerospace-applications> (date accessed: 30.12.2024). – Text : electronic.

546. Ishida, H. Synthesis of benzoxazine functional silane and adhesion properties of glass-fiber-reinforced polybenzoxazine composites / H. Ishida, H. Y. Low // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69. – No. 13. – P. 2559-2567.

547. Sarkar, S. Lignin-modified phenolic resin: synthesis optimization, adhesive strength, and thermal stability / S. Sarkar, B. Adhikari // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2000. – Vol. 14. – No. 9. – P. 1179-1193.

548. Lochab, B. Blends of benzoxazine monomers / B. Lochab, I. K. Varma, J. Bijwe // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – Vol. 111. – No. 2. – P. 1357-1364.

549. Study on benzoxazine-based film adhesive and its adhesion properties with CFPR composites / H. Li, J. Gu, D. Wang [et al.] // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2017. – Vol. 31. – No. 16. – P. 1796-1806.

550. Monisha. Nanoparticles as curing and adhesive aid for biobased and petrobased polybenzoxazines / Monisha, S. Shukla, B. Lochab // *Green Materials*. – 2017. – Vol. 5. – No. 2. – P. 94-102.
551. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts / P. Xie, Y. Yao, Z. Huang [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – No. 1. – P. 4011.
552. A benzoxazine/substituted borazine composite coating: A new resin for improving the corrosion resistance of the pristine benzoxazine coating applied on aluminum / A. Renaud, L. Bonnaud, L. Dumas [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 109. – P. 460-472.
553. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection / C. Zhou, X. Lu, Z. Xin [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76. – No. 9. – P. 1178-1183.
554. Yildirim, C. Thermally curable benzoxazine-modified vegetable oil as a coating material / C. Yildirim, A. T. Erciyes, Y. Yagci // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2013. – Vol. 10. – No. 4. – P. 559-569.
555. Superhydrophobic Rubber-Modified Polybenzoxazine/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating with Anticorrosion, Anti-Ice, and Superoleophilicity Properties / E. B. Caldon, A. C. C. De Leon, P. G. Thomas [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56. – No. 6. – P. 1485-1497.
556. Cardanol benzoxazine-Sulfur Copolymers for Li-S batteries: Symbiosis of Sustainability and Performance / S. Shukla, A. Ghosh, U. K. Sen [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2016. – Vol. 1. – No. 3. – P. 594-600.
557. Sustainable Sulfur-rich Copolymer/Graphene Composite as Lithium-Sulfur Battery Cathode with Excellent Electrochemical Performance / A. Ghosh, S. Shukla, G. S. Khosla [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – No. 1. – P. 25207.
558. Cardanol benzoxazines – A sustainable linker for elemental sulphur based copolymers via inverse vulcanisation / S. Shukla, A. Ghosh, P. K. Roy [et al.] // *Polymer*. – 2016. – Vol. 99. – P. 349-357.
559. Rational Sulfur Cathode Design for Lithium–Sulfur Batteries: Sulfur-Embedded Benzoxazine Polymers / S. H. Je, T. H. Hwang, S. N. Talapaneni [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1. – No. 3. – P. 566-572.
560. Improved Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>@N-Doped Carbon Nanocomposites Using Polybenzoxazine as Nitrogen and Carbon Sources / P. Wang, G. Zhang, Z. Li [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – No. 40. – P. 26908-26915.

561. Sulfur Copolymer: A New Cathode Structure for Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries / A. Ghosh, S. Shukla, M. Monisha [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – No. 10. – P. 2478-2485.
562. Development of Hydrogen-Rich Benzoxazine Resins with Low Polymerization Temperature for Space Radiation Shielding / D. Iguchi, S. Ohashi, G. J. E. Abarro [et al.] // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – No. 9. – P. 11569-11581.
563. Structurally Designed Synthesis of Mechanically Stable Poly(benzoxazine-co-resol)-Based Porous Carbon Monoliths and Their Application as High-Performance CO<sub>2</sub> Capture Sorbents / G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. – № 29. – С. 11378-11388.
564. Alhwaige, A. A. Carbon Aerogels with Excellent CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites / A. A. Alhwaige, H. Ishida, S. Qutubuddin // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – No. 3. – P. 1286-1295.
565. Wu, J.-Y. Directly synthesized nitrogen-doped microporous carbons from polybenzoxazine resins for carbon dioxide capture / J.-Y. Wu, M. G. Mohamed, S.-W. Kuo // *Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 8. – No. 36. – P. 5481-5489.
566. Konnola, R. Efficient carbon dioxide capture by nitrogen and sulfur dual-doped mesoporous carbon spheres from polybenzoxazines synthesized by a simple strategy / R. Konnola, T. S. Anirudhan // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – No. 1. – P. 103614.
567. Benzoxazine monomers containing triphenylimidazole: Polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines / X. Li, Y. Liu, H. Chen, H. Li // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol. 121. – P. 109347.
568. Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel / T. Chaisuwan, T. Komalwanich, S. Luangsukrerk, S. Wongkasemjit // *Desalination*. – 2010. – Vol. 256. – No. 1. – P. 108-114.
569. Polybenzoxazine: A Powerful Tool for Removal of Mercury Salts from Water / O. S. Taskin, B. Kiskan, A. Aksu [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – No. 35. – P. 10953-10958.
570. Iguchi, D. Application of Benzoxazine-Based Dimers, Oligomers, and Polymers as Chelating Agents / D. Iguchi, M. L. Salum, P. Froimowicz // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 220. – No. 1. – P. 1800366.
571. 3D printing of dual-cure benzoxazine networks / J. J. Weigand, C. I. Miller, A. P. Janisse [et al.] // *Polymer*. – 2020. – Vol. 189. – P. 122193.

572. Rimdusit, S. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins / S. Rimdusit, H. Ishida // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – No. 22. – P. 7941-7949.
573. Benzoxazine Containing Fluorinated Aromatic Ether Nitrile Linkage: Preparation, Curing Kinetics and Dielectric Properties / S. Chen, D. Ren, B. Li [et al.] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – No. 6. – P. 1036.
574. Audus, D. J. Polymer Informatics: Opportunities and Challenges / D. J. Audus, J. J. De Pablo // *ACS Macro Letters*. – 2017. – Vol. 6. – No. 10. – P. 1078-1082.
575. Gartner, T. E. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap / T. E. Gartner, A. Jayaraman // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52. – No. 3. – P. 755-786.
576. Vyazovkin, S. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids / S. Vyazovkin, C. A. Wight // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 1998. – Vol. 17. – No. 3. – P. 407-433.
577. Malkin, A. Ya. Comparison of four methods for monitoring the kinetics of curing of a phenolic resin / A. Ya. Malkin, I. Yu. Gorbunova, M. L. Kerber // *Polymer Engineering & Science*. – 2005. – Vol. 45. – No. 1. – P. 95-102.
578. Sbirrazzuoli, N. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data / N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin // *Thermochimica Acta*. – 2002. – Vol. 388. – No. 1-2. – P. 289-298.
579. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // *Analytical chemistry*. – 1957. – Vol. 29. – No. 11. – P. 1702-1706.
580. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. L. Friedman // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1964. – Vol. 6. – No. 1. – P. 183-195.
581. Vyazovkin, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy / S. Vyazovkin // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Vol. 22. – No. 2. – P. 178-183.
582. Starink, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods / M. J. Starink // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 404. – No. 1. – P. 163-176.
583. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry / M. P. Arinina, V. A. Kostenko, I. Yu. Gorbunova [et al.] // *Polymer Science, Series A*. – 2018. – Vol. 60. – No. 5. – P. 683-690.

584. Siddiqui, A. O. Cure kinetics modeling of cyanate-ester resin system / A. O. Siddiqui, P. Sudher, B. V. S. R. Murthy // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 554. – P. 8-14.
585. Kamal, M. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M. Kamal, S. Sourour // *Polymer Engineering & Science*. – 1973. – Vol. 13. – No. 1. – P. 59-64.
586. Sourour, S. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics / S. Sourour, M. Kamal // *Thermochimica Acta*. – 1976. – Vol. 14. – No. 1-2. – P. 41-59.
587. Kumar, K. S. S. Rheokinetic investigations on the thermal polymerization of benzoxazine monomer / K. S. S. Kumar, C. P. R. Nair, K. N. Ninan // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 441. – No. 2. – P. 150-155.
588. García-Martínez, V. Understanding the curing kinetics and rheological behaviour of a new benzoxazine resin for carbon fibre composites / V. García-Martínez, M. R. Gude, A. Ureña // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – Vol. 129. – P. 103-110.
589. Malkin, A. Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers / A. Y. Malkin, S. G. Kulichikhin. – Heidelberg : Wiley, 2008. – 326 p. – ISBN 978-3-527-61494-3.
590. Rabinowitch, E. Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems / E. Rabinowitch // *Transactions of the Faraday Society*. – 1937. – Vol. 33. – P. 1225-1233.
591. Pascault, J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers / J. Pascault, R. Williams // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1990. – Vol. 28. – No. 1. – P. 85-95.
592. DiBenedetto, A. Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding states / A. DiBenedetto // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1987. – Vol. 25. – No. 9. – P. 1949-1969.
593. Curing kinetics, mechanism and chemorheological behavior of methanol etherified amino/novolac epoxy systems / S. F. Zhao, G. P. Zhang, R. Sun, C. P. Wong // *Express Polymer Letters*. – 2014. – Vol. 8. – No. 2.
594. An improved simplified approach for curing kinetics of epoxy resins by nonisothermal differential scanning calorimetry: / C. Chen, Y. Li, Y. Gu [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 30. – No. 3. – P. 303-311.
595. Сопотов, Р. И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов : дис. ... к.т.н. / Сопотов Ростислав Игоревич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2016. – 190 с.

596. Шустов, М. В. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами : дис. ... к.т.н. / Шустов Михаил Владимирович ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2005. – 174 с.

597. Structure and properties of amine-hardened epoxy/benzoxazine hybrids: Effect of epoxy resin functionality / S. Grishchuk, S. Schmitt, O. C. Vorster, J. Karger-Kocsis // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 124. – No. 4. – P. 2824-2837.

598. Maffe, A. Development of fundamental understanding of the cure kinetics of benzoxazine epoxy blends : PhD Thesis / Maffe Adam ; Georgia Institute of Technology. – Atlanta, USA, 2020. – 92 p.

599. Ke, W. Curing Kinetics of Hybrid Networks Composed of Benzoxazine and Multifunctional Novolac Epoxy / W. Ke, W. Rumin, Z. Jinfang // *International Journal of Polymer Science*. – 2015. – Vol. 2015. – P. e629403.

600. Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition / A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin, M. L. Kerber [et al.] // *Polymer Engineering & Science*. – 1997. – Vol. 37. – No. 8. – P. 1322-1330.

601. González-Romero, V. M. Viscosity rise during free radical crosslinking polymerization with inhibition / V. M. González-Romero, C. W. Macosko // *Journal of Rheology (1978-present)*. – 1985. – Vol. 29. – No. 3. – P. 259-272.

602. Lee, D. A chemorheological model for the cure of unsaturated polyester resin / D. Lee, C. D. Han // *Polymer Engineering & Science*. – 1987. – Vol. 27. – No. 13. – P. 955-963.

603. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes / D. V. Onuchin, K. A. Brigadnov, I. Y. Gorbunova [et al.] // *Polymer Science - Series B*. – 2015. – Vol. 57. – No. 5. – P. 402-407.

604. Etude des stades initiaux du durcissement de la difurfurylidène-acétone par viscosimétrie / S. G. Kulichikhin, A. S. Reutov, M. S. Surova [et al.] // *Plastičeskie massy*. – 1988. – No. 5. – P. 43-44.

605. Crosslinking of fusible polyetherimides during thermal treatment / M. M. Koton, S. Y. Frenkel, Y. N. Panov [et al.] // *Polymer Science USSR*. – 1988. – Vol. 30. – No. 11. – P. 2600-2605.

606. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins : FRPM'07. 11th European Meeting on Fire Retardant Polymer Materials / M. Spontón, L. A. Mercado, J. C. Ronda [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – Vol. 93. – No. 11. – P. 2025-2031.

607. Wang, X. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance / X. Wang, Q. Zhang // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40. – No. 2. – P. 385-395.
608. SPB-100 Phosphazene : Otsuka Chemical Co., Ltd. – URL: <https://www.otsukac.co.jp/en/products/flame-retardant/phosphazene/> (date accessed: 01.10.2021). – Text : electronic.
609. Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка / Ю. В. Биличенко, К. А. Бригаднов, В. В. Киреев [и др.] // *Химическая технология*. – 2019. – № 8. – С. 338-341.
610. Bode, H. Über Phosphornitril-Verbindungen, IV. Mitteil.: Die Struktur und über Amide des Trimeren / H. Bode, K. Bütow, G. Lienau // *Chemische Berichte*. – 1948. – Vol. 81. – No. 6. – P. 547-552.
611. Structure and basicity. Part IV. Aminochlorocyclotriphosphazatrienes / D. Feakins, W. A. Last, S. N. Nabi, R. A. Shaw // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1966. – No. 0. – P. 1831-1834.
612. Nucleophilic substitution reactions of monofunctional nucleophilic reagents with cyclotriphosphazenes containing 2,2-dioxybiphenyl units \*Dedicated to precious supervisor Prof. Dr. Adem Kılıç on his retirement / E. TANRIVERDİ EÇİK, H. İBİŞOĞLU, G. YENİLMEZ ÇİFTÇİ [et al.] // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – No. 1. – P. 87-98.
613. Regiochemical Control in the Substitution Reactions of Cyclotriphosphazene Derivatives with Secondary Amines / S. Beşli, C. Mutlu Balcı, S. Doğan, C. W. Allen // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – No. 19. – P. 12066-12077.
614. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes / I. S. Sirotin, Yu. V. Bilichenko, K. A. Brigadnov [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 86. – No. 12. – P. 1903-1912.
615. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе циклических хлорфосфазенов / И. С. Сиротин, Ю. В. Биличенко, К. А. Бригаднов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С. 1956.
616. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / I. S. Sirotin, I. A. Sarychev, V. V. Vorobyeva [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 6. – P. 1225.
617. Верховская, З. Н. Дифенилолпропан / З. Н. Верховская. – М. : Химия, 1971. – 196 с.
618. Одностадийный синтез негорючих эпоксифосфазеновых олигомеров / В. В. Киреев, Ю. В. Биличенко, Р. С. Борисов, И. С. Сиротин // *Олигомеры-2019: сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов*. Т.2.

XVIII международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Олигомеры 2019). – Нижний Новгород : ИПХФ РАН, 2019. – С. 12-13.

619. Advances in the Synthesis of Oligomer Epoxyphosphazenes with Reduced Inflammability / V. V. Kireev, Yu. V. Bilichenko, I. S. Sirotin, S. N. Filatov // Polymer Science, Series B. – 2022. – Vol. 64. – No. 2. – P. 89-108.

620. Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами / К. А. Бригаднов, Ю. В. Биличенко (Матвеева), В. А. Поляков [и др.] // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58. – № 5. – С. 387-393.

621. Патент № RU2537403C1. Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами: № RU2013130205/04А : заявл. 03.07.2013 : опубл. 10.01.2015 / Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В.

622. Phosphazene-Containing Epoxy Resins Based on Bisphenol F with Enhanced Heat Resistance and Mechanical Properties: Synthesis and Properties / I. V. Tarasov, A. V. Oboishchikova, R. S. Borisov [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 21. – P. 4547.

623. Ву, С. Ш. Метакриловые производные олигофосфазенов и их использование для модификации полимерных композиционных : дис. ... к.т.н. / Ву Суан Шон ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2022.

624. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры / И. С. Сиротин, Ю. В. Биличенко, К. А. Бригаднов, В. В. Киреев // Тезисы докладов 8-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых. – 2012. – С. 46.

625. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана / И. С. Сиротин, С. Ш. Ву, Е. А. Горбунова [и др.] // Все Материалы. Энциклопедический Справочник. – 2022. – № 2. – С. 30-37.

626. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / V. V. Kireev, Y. V. Bilichenko, R. S. Borisov [et al.] // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 12. – P. 1914.

627. Ву, С. Ш. Синтез и свойства содержащего спироциклические фрагменты эпоксифосфазена / С. Ш. Ву, И. С. Сиротин // сборник статей по материалам LVI-LVII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования». – Москва : Интернаука, 2022. – С. 50-59.

628. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers / I. S. Sirotin, Yu. V. Bilichenko, K. A. Brigadnov [et al.] // Polymer Science Series B. – 2014. – Vol. 56. – No. 4. – P. 471-476.

629. Epoxy oligomers modified with epoxyphosphazenes / K. A. Brigadnov, Y. V. Bilichenko, V. A. Polyakov [et al.] // *Polymer Science - Series B.* – 2016. – Vol. 58. – No. 5. – P. 549-555.
630. Rheological and rheokinetic properties of phosphazene-containing epoxy oligomers / I. D. Simonov-Emel'yanov, N. V. Apeksimov, L. M. Kochergina [et al.] // *Polymer Science Series B.* – 2016. – Vol. 58. – No. 2. – P. 168-172.
631. Ishida, H. *Macromolecules* / H. Ishida, C. M. Krus // *Synthesis and Characterization of Structurally Uniform Model Oligomers of Polybenzoxazine.* – 1998. – Т. 31. – № 8. – С. 2409-2418.
632. Патент № US5543516A United States. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: № US08245478 : заявл. 18.05.1994 : опубл. 06.08.1996 / Ishida H.
633. Ning, X. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers / X. Ning, H. Ishida // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 1994. – Vol. 32. – No. 6. – P. 1121-1129.
634. Патент № US7041772B2 United States. Method for producing benzoxazine resin: № US20040138345A1 : заявл. 12.03.2002 : опубл. 09.05.2006 / Aizawa T., Hirai Y., Numata S.
635. Патент № US9120763B2 United States. Method for producing benzoxazine compounds: № US20140148597A1 : заявл. 24.07.2012 : опубл. 01.09.2015 / Wang D., Kincaid D.S.
636. Structural Study of Bisphenol-A Benzoxazine by Tandem Mass Analysis / Y. J. Ko, T. K. Giang, H. Yoo, J. H. Kim // *Advanced Materials Research.* – 2012. – Vols. 560-561. – P. 62-65.
637. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets / L. Puchot, P. Verge, T. Fouquet [et al.] // *Green Chemistry.* – 2016. – Vol. 18. – No. 11. – P. 3346-3353.
638. Preparation and characterization of novel polybenzoxazine hybrid materials / W.-M. Chiu, Y.-X. Wang, P.-A. Tsai, J.-H. Wu // *High Performance Polymers.* – 2016. – Vol. 28. – No. 8. – P. 971-983.
639. Mohamed, M. G. Polybenzoxazine/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites / M. G. Mohamed, S.-W. Kuo // *Polymers.* – 2016. – Vol. 8. – No. 6. – P. 225.
640. Особенности отверждения дианового эпоксидного олигомера, модифицированного эпоксифосфазеном / Д. В. Онучин, И. С. Сиротин, Г. А. Павлова [и др.] // *Высокомолекулярные Соединения. Серия Б.* – 2018. – Т. 60. – № 2. – С. 134-139.
641. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксифосфазенами / Д. В. Онучин, К. А. Бригаднов, И. Ю. Горбунова [и др.] // *Высокомолекулярные Соединения. Серия Б.* – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 322.

642. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers / I. S. Sirotin, Yu. V. Bilichenko, A. N. Solodukhin [et al.] // Polymer Science Series B. – 2013. – Vol. 55. – No. 5. – P. 241-251.

643. Lee, D. The effect of the chemical structure of low-profile additives on the curing behavior and chemorheology of unsaturated polyester resin / D. Lee, C. Dae Han // Polymer Engineering & Science. – 1987. – Vol. 27. – No. 13. – P. 964-975.

644. Реокинетика структурирования эпоксикремнеорганического олигомера отвердителями различной функциональности / С. Г. Куличихин, Ю. П. Чернов, В. А. Кожина [и др.] // Высокомолек. соед. С. А. – 1986. – Т. 28. – № 10. – С. 2115-2122.

645. Cure rheokinetics and change in properties of a phenol-urethane composition: Comparison of results obtained by different methods / I. Y. Gorbunova, M. Kerber, I. Balashov [et al.] // Polymer science. Series A, Chemistry, physics. – 2001. – Vol. 43. – No. 8. – P. 826-833.

646. Шамбилова, Г. К. Реологические закономерности процессов полимеризации в условиях фазовых переходов : дис. ... д.х.н. / Шамбилова Г.К. ; Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова. – Караганда, 2010. – 205 с.

647. Жаворонок, Е. С. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения / Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых, Е. Ф. Колесникова // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С. 16-20.

648. Malkin, A. Ya. Rheokinetics / A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin. – Heidelberg : Neutrig and Wepf, 1996. – 326 с.

649. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – Москва : Химия, 1985. – 240 с.

650. Malkin, A. Y. Rheokinetics of curing / A. Y. Malkin, S. G. Kulichikhin // Polymer Compositions Stabilizers/Curing : Advances in Polymer Science. – Springer Berlin Heidelberg, 1991. – Vol. 101. – P. 217-257.

651. Тараненко, Е. В. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров / Е. В. Тараненко, Л. Б. Кандырин // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3. – № 1. – С. 79-85.

652. Иржак, В. И. Архитектура полимеров / В. И. Иржак. – Москва : Наука, 2012. – 368 с.

653. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М. Л. Кербер, А. М. Буканов, С. И. Вольфсон, [и др.]. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. – 320 с. – ISBN 978-5-91703-032-6.

654. A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry / N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 204. – No. 15. – P. 1815-1821.
655. Integral, differential and advanced isoconversional methods: complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves / N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, N. Guigo // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2009. – Vol. 96. – No. 2. – P. 219-226.
656. Study of the laws governing the structure formation of epoxy oligomer cured with diaminodiphenylsulphone / S. Zyukin, M. Kerber, V. Strizhevskaya [et al.] // *International Polymer Science and Technology*. – 2014. – Vol. 41. – No. 4. – P. 47.
657. Джавадян, Э. А. О роли физической сетки при формировании сетчатых полимеров / Э. А. Джавадян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1999. – Т. 41. – № 4. – С. 624-632.
658. Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования / С. Г. Куличихин, И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер, Е. В. Самардуков // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1995. – Т. 37. – № 3. – С. 533-536.
659. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure / N. V. Bornosuz, I. Y. Gorbunova, V. V. Petrakova [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 297.
660. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders / N. V. Bornosuz, I. Y. Gorbunova, V. V. Kireev [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – No. 24. – P. 5685.
661. Cyclo-oligomerization of hydroxyl-containing mono-functional benzoxazines: A mechanism for oligomer formation / H. Zhen, H. Yang, M. Wang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – No. 13. – P. 2325-2331.
662. Beamson, G. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. High Resolution XPS of Organic Polymers / G. Beamson, D. Briggs. – New York : Wiley, 1992. – 306 p. – ISBN 978-0-471-93592-6.
663. Liu, J. Anomalous Isomeric Effect on the Properties of Bisphenol F-based Benzoxazines: Toward the Molecular Design for Higher Performance / J. Liu, H. Ishida // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – No. 16. – P. 5682-5690.
664. Landel, R. F. Mechanical Properties of Polymers and Composites / R. F. Landel, L. E. Nielsen. – New York : CRC Press, 1993. – 573 p. – ISBN 978-1-4822-7743-2.
665. The polymerization behavior and thermal properties of benzoxazine based on o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl methane / Y. Liu, C. Liao, Z. Hao [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2014. – Vol. 75. – P. 9-15.

666. Ishida, H. Synergism observed in polybenzoxazine and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis / H. Ishida, Y.-H. Lee // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – No. 16. – P. 6971-6979.

667. Патент № CN101687966B China. Thermosetting resin having benzoxazine structure and method for producing the same: № CN2008800243241A : заявл. 10.07.2008 : опубли. 31.10.2012 / 江口勇司, 土山和夫.

668. Leroux, F. Atropisomerism, Biphenyls, and Fluorine: A Comparison of Rotational Barriers and Twist Angles / F. Leroux // *ChemBioChem*. – 2004. – Vol. 5. – No. 5. – P. 644-649.

669. Lázár, L. Recent Developments in the Ring-Chain Tautomerism of 1,3-Heterocycles / L. Lázár, F. Fülöp // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 2003. – No. 16. – P. 3025-3042.

670. Study of the characterization and curing of benzoxazines using  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance / V. M. Russell, J. L. Koenig, H. Y. Low, H. Ishida // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 70. – No. 7. – P. 1413-1425.

671. Tramontini, M. Mannich bases in polymer chemistry / M. Tramontini, L. Angiolini, N. Ghedini // *Polymer*. – 1988. – Vol. 29. – No. 5. – P. 771-788.

672. Krevelen, D. W. van. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions / D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. – Elsevier, 2009. – 1031 p. – ISBN 978-0-08-091510-4.

673. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing / N. V. Bornosuz, R. F. Korotkov, A. A. Kolenchenko [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 18. – P. 3111.

674. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines / N. V. Bornosuz, I. Yu. Gorbunova, V. V. Kireev [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 263.

675. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. L. Friedman // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 2007. – Vol. 6. – No. 1. – P. 183-195.

676. Stutz, H. Kinetics of thermoset cure and polymerization in the glass transition region / H. Stutz, J. Mertes, K. Neubecker // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1993. – Vol. 31. – No. 7. – P. 1879-1886.

677. Salla, J. M. Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures / J. M. Salla, X. Ramis // *Polymer Engineering & Science*. – 1996. – Vol. 36. – No. 6. – P. 835-851.

678. Carbonization of polymeric nonwoven materials / N. A. Tikhonov, I. V. Arkhangelsky, S. S. Belyaev, A. T. Matveev // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 486. – No. 1-2. – P. 66-70.

679. Патент № RU2756360C1. Антипирен-катализатор для получения полимерных материалов на основе полибензоксазинов, композиции с его использованием: № RU2020142538A : заявл. 23.12.2020 : опубл. 29.09.2021 / Сиротин И.С., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Борносуз Н.В., Коленченко А.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В.

680. Huang, M. T. Dynamic Mechanical Analysis of Reactive Diluent Modified Benzoxazine-based Phenolic Resin / M. T. Huang, H. Ishida. – 1999. – Т. 7. – С. 233-247.

681. Processability improvement of a 4-vinylguaiacol derived benzoxazine using reactive diluents / Y. Lou, Z. Zhao, Z. Chen [et al.] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 160. – P. 316-324.

682. Jubsilp, C. Effect of novel benzoxazine reactive diluent on processability and thermomechanical characteristics of bi-functional polybenzoxazine / C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Rimdusit // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 104. – No. 5. – P. 2928-2938.

683. Bisphenol-A benzoxazine and cycloaliphatic epoxy copolymer for composite processing by resin infusion / E. Barjasteh, S. Gouni, C. Sutanto, P. Narongdej // *Journal of Composite Materials*. – 2019. – Vol. 53. – No. 13. – P. 1777-1790.

684. Kinetics of benzoxazine and epoxy oligomer copolymerization / V. V. Shutov, N. V. Bornosuz, R. F. Korotkov [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2022. – Vol. 714. – P. 179254.

685. Isoconversional kinetic analysis of bisphenol A benzoxazine cure / V. V. Shutov, E. A. Gorbunova, I. Yu. Gorbunova, I. S. Sirotin // *Thermochimica Acta*. – 2025. – Vol. 748. – P. 179984.

686. Benzoxazine Copolymers with Mono- and Difunctional Epoxy Active Diluents with Enhanced Tackiness and Reduced Viscosity / N. V. Bornosuz, R. F. Korotkov, V. V. Shutov [et al.] // *Journal of Composites Science*. – 2021. – Vol. 5. – No. 9. – P. 250.

687. The Processing Properties of a Phosphazene-containing Epoxy Oligomer / V. V. Kireev, I. D. Simonov-Emel'yanov, Yu. V. Bilichenko [et al.] // *International Polymer Science and Technology*. – 2017. – Vol. 44. – No. 4. – P. 25-28.

688. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / D. V. Onuchin, I. S. Sirotin, I. A. Sarychev [et al.] // *Polymer Science - Series B*. – 2019. – Vol. 61. – No. 3. – P. 286-293.

689. Physicomechanical Properties of Epoxy Composites Based on Low-Viscosity Phosphazene-Containing Epoxy-Resorcinol Resins / I. S. Sirotin, I. A. Sarychev, I. V. Terekhov [et al.] // Polymer Science, Series B. – 2020. – Vol. 62. – No. 4. – P. 362-367.

690. Features of Curing of a Diane Epoxy Oligomer Modified with Epoxyphosphazene / D. V. Onuchin, I. S. Sirotin, G. A. Pavlova [et al.] // Polymer Science, Series B. – 2018. – Vol. 60. – No. 2. – P. 182-187.

691. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян. – Наука, 1979.

692. Органические растворители: Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, А. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Изд-во Иностранной Литературы, 1958. – 519 с.

693. Горбаткина, Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно / Ю. А. Горбаткина. – Москва : Химия, 1987. – 190 с.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает благодарность за неоценимую помощь, дискуссию, выполнение отдельных экспериментов и исследований д.т.н, профессору И.Ю. Горбуновой, д.х.н, доценту Ю.В. Биличенко, к.т.н. Л.В. Чурсовой, к.х.н. Д.В. Онучину, к.х.н. Т.А. Гребеневой, к.х.н. К.А. Бригаднову, к.х.н. Н.В. Борносуз, к.х.н. В.В. Петраковой, к.х.н. Р.С. Борисову, к.ф-м.н. И.Б. Сокольской, к.х.н. В.А. Полякову, к.х.н. И.В. Тарасову, Е.А. Горбуновой, А.А. Кузмич, И.А. Сарычеву, В.В. Шутову, Н.С. Лось.



**Акционерное общество  
«Препрег - Современные  
Композиционные Материалы»  
(АО «Препрег-СКМ»)**

Волгоградский просп., д. 42, корп. 5,  
г. Москва, 109316  
Телефон: (495) 198-01-23  
E-mail: official-mail.prepreg-acm@umatex.ru  
ОКПО 61664530, ОГРН 1097746268234  
ИНН 7729632610, КПП 772301001

21.05.2025 № 742-1.16/516-И

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

О направлении справки о внедрении

РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Диссертационный совет РХТУ.2.6.05  
Председателю д.х.н., проф.  
С.Н. Филатову

125047, Москва г, Миусская пл, дом 9

Уважаемый Сергей Николаевич!

Настоящим подтверждаю, что результаты исследования Сиротина И.С., изложенные в диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» обладают актуальностью, представляют значительный практический интерес.

Изученные в работе взаимосвязь «структура-свойство» бензоксазиновых и разработанных эпоксифосфазеновых олигомеров и особенности их формообразования способствует прогнозированию свойств создаваемых химических соединений непосредственно по их структуре, максимально сокращая экспериментальные исследования, финансовые, временные и трудовые затраты и дает возможность определять конкретные направления и пути их модификации.

Установленные закономерности полимеризации бензоксазиновых композиций, а также полимерных систем, содержащих антипирены на основе эпоксифосфазенов используются нашими исследователями при разработке эффективных связующих последнего поколения и позволяют получать самозатухающие или ограниченно горючие ПКМ при сохранении их повышенных физико-механических свойств. Например, результаты указанных исследований в части композиций «дибензоксазин – эпоксид – арилоксифосфазен

(ариламинофосфазен)» в качестве основы терморезистивных связующих были использованы при разработке коммерческих негорючих трансферного и препрегового связующего, в том числе в рамках проектов ФЦПИР (соглашение № 05.604.21.0231, уникальный идентификатор RFMEFI60419X0231, 2019-2020 гг.) и КНТП «Разработка состава и технологии синтеза однокомпонентного негорючего связующего на основе мономеров и/или олигомеров бензоксазинового ряда» (2023-2025 гг.) и др.

Применение в АО «Препрег-СКМ» результатов диссертационного исследования показало эффективность и целесообразность их использования в научно-исследовательской деятельности и способствовало созданию перспективного бензоксазинового связующего с повышенной огнестойкостью и улучшенными эксплуатационными характеристиками, на которое в настоящее время оформляется заявка на изобретение для подачи в Роспатент, одним из авторов которого является диссертант.

АО «Препрег-СКМ» видит перспективу использования в исследовательской работе по созданию полимерных композиций, указанных в диссертации результатов, так как они позволяют повысить эффективность теоретических прогнозов и максимально сократить практические исследования и лабораторные эксперименты и, следовательно, сократить время и затраты при проведении научно-исследовательских работ.

Директор департамента  
исследований и разработок



Л.В. Чурсова

Акмеева Светлана Юрьевна  
(495) 198-01-23, доб. 4287