

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич
Профессор Кафедры химической технологии пластических масс
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент Российской академии наук
Бермешев Максим Владимирович
Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Доктор химических наук, профессор
Кирилин Алексей Дмитриевич
Профессор Кафедры химии и технологии переработки пластмасс и
полимерных композитов Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА -
Российский технологический университет»

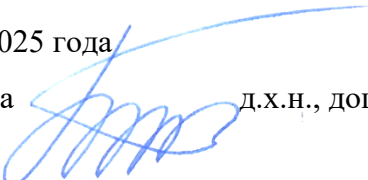
Доктор технических наук, профессор
Дебердеев Рустам Якубович
Профессор кафедры технологии переработки полимеров и
композиционных материалов Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «27» ноября 2025 года в 15:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9), в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайте <https://diss.muctr.ru/> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и на официальном сайте ВАК.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года

Ученый секретарь диссертационного совета  д.х.н., доцент Ю.В. Биличенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 эпоксифосфазены (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 гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ);

- Разработка технологичного и приемлемого для дальнейшего масштабирования метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров;
- Нахождение оптимальных условий синтеза бензоксазиновых мономеров и фосфазен-содержащих 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 $\rightarrow$ функциональные арилоксициклофосфазены $\rightarrow$ олигоэпоксифосфазены и олигобензоксазины $\rightarrow$ 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 фосфазенсодержащих 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 неописанные (в,г) ключевые стадии отверждения моно- и дибензоксазинов: а) формирование полифенокси-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}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.

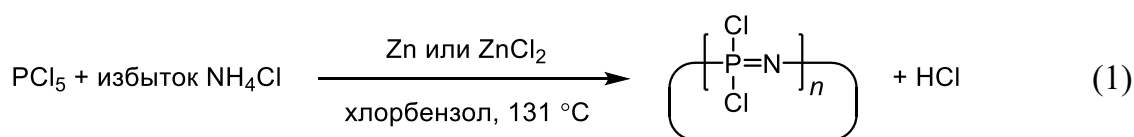
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении**, с учетом последних достижений химии олигомерных и полимерных фосфазенов, эпоксидных и бензоксазиновых олигомеров, изложена актуальность и перспективность выбранного направления исследований. В **первой главе** проанализировано современное состояние области химии фосфазенов и бензоксазинов, полимеров на их основе. **Глава 2** посвящена синтезу хлор- и органофосфазеновых прекурсоров функционализированных фосфазенов. В **главе 3** обобщены закономерности синтеза эпоксидных фосфазеновых олигомеров. В **главе 4** рассмотрен синтез бензоксазиновых мономеров различных типов. **Глава 5** содержит результаты исследования закономерностей образования и свойств полимеров на основе функционализированных олигомерных фосфазенов и бензоксазинов. Экспериментальная часть приведена в **главе 6**. В приложении приведена справка о внедрении результатов исследований в части разработки связующих.

Глава 2. Синтез прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых циклофосфазенов

Синтез хлорциклофосфазенов и их арилокси- и ариламинофосфазеновых производных

Циклические хлорфосфазеновые (ХФ) прекурсоры с количественным выходом получали аммонолизом пятихлористого фосфора избытком хлористого аммония, проводимого в кипящем хлорбензоле в присутствии различных количеств катализатора Zn или $ZnCl_2$ по схеме (1).



Контроль процесса осуществляли комбинацией ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). При помощи последней впервые инструментально зафиксирован формирующийся *in situ* промежуточный форфоранимин $Cl_3P=NH$, существование которого ранее было только постулировано.

В присутствии 2,5-3,0 % (мол.) $ZnCl_2$ реакция завершается за 1-2 часа. Чистый Zn, по-видимому, не влияет на процесс, его ускорение происходит за счет хлорида

цинка, образующегося из металла и HCl . На формирование ZnCl_2 требуется время, поэтому в присутствии Zn реакция аммонолиза протекает медленнее (рисунок 1а). Однако ZnCl_2 является технически менее удобным вследствие высокой гигроскопичности, непредсказуемо влияющей на выход и скорость реакции.

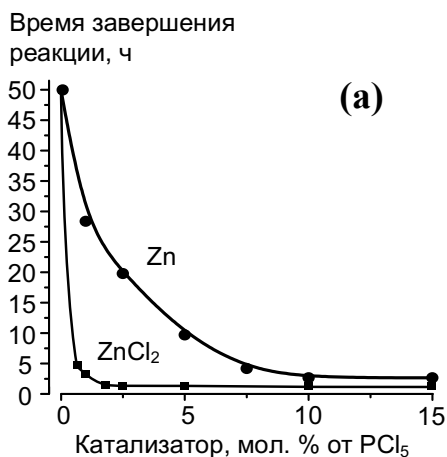
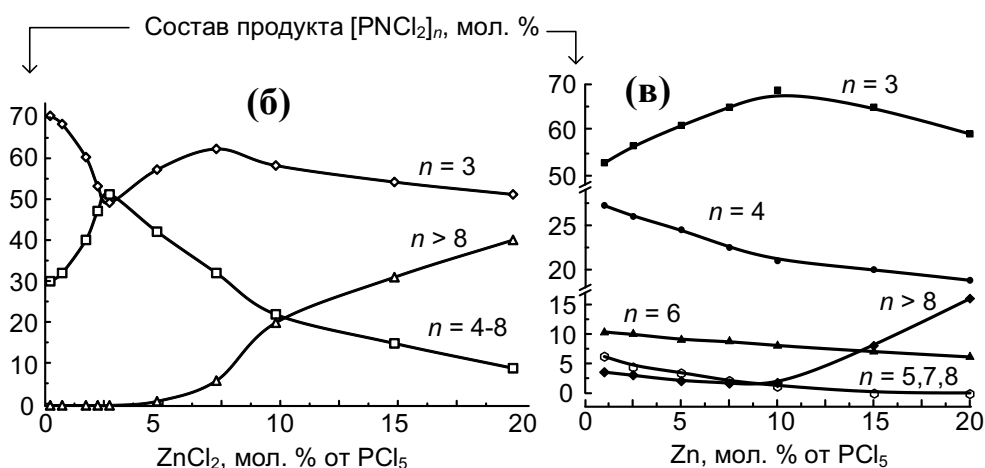
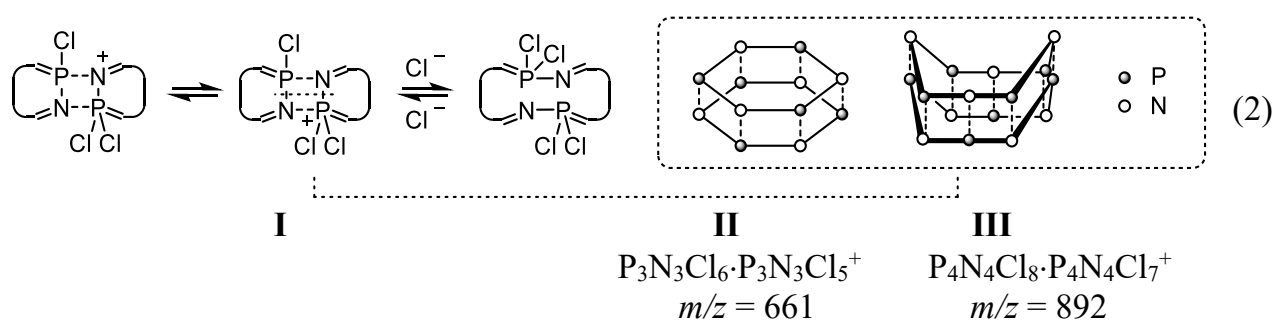


Рисунок 1 – Зависимость времени завершения реакции (а) частичного аммонолиза PCl_5 и состава получаемой смеси хлорциклофосфазенов от количества ZnCl_2 (б) и Zn (в)



Кислота Льюиса ZnCl_2 , по-видимому, играет двойную роль. Во-первых, ускоряет реакцию за счет облегчения ионизации связи $\text{P}-\text{Cl}$ и отщепления Cl^- . Во-вторых, ZnCl_2 экранирует (за счет комплексообразования) концевые $=\text{NH}$ -группы фосфоранимина и интермедиатов-предшественников циклизации. Следствием этого является изменение состава продукта при варьировании содержания цинковых катализаторов, что позволяет в некоторых пределах регулировать содержание циклов среднего (тетрамер, гексамер) и высшего (свыше гептамера) размера (рисунок 1 б,в). Так, в присутствии 3% ZnCl_2 достигается наибольший выход циклического тетрамера $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$. При среднем количестве катализатора (5-10%) в качестве продуктов преобладают три циклических гомолога $[\text{PNCI}_2]_n$ с $n = 3, 4$ и 6 . В присутствии более 10% катализатора возрастает выход высших ХФ с числом $\text{P}=\text{N}$ -звеньев от 8 до 12-20.

После исчерпания линейных соединений с увеличением времени процесса постепенно возрастает содержание гексамера ($P_6N_6Cl_{12}$) и октамера ($P_8N_8Cl_{16}$), предположительно за счет реакций удвоения тримера и тетрамера. На основе масс-спектров хроматографически выделяемых из реакционной смеси фракций циклических тримера и тетрамера и с учетом известных реакций димеризации фосфазосоединений предположена схема (2) образования цикла удвоенного размера, в которой промежуточное состояние I представляет сэндвичевые комплексы II и III, образованные комплементарно расположенными циклическими катионами азофосфония и неионизированными циклами одинаковых размеров.



Состав смесей конечных продуктов дополнительно верифицировали методом MALDI-TOF с предварительной дериватизацией, в результате которой идентифицированы гомологи вплоть до $n = 12-20$.

Для указанной дериватизации и для последующих превращений в настоящей синтезировали смеси феноксифосфазеновых циклических гомологов и феноксихлорциклотрифосфазены (ФХФ) различной степени замещения, полученные взаимодействием ГХФ с фенолятом натрия в среде диоксана или акцепторным способом по схеме (3):



Продукт полного замещения – гексафеноксикллотрифосфазен (ГФФ) применяли как антипирен, а частичного – для понижения функциональности ГХФ. Для понижения функциональности также вводили спироциклы реакцией с 2,2'-дигидроксибифенилом. Для последующего получения эпоксидов синтезированы эвгенольные производные $P_4N_4Cl_8$ и смеси $[PNCl_2]_{3-8}$.

Для использования в составе композиций получены ариламинофосфазены на основе анилина и изомеров *o*-, *n*-, и *m*-толуидина со степенью замещения 6 (PN-ot, PN-mt, PN-pt соответственно), а также тетразамещенное геминальное производное

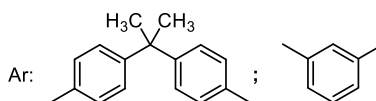
ГХФ и *m*-толуидина PN-mt(4). Синтез толуидиновых производных возможен в присутствии акцептора HCl триэтиламина при 100°C или в среде самого толуидина при 180°C. В отличие от фенолиза, замещение хлора в ГХФ на *m*-толуидин в присутствии основания протекает геминально.

Синтез гидроксиарилоксифосфазеновых (ГАрФ) прекурсоров эпоксидных и бензоксазиновых фосфазенов

Для синтеза гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ) использовали бисфенол А (БФА) и резорцин с целью последующего получения на их основе фосфазенсодержащих аналогов известных промышленных марок эпоксидов и бензоксазинов. Синтез ГАрФ осуществляли в основном по бесфенолятной схеме (4) в присутствии акцепторов HCl как в расплаве, так и в среде растворителей:

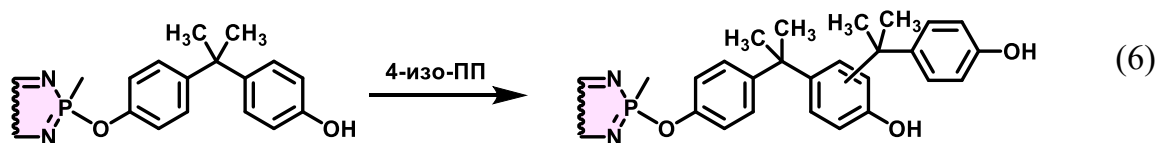
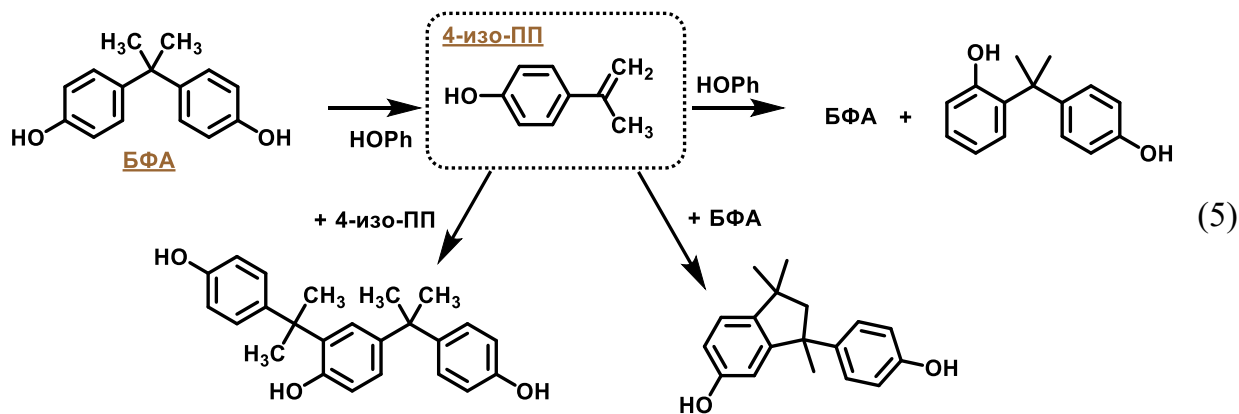


где $n = 3$ или $3 - 8$;
 $x = 0 - 2$;



В отсутствие акцептора эта реакция не протекает при нагревании исходных веществ даже в расплаве избытка БФА при 200°C. При введении в расплав смеси гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и БФА (мольное соотношение 1:24) карбоната калия при 120°C реакция замещения завершается всего за 30-60 мин, но осложнена интенсивным разложением БФА. С учетом известной реакции термодеструкции бисфенола А на фенол и 4-изопропенилфенол, идентифицированы и обобщены на схеме (5) побочные процессы и продукты расплавного синтеза ГАрФ, которые затрагивают в том числе и формирующийся арилоксифосфазен (схема (6)). Данные процессы проявляются, хотя и в меньшей степени, при температурах 130-150°C при проведении реакции в хлорбензоле или диглиме.

В реакции ХФ и БФА в качестве акцептора HCl в сравнении с K₂CO₃ более эффективен пиридин. Ключевую роль играет полярность среды: скорость замещения возрастает в ряду хлорбензол < диоксан < ТГФ < ацетон < ацетонитрил. Реакция протекает полностью только в кипящем хлорбензоле или диглиме при 150°C в присутствии пиридина за 10-12 ч или в кипящем ацетонитриле в присутствии K₂CO₃ за 12 ч. Последний вариант является наиболее предпочтительным, поскольку при сравнительно невысокой температуре 82°C деструкции БФА не происходит.



ГАрФ с большим содержанием фосфора синтезированы взаимодействием ГХФ с резорцином в пиридине как акцепторе HCl и растворителе. Осуществление реакции в среде сухого пиридина по данным ЯМР ^{31}P -спектров приводит к образованию преимущественно целевого продукта $\text{P}_3\text{N}_3(\text{m-OC}_6\text{H}_4\text{OH})_6$ с полностью замещенными атомами хлора в цикле только при мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:18 (синглетный сигнал $\delta_{\text{P}}=9,8$ м.д., $m/z = 790$). Продукт при этом содержит около 5 масс. % димеров с $m/z > 1300$, молекулы которых построены из связанных диоксифениленовыми мостиками двух полностью или частично замещенных на м-гидроксифениленокси-группы фосфазеновых циклов.

В реакции с БФА или резорцином, также как и в реакциях с эвгенолом, ГХФ может быть заменен на продукт его частичного замещения фенолом или на смесь хлорциклофосфазенов $[\text{NPCl}_2]_n$. При прочих равных условиях замещение хлора в $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$ происходит быстрее, чем в случае ГХФ. На основе ГАрФ без изменения структуры фосфазенового цикла были синтезированы различные олигомеры и полимеры, в том числе эпоксидные и бензоксазиновые.

Глава 3. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

В работе использовали два подхода к синтезу фосфазенсодержащих олигомеров. Первый подход является двухстадийным и основан на реакции эпоксидирования ненасыщенных связей эвгенольных производных или взаимодействии гидроксикарбонилциклофосфазенов с эпихлоргидридом.

Одной из приоритетных целей настоящей диссертации явилась разработка второго, альтернативного подхода – более совершенного и регулируемого метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) пригодного для реализации в рамках существующих технологий. Таковым является предложенный нами одnoreакторный метод синтеза ФЭО непосредственным взаимодействием хлорциклофосфазенов с дифенолами в среде избытка эпихлоргидрина как реагента и растворителя в присутствии КОН (раздел 3.3).

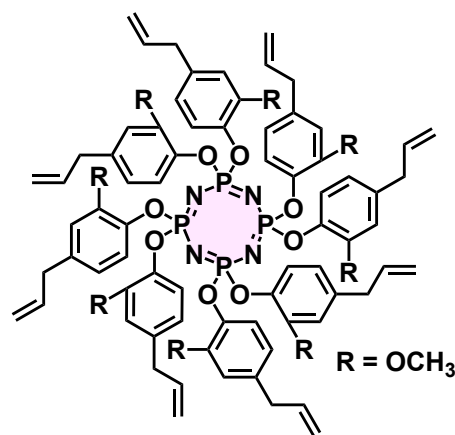
3.1 Двухстадийный синтез эпоксифосфазенов эпоксидированием эвгенольных циклофосфазеновых производных (ЭФ-Э)

При синтезе модельного тетрамерного октаэпоксида IV в неполярных органических растворителях обработкой *м*-хлорнадбензойной кислотой (*м*-ХНБК) исходного октакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазена

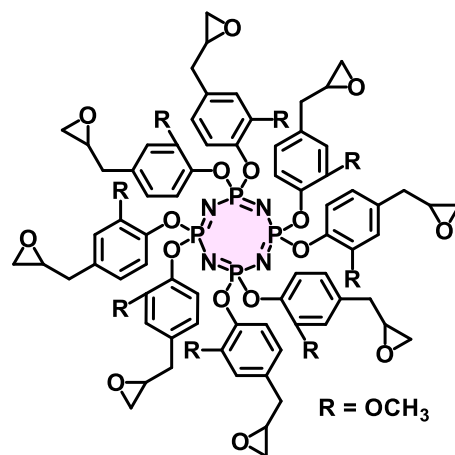
IV

($T_{пл}$ 84°C) 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

IV : *м*-ХНБК 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, а пик с m/z 1768 – продукту присоединения *м*-



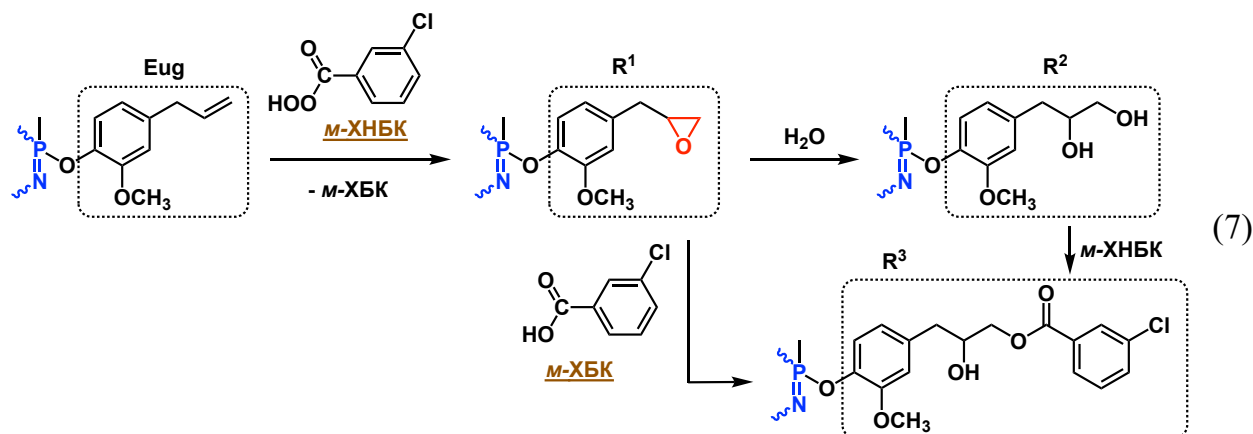
IV



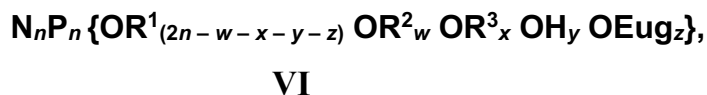
V

ХНБК к молекуле V. При соотношении V : *m*-ХНБК 1:16 эпоксидирование протекает полностью, однако возрастает и количество указанных и аналогичных им побочных продуктов, образующихся по схеме (7).

Показана возможность синтеза эпокси-производных ЭФ-Э на основе смеси хлорциклофосфазенов $[\text{PNCI}_2]_{3-8}$: на масс-спектрах зафиксированы пики всех эвгенольных и эпоксидных гомологов.



Возможные Р-ОН-группы в исходных эвгенольных производных не препятствуют эпоксидированию. С учетом возможных побочных процессов, эпоксифосфазены на основе эвгенольных производных смеси ХФ соответствуют формуле VI и содержат 16,5% эпоксидных групп



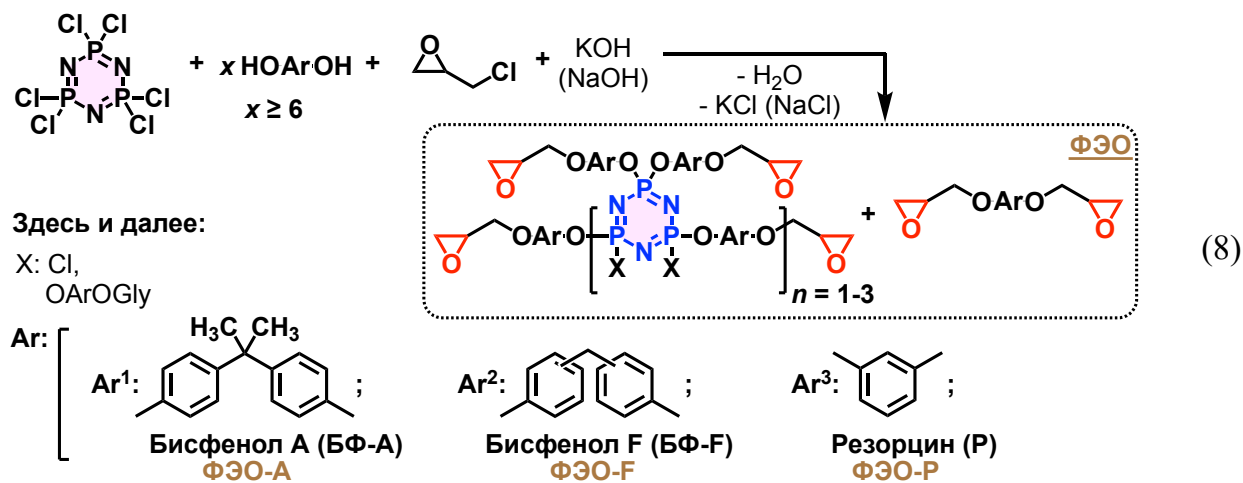
где R^1 , R^2 и R^3 обведены пунктиром на схеме (7).

3.2 Двухстадийный синтез эпоксифосфазенов на основе ГАрФ

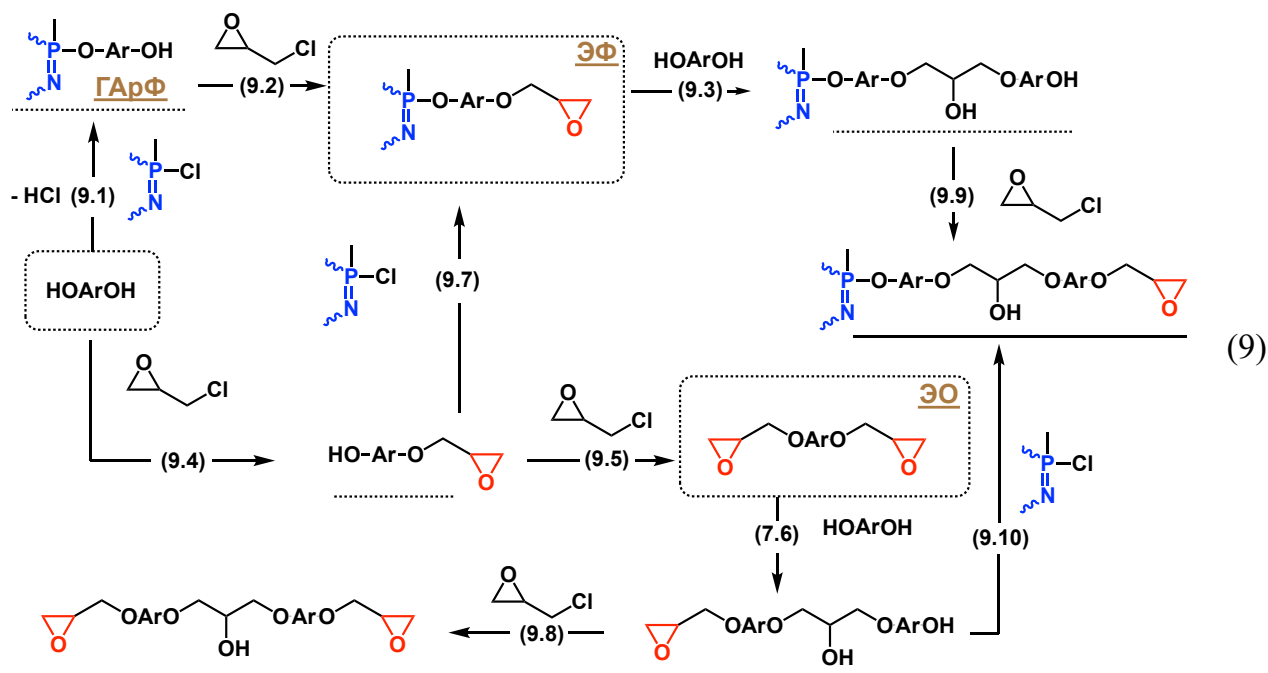
Для синтеза эпоксифосфазенов на основе предварительно полученных ГАрФ успешно применен промышленный процесс взаимодействия полифенолов с эпихлоргидрином в присутствии водной или сухой щелочи NaOH или KOH, причем в последнем случае удалось достичь количественных выходов эпоксидных олигомеров с молекулярной массой от 1800 до 3700 и содержанием эпоксидных групп 19 – 21%. Главным преимуществом рассмотренных двухстадийных методов синтеза фосфазенсодержащих эпоксидов является уменьшение их многокомпонентности и практически полное отсутствие в них атомов хлора, а также широкие возможности регулирования функциональности.

3.3 Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

Схема (8) иллюстрирует одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) из ГХФ, дифенола, щелочи и эпихлоргидрина (ЭХГ), выполняющего функцию и реагента, и растворителя.



На схеме (9) представлены возможные реакции, протекающие в указанной четырехкомпонентной системе. В связи с одновременным образованием по реакции (9.1) гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ), эпексидированием ГАрФ (реакция 9.2) и избыточным исходным бисфенолом А (реакции 9.4 и 9.5), ФЭО состоит из двух фракций – эпоксифосфазеновой (ЭФ) и органической (ЭО), то есть ФЭО = ЭФ + ЭО. В таблице 1 приведены выход, состав, молекулярно-массовые характеристики и вязкости образующихся при различных мольных соотношениях смеси исходных веществ ФЭО.



Образование преимущественно соединений VII-IX подтверждают ^{31}P ЯМР спектры (рисунок 2, на примере резорцинового ФЭО-Р), содержащими характерные системы сигналов, состоящие из двойных дублета $\delta_{\text{P}} = 19.5$ м.д. (dd) и триплета в области $\delta_{\text{P}} = 4.5$ м.д. (tt) для

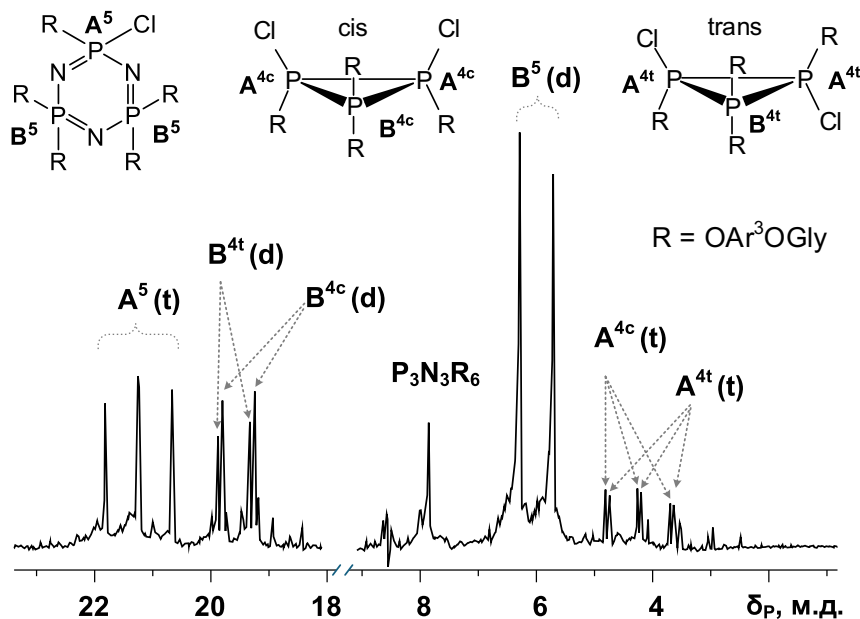


Рисунок 2 – ЯМР ^{31}P -спектр ФЭО-Р (30 %-е содержание фосфазеновой фракции)

тетразамещенного эпоксифосфазена (с учетом цис-транс изомерии) VII, а также триплета в $\delta_{\text{P}} = 21\text{--}22$ м.д. (t) и дублета в области $\delta_{\text{P}} = 6\text{--}8$ м.д. (d) для пентазамещенного эпоксифосфазена VIII, синглет для IX $\delta_{\text{P}} = 8\text{--}9$ м.д. В меньшем количестве образуется гексазамещенное производное IX.



Полного замещения атомов хлора удается достичь при введении повышающего полярность реакционной среды ацетонитрила. Для всех реакционных систем наилучшими условиями оказалось использование 3-5 кратного избыток ЭХГ по отношению к дифенолу, а в качестве щелочи – КОН в количестве, эквивалентном числу фенольных групп. Щелочь предпочтительно вводить постепенно, малыми порциями. Для всех дифенолов, кроме резорцина, при температуре $65\text{--}85^\circ\text{C}$ реакция завершается за 1-2 часа с минимум побочных реакций; дальнейшее повышение температуры вызывало снижение выхода и увеличение доли побочных продуктов. Дегидрохлорирование при образовании резорцинового эпоксида затруднено, поэтому наибольший выход был достигнут в условиях кипения ЭХГ (116°C).

С использованием ^1H ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF-спектрометрии установлены побочные продукты, присутствующие как в органической, так и в фосфазеновой фракции продукта. Они включают в себя продукты неполного

эпоксидирования и олигомеризации (на схеме (9) подчеркнуты пунктирной и сплошной линиями соответственно) и неполного дегидрохлорирования X, а также гидролиза эпокси-групп XI на схеме (10). При оптимальных условиях процесса количество перечисленных побочных соединений не превышает 1-3%.

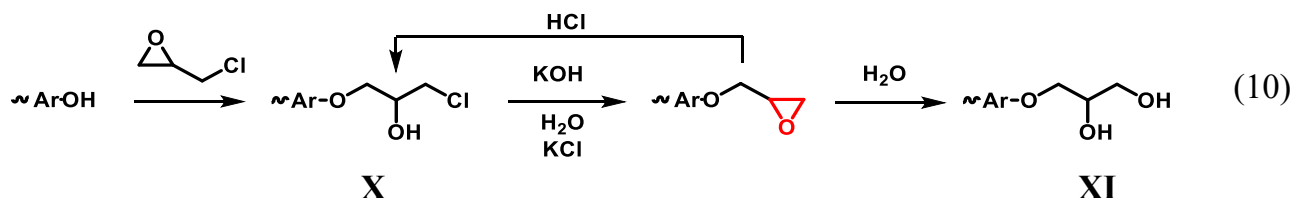


Таблица 1 – Характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных взаимодействием ГХФ, эпихлоргидрина и различных дифенолов

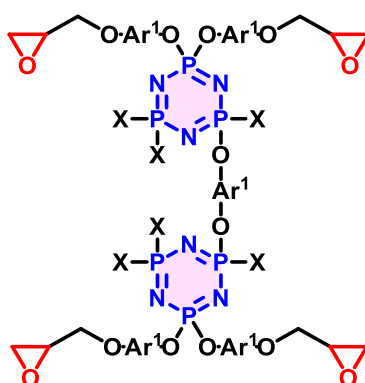
Шифр (используемый фенол)	Соотношение ГХФ : бисфенол	Выход, %	Средняя функциональность смеси	Содержание (масс. %)				Моле- кулярная масса		Вязкость (Па·с) при температурах (°С)		
				Эпоксидных групп	Р	Cl	Фосфазеновой фракции ¹	Органической фракции	Фосфазеновой фракции ⁴	20	40	70
ФЭО-А (бисфенол А)	1:8	83	2.5	17.1	3.1	2.7	49/49	340	1473	-	220	3
	1:12	85	2.3	20.0	1.8	1.5	36/30		1486	-	130	2
	1:18	93	2.2	21.4	1.5	1.3	30/25		1492	440	78	2
	1:24	95	2.1	22.1	1.3	1.1	25/18		1450	225	30	1
ФЭО-В (бисфенол В)	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 (резорцин)	1:12	77	2.4	21.0	4.0	4.4	45/43	220	1054	8.3	6.2	0.4
	1:16	89	2.3	28.6	3.0	2.4	30/32		999	2.4	1.9	0.2
	1: 24	90	2.2	29.6	2.0	1.9	23/21		957	1.7	0.5	0.1
ФЭО-ФА (Фенол, Бисфенол А)	1:2:6 ²	75	2.2	16.1	4.6	2.2	61/54	340	1211	64.6	13.7	0.8
	1:3:5 ²	75	2.0	15.5	5.0	2.3	61/51		1058	58.6	10.6	0.8
	1:4:4 ²	75	1.9	14.7	5.4	2.7	57/47		930	9.4	6.0	0.8

¹ Найдено/вычислено; ² Мольное соотношение ГХФ:фенол:бисфенол А.

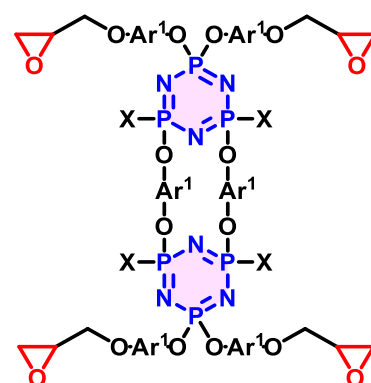
В отличие от двухстадийного метода, на выход продукта критически влияет присутствие в реакционной системе влаги. По этой причине предпочтительно использование твердой щелочи.

Проблема неконтролируемого разогрева реакционной смеси вследствие экзотермичности начальной стадии и уменьшение влияния воды, содержащейся в щелочи и выделяющейся в ходе реакции, решается вакуумной отгонкой азеотропной смеси эпихлоргидрин-вода в течение всего процесса.

Более жесткие условия процесса способствует улучшению характеристик продукта, например, в случае БФА, содержание остаточного хлора уменьшается с 2,7 до 1,4%, на 10% увеличивается выход,

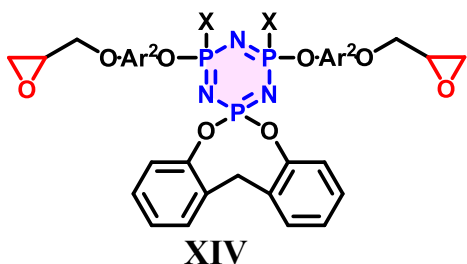


XII



XIII

средняя степень замещения изменяется с 4,5 до 5,2, а содержание фосфора повышается с 3,1 до 3,4%. Кроме того увеличивается с 2-3 до 8-10% содержание димеров, в состав которых входят молекулы, состоящие из двух фосфазеновых циклов соединенных одним (XII) или двумя OArO-мостиками (XIII).



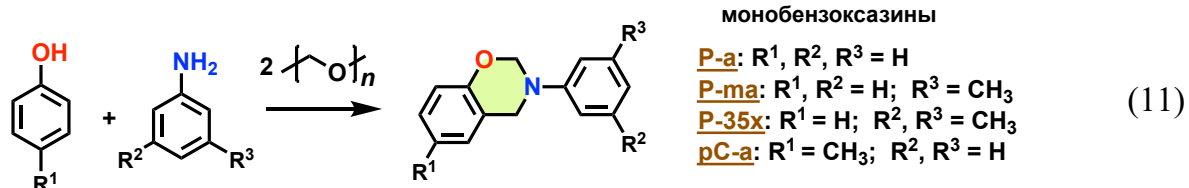
XIV

ФЭО-А и ФЭО-F с точки зрения процесса получения подобны, однако существенным отличием является присутствие в составе последнего эпоксифосфазеновых молекул с 8-членными спироциклами (XIV).

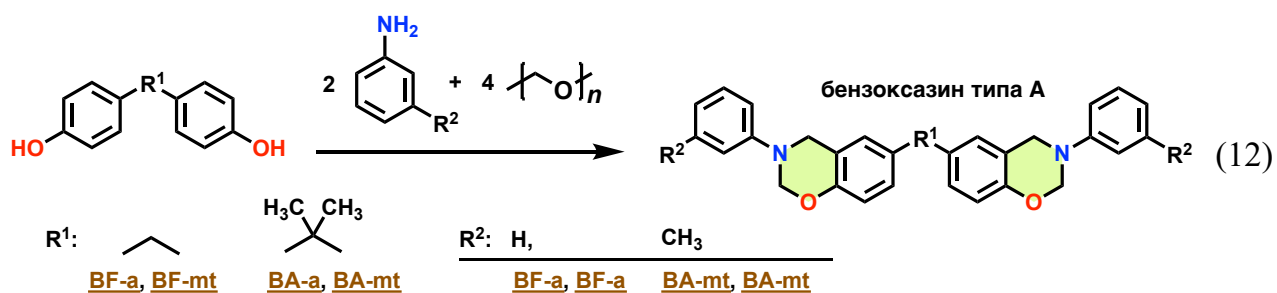
Олигомер ФЭО-F, в сравнении с ФЭО-А, отличается большим содержанием фосфора и несколько меньшей вязкостью. Повысить содержание фосфора и еще более уменьшить вязкость возможно также, как видно на примере ФЭО-ФА (таблицы 1), понижением функциональности системы введением фенола, 80-85% которого расходуется на замещение до 5 атомов хлора в фосфазене, а остальное – на формирование *in situ* активного разбавителя глицидилфенола.

Глава 4. Синтез бензоксазиновых мономеров (БМ)

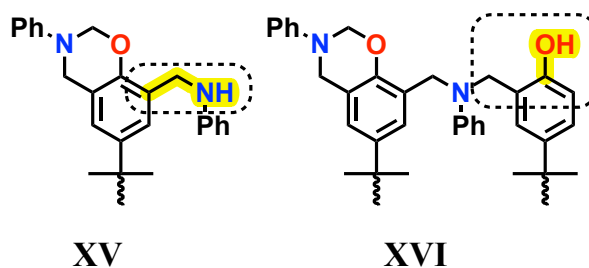
Для исследования полимеризации синтезированы 4 модельных монобензоксазина на основе различных аминов: анилин, *m*-толуидин, 3,5-диметиланилин; фенола и его гомолога – *n*-крезола по схеме (11). Мономеры были получены в среде толуола при температуре 80 °С в течение 8 часов и очищены перекристаллизацией из ацетона.



Дибензоксазиновые мономеры типа А синтезировали взаимодействием дифенола или ГАрФ, моноамина и параформальдегида в толуоле при 80-90°С по схеме (12). В качестве источника формальдегида (оксиметилена) наиболее удобным оказалось использование параформальдегида.



Данные ЯМР ¹H (таблицы 2, 3), ¹³C-спектроскопии и жидкостной хроматографии подтверждают образование преимущественно целевых продуктов с минимальным количеством побочных продуктов (< 2-3%), позволяющим не проводить трудоемкую щелочную отмывку. Последние, по данным масс-спектрометрии QMS и ЯМР (сигналы метиленовых протонов в области δ_H = 4,47 м.д. и δ_C = 41,81 м.д.), в основном представлены олигомерами типов XV и XVI. Их содержание необходимо контролировать ввиду способности инициировать полимеризацию.



Аналогично получали бензоксазины с различным содержанием фосфазенового компонента: БФ6 на основе предварительно синтезированных ГАрФ (функциональность 6), и БФ1-3 на основе ГАрФ с пониженной до 1-3

функциональностью введением фенокси-радикалов. Содержание фосфазена в полученных продуктах (таблица 2), определенное по ГПХ и содержанию фосфора, близко к вычисленным значениям.

Средневесовая молекулярная масса БФ6-3 существенно выше, чем БФ6-1 и БФ6-2, что указывает на повышенное содержание в первой циклолинейных олигомеров, содержащих 2 и более фосфазеновых цикла. Боковые цепи бензоксазин-фосфазенов подвергаются олигомеризации в несколько большей степени, чем исходный ВА-а: на ^{13}C ЯМР спектрах (рисунок 3) сигнал атома С в *мета*-положении смещается к $\delta_{\text{C}} = 127,7$ м.д. (в чистом мономере $\delta_{\text{C}} = 126,4$ м.д.).

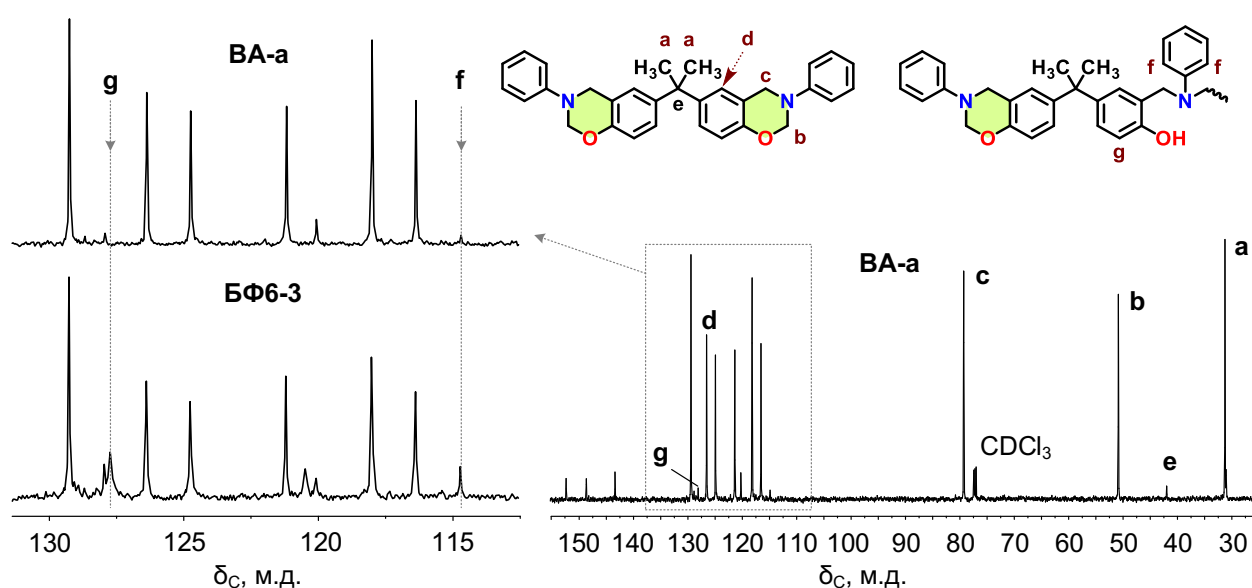


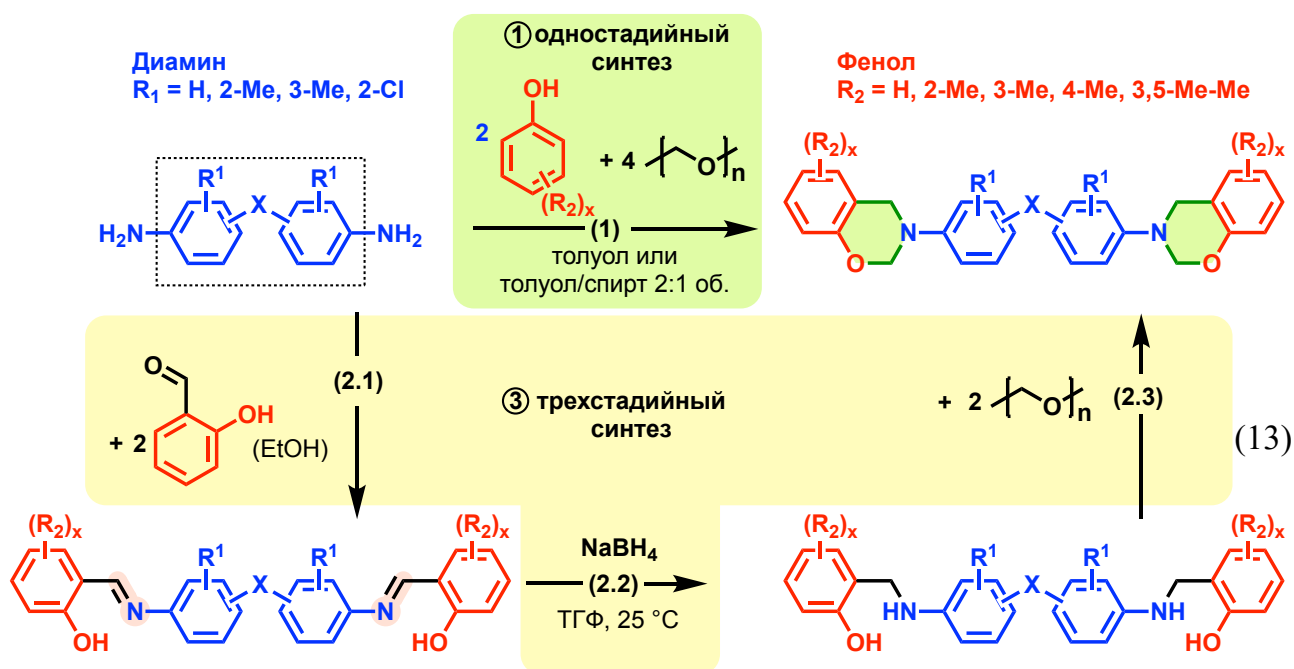
Рисунок 3 – ЯМР ^{13}C -спектры бензоксазинов типа А на основе анилина и бисфенола А (ВА-а) или ГАРФ (БФ).

Таблица 2 – Состав и характеристики бензоксазин-фосфазенов

Образец	ГАРФ в исходной смеси, %	Функциональность (БФ / смеси)	Отн. интенсивность сигналов протонов и их химический сдвиг δ_{H} (м.д.)				M_w	Содержание в продукте, %		$T_g, ^\circ\text{C}$	Горючесть по UL-94
			CH_2O 5,4	CH_2N 4,6	Олигомер CH_2N 4,5	CH_3 1,6		P ¹	Фосфазен ²		
ВА-а	-	- / 2,0	1,00	1,00	0,02	1,49	610	0,9/1,1	-	157	-
БФ6-1	27	6/2,8	1,00	1,01	0,13	2,05	1240	0,9/1,1	21/20	164	V1
БФ6-2	40	6/3,2	1,01	0,99	0,17	2,39	1830	1,4/1,6	32/25	158	V1
БФ6-3	52	6/4,0	1,00	1,01	0,29	3,19	5800	1,9/2,5	44/50	158	V0
БФ1	81	1/1,5	1,00	1,00	0,21	2,19	-	6,6/5,9	67/60	110	V0
БФ2	72	2/2,0	1,00	1,00	0,16	2,00	-	4,4/4,0	56/51	137	V0
БФ3	68	3/2,3	1,00	1,00	0,09	2,03	-	3,3/3,0	51/47	150	V0

¹ Вычислено/найденно; ² по элементному анализу / по ГПХ (для БФ6).

Ряд дибензоксазинов типа Б (таблица 3) на основе ароматических диаминов получали по схеме (13)¹. Синтез мономерных дибензоксазинов типа Б по схеме (13)-1 сопряжен с трудностями: прямое взаимодействие диамина, фенола и формальдегида на первой стадии приводит к формированию гексагидротриазинановых циклов, что в силу полифункциональности амина может приводить к формированию нерастворимых разветвленных структур XVII ($\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 5,1$ м.д.). Поэтому минимизировать их образование при разработке одностадийного метода синтеза дибензоксазинов явилось еще одной важной задачей.



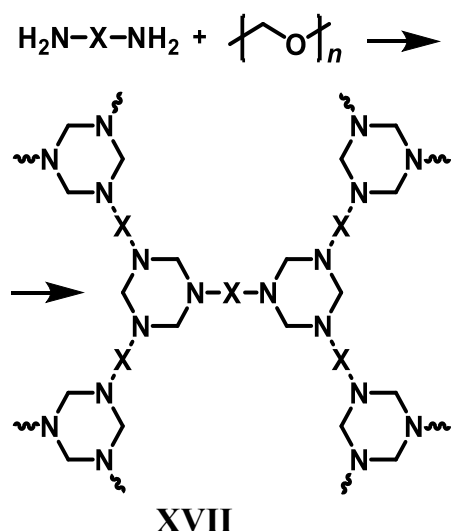
- ① ③ P-44d (P-d) $X = 4,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 ③ N-P-33d $X = 3,3'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 ③ N-P-34d $X = 3,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 ① N-P-q $X = 4,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = 2\text{-Cl}$
 ① pC-44d $X = 4,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = 4\text{-CH}_3$
 ① oC-44d $X = 4,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = 4\text{-CH}_3$
 ① N-P-tper $X = \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O}$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$

- ① 24X-44d $X = 4,4'\text{-CH}_2$; $R_1 = \text{H}$; $2xR_2 = 3\text{-CH}_3, 5\text{-CH}_3$
 ① ③ N-P-ot $X = 4,4'\text{-}$; $R_1 = 2\text{-CH}_3$; $R_2 = \text{H}$
 ① N-P-mt $X = 4,4'\text{-}$; $R_1 = 3\text{-CH}_3$; $R_2 = \text{H}$
 ① N-P-34oda $X = 3,4'\text{-O}$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 ① P-44oda $X = 4,4'\text{-O}$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 ① P-bapp $X = \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C(Me)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$

Ⓝ - неописанные ранее мономеры

¹ Цифрами 1 и 3 перед названиями мономеров указано в какое число стадий получен данный мономер. 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.

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C полученных мономеров, установлено, что одностадийный синтез можно проводить в смеси толуол:изопропанол = 2:1. Благодаря сродству метилольных групп промежуточных соединений к изопропанолу и их сольватацией триазиновые структуры не образуются. Еще более простым найденным способом минимизировать образование последних – вводить параформальдегид порциями, позволяя сначала образоваться основаниям



Манниха, а затем замкнуть бензоксазиновые циклы. Найдено, что без образования политриазиана XVII в среде толуола с постепенным введением амина и параформальдегида может образоваться не только мономер P-q (таблица 3) на основе малоактивного куамина (что ожидаемо), но и другие перечисленные в таблице 3 мономеры, в том числе P-44d на основе 4,4'-диаминодифенилметана, для которого раньше это считалось практически невозможным. Бензоксазиновые мономеры плохо поддаются очистке от примесей, подобных описанным в предыдущем разделе. В ряде случаев гарантированный количественный выход высокочистого бензоксазина типа Б дает только трехстадийный процесс – реакции 2.1-2.3 на схеме (13), который использовали для получения образцов сравнения, модельных мономеров и выращивания их монокристаллов.

В зависимости от структуры бензоксазиновых мономеров существенно различалась их полимеризационная способность (таблица 3). Кроме того, заметно более высокой теплостойкостью отличаются полимеры на основе мономеров P-mt, P-33d и др., то есть содержащие в *мета*-положении аминного фрагмента электронодонорный заместитель. Введение же заместителей, блокирующих или дезактивирующих реакционные центры в фенольном и аминном фрагментах, напротив, понижали способность мономеров к полимеризации, а в некоторых случаях (24X-44d) делали ее невозможной.

Таблица 3 – Результаты ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и термические свойства дибензоксазиновых мономеров и полимеров

Наим. ¹	Реагенты для синтеза		Химический сдвиг δ _H , м.д.			Химический сдвиг δ _C , м.д.			Отверж- дение		Свойства полимера			
	Амин	Фенол	Оксазиновое кольцо	Амин	CH ₂	Оксазиновое кольцо	Амин	пик, °C	ΔH, Дж/г	Выход кокса, %	T ₅ %, °C	T _g , °C	UL-94	
			OCH ₂ N	ArCH ₂ N		OCH ₂ N	ArCH ₂ N							CH ₂
Мономеры типа А (на основе дифенолов и моноаминов)														
BA-a	Анилин	Бисфенол А	5.37	4.62	—	79.13	50.70	—	242	346	—	318	157	—
BA-mt	<i>m</i> -толуидин	Бисфенол А	5.75	4.60	—	78.00	49.90	—	232	316	30	358	207	V1
Мономеры типа Б (на основе монофенолов и диаминов)														
P-q	4,4'-метиленбис(2-хлоранилин)	фенол	5.30	4.58	3,78	80.31	50.71	39.73	247	295	57	380	182	V0
P-44oda	4,4'-оксидианилин	фенол	5.30	4.56	—	80.26	50.98	—	249	371	44	338	170	—
P-34oda	3,4'-оксидианилин	фенол	5.32	4.58	—	79.22/ 80.15	50.36/ 50.52	—	206	379	56	371	202	V0
P-mt	<i>m</i> -толидин	фенол	5.39	4.66	—	77.48	50.41	—	242	344	37	397	239	V1
P-bapp	2,2'-бис (4-аминофеноксифенил)пропан	фенол	5.31	4.59	—	80.22	50.97	—	255	223	35	387	159	—
P-tper	1,3-бис(4-аминофеноксифенил)бензол	фенол	5.33	4.61	—	80.03	50.91	—	256	302	46	380	158	V1
P-ot	<i>o</i> -толидин	фенол	5.20	4.44	—	81.10	51.07	—	235	264	39	337	124	—
P-33d ⁽³⁾	3,3'-диаминодифенилметан	фенол	5.34	4.60	3.91	79.57	50.45	42.30	264	380	45	367	205	V1
P-34d ⁽³⁾	3,4'-диаминодифенилметан	фенол	5.33/ 5.35	4.59/ 4.61	3.86	79.59/ 79.85	50.44/ 50.63	41.34	265	380	52	390	195	V1
P-44d ⁽³⁾	4,4'-диаминодифенилметан	фенол	5.34	4.60	3.83	79.94	50.69	40.56	262	360	58	384	182	V0
P-44d	то же	фенол	5.32	4.58	3.81	79.83	50.80	40.40	234	310	46	391	190	V0
oC-44d	то же	<i>o</i> -крезол	5.42	4.64	3.90	79.85	50.68	40.49	267	220	н/д	н/д	142	н/о
pC-44d	то же	<i>p</i> -крезол	5.35	4.60	3.89	79.87	50.66	40.49	266	312	н/д	н/д	169	н/о
24X-44d	то же	2,4-ди- метилфенол	5.38	4.59	3.88	79.71	50.59	40.36	230	180	н/д	н/д	59	н/о

¹ Данные мономеров, полученные 1-стадийными синтезом, отмеченные индексом ⁽³⁾ – трехстадийным; н/о – не определяли.

Глава 5. Полимеры на основе эпоксифосфазенов и бензоксазинов: особенности формирования, свойства и применение

Цель настоящего раздела диссертации – выявление влияния функциональных фосфазенов на процесс образования и свойства эпоксидных и бензоксазиновых термореактивных полимеров, сопоставление с немодифицированными аналогами, а также детальное изучение их структуры для оценки возможности применения при получении технологичных и негорючих связующих для ПКМ.

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

Влияние эпоксифосфазена на особенности отверждения эпоксидно-аминных композиций оценивали на примере двух систем на основе ЭФ-Э (раздел 3.1) и ФЭО-А (таблица 1), которые разбавляли диглицидиловым эфиром бисфенола А до содержания эпоксифосфазенового компонента в смеси от 5 до 50%, и эквивалентных количеств отвердителей: олигомерного амидоамина и 4,4'-диаминодифенилсульфона для «холодного» и «горячего» процессов отверждения соответственно.

Процесс отверждения до точки гелеобразования исследовали методом ротационной вискозиметрии. С увеличением содержания модификатора в системе увеличивается скорость нарастания вязкости и уменьшается время гелеобразования. На зависимостях вязкости от времени отверждения в координатах модифицированного уравнения Малкина-Куличихина (14):

$$\eta^{1/n} = f \cdot k \cdot t \quad (14)$$

имеется три участка, каждый из которых отвечает определенным структурным превращениям: при $n = 1$ наблюдается увеличение молекулярной массы линейных цепей олигомера; при $1 < n < 3,5$ возникает флуктуационная сетка зацепления макромолекул; при $3,5 < n < 4,5$ происходит трехмерное сшивание вплоть до момента гелеобразования. С увеличением содержания модификатора продолжительность всех стадий сокращается, причем первая стадия роста линейных цепей ($n = 1$) практически исчезает после чего система приходит в стадию образования сетки зацеплений ввиду достижения молекулами олигомера критической длины. На основании анализа

характеристических времен основных стадий процесса отверждения установлено соответствие продолжительности стадии микрогелеобразования значениям $n = 4,5$ в уравнении (14).

Процесс отверждения вблизи гель-точки ($1/\eta \rightarrow 0$) может быть описан перколяционным («скейлинговым») уравнением (15):

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t_{gel})^{-b} \quad (15)$$

Сопоставление найденных величин «скейлингового» коэффициента b , больших теоретического значения 0.7, позволяет предположить, что модификатор, способствуя необходимому условию микрогелеобразования – циклизации, меняет динамику нарастания вязкости и механизм образования сетки на микрогелевый (рисунок 4).

Методом осцилляционной реометрии изучены динамические свойства композиций. С увеличением температуры отверждения, переход в диффузионный контроль сдвигается в область более высоких значений конверсии. При одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием ФЭО смена механизма происходит при более низких значениях конверсии.

Система стеклует, когда возрастающая в ходе реакции сшивания температура стеклования достигает температуры отверждения. На примере системы с 10 %-м содержанием ФЭО-А видно, что пик модуля потерь (рисунок 5) можно связать с началом застекловывания, что предшествует смене механизма с кинетического на диффузионный. После потери текучести в геле продолжают протекать реакции функциональных групп и формирование более частой сетки трехмерного полимера, определяющей его конечные свойства.

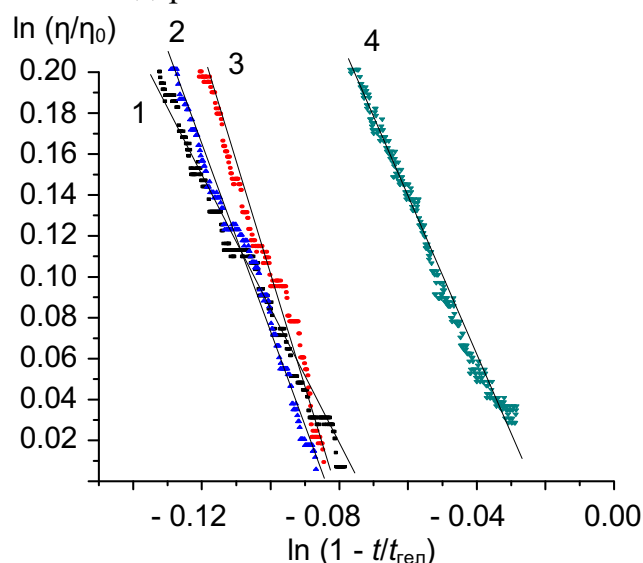


Рисунок 4 – Графическая иллюстрация процесса микрогелеобразования на конечных этапах в координатах уравнения (15) при 60°C для систем с содержанием ФЭО:0 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 масс. % (4)

Анализ изменения конверсии по калориметрическим данным обнаруживает три характерные области со схожими характеристиками переходов: (зона 1 – зона 2) $\beta = 0,2$, (зона 2 – зона 3) $\beta = 0,7$ и различными диапазонами значений энергий активации. Последняя не постоянна во время отверждения, но растет с увеличением конверсии, в особенности в зонах 1 и 3.

Изотермическое отверждение всех композиций с хорошей точностью описывается кинетическим уравнением 2-го порядка до момента стеклования и уравнениями с автоторможением – после. Начало автоторможения смещается в область меньших конверсий с увеличением содержания модификатора. Неизотермическое же горячее отверждение может быть описано двухстадийной

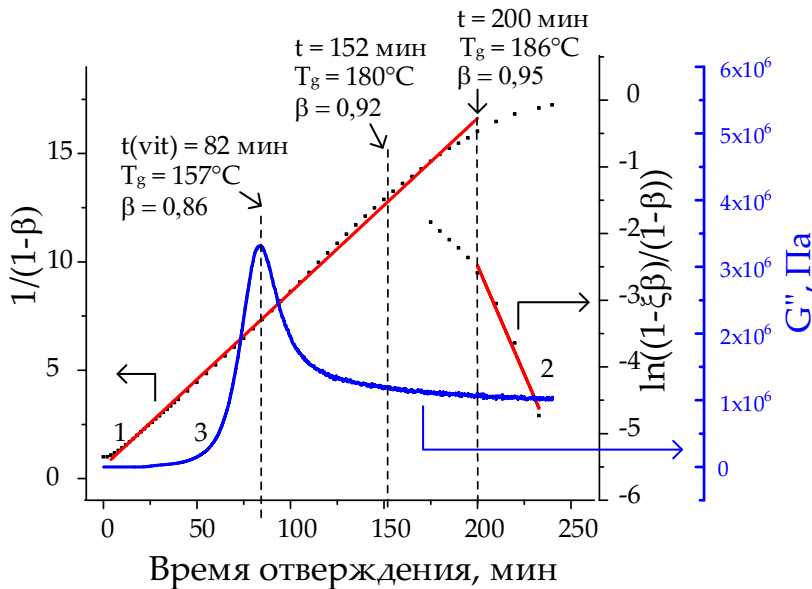


Рисунок 5 – Анаморфоза процесса отверждения системы с 10 %-м содержанием ФЭО-А при 180°C (б) в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3)

эпоксифосфазена приводит к увеличению вклада диффузионной составляющей в общую константу скорости отверждения. В начале отверждения диффузионная константа очень велика, поэтому лимитирующим является химическое взаимодействие.

кинетикой Праута-

Томпкинса.

С повышением температуры отверждения переход в диффузионный контроль сдвигается в область более высоких степеней конверсии. При одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием эпоксифосфазена смена механизма происходит при более низких значениях конверсии. Введение

5.2 Особенности образования и структура полибензоксазинов

На основании данных ^{13}C ЯМР спектроскопии твердого тела с вращением под «магическим» углом установлена химическая структура и составлена постадийная схема (16) формирования полибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметанов и гомологов фенола в процессе отверждения при 180 °С (пример – рисунок 6). Реакции (а-д) отражают не вызывающие сомнений общепринятые схемы инициирования и полимеризации бензоксазинов, которые приводят к полифенольной структуре с мостиками Манниха с *орто*-соединением в фенольном фрагменте. Представление об участии *орто*- и/или *пара*-реакционных центров амина общепринято, однако объяснения причины данного факта ранее предложено не было.

Согласно одной из гипотез, нормальная цепь полибензоксазина при термоллизе переходит в полифенолформальдегидную с выделением свободного амина. В настоящем исследовании только первый факт – образование фенол-фенольных метиленовых мостиков нашел подтверждение (схеме (16), реакция и).

В настоящей работе впервые:

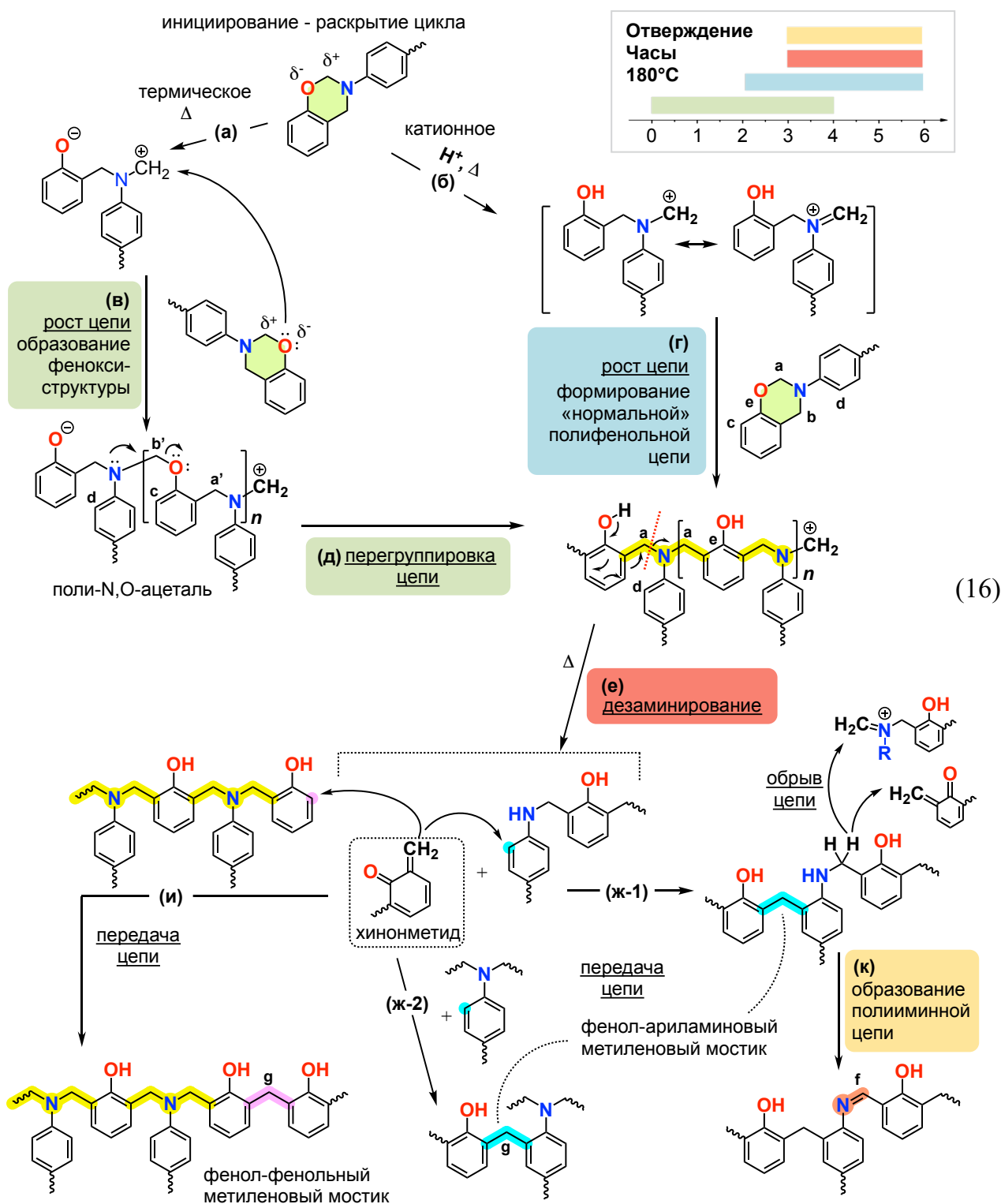
- установлено, что в процессе термической полимеризации химическая структура полидибензоксазинов, состоящая из фенольных мостиков Манниха, подвергается дезаминированию (схема (16), реакция е), а *орто*-положение вторичного (ж-1) или третичного (ж-2) ариламинного фрагмента подвергается алкилированию *орто*-хинонметидным активным центром, образующимся в ходе этого процесса с образованием ариламиновых метиленовых структур;

- предложена схема (к), объясняющая сразу два явления: образование полииминной цепи и обрыв цепи в результате электрофильного ароматического замещения в образующихся свободных основаниях Шиффа. Схема (к) подтверждается наличием полос поглощения C=N-связей в ИК-спектрах и сигналам в ^{13}C ЯМР-спектрах, а также, косвенно, ярко красным цветом полибензоксазинов, при бесцветном или желтом цвете мономеров;

- показана невозможность отверждения мономеров с блокированными 2 и 4 реакционными центрами фенола. Экзо-эффект при их нагревании обусловлен лишь раскрытием циклов с образованием оснований Шиффа, однако роста цепи по схеме (16) 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 (хинометид), не формируется, в то время как в других мономерах (Р-44d, оС-44d и рС-44d и др.), он образуется при дезаминировании фенольных мостиков Манниха по схеме (16) е.

При этом найдено, что модельные мономеры с блокированными 2 или 4 реакционными центрами фенола способны полимеризоваться с описанными выше закономерностями, хотя и более медленно.



Потеря 4-5% массы при термической полимеризации (и связанное с ней вероятное порообразование), таким образом, происходит видимо не из-за выделения свободного амина, а вследствие элиминирования метилена из фрагмента NCH_2O бензоксазинового цикла, предположительно в форме неустоенного соединения или метанола с предварительным гидролизом цикла влагой. В пользу последнего свидетельствуют данные РФЭС,

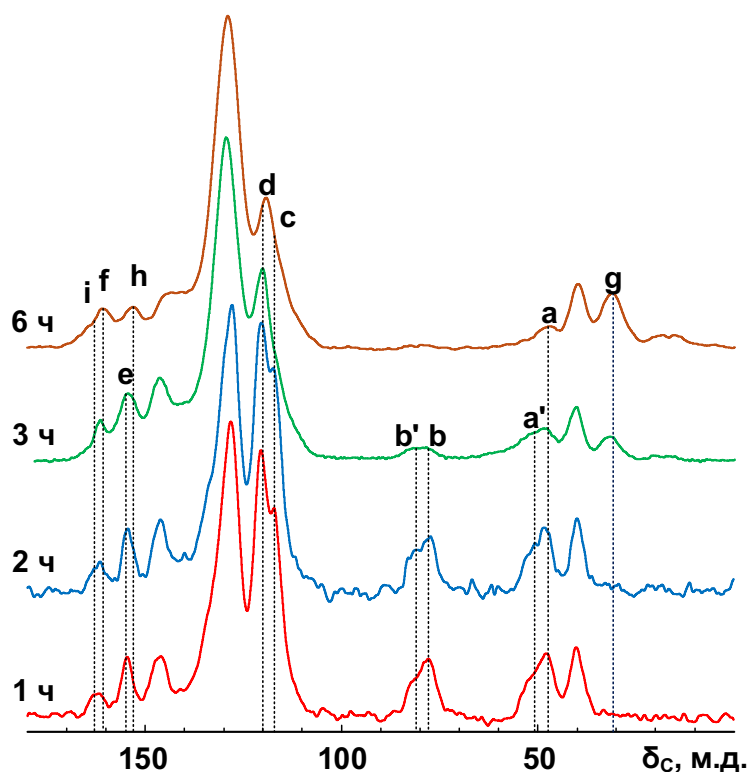


Рисунок 6 – ^{13}C ЯМР MAS спектры твердого тела Р-44d, отверждающегося при 180 °С.

Отнесение пиков приведено на схеме (14)

содержащие признаки присутствия в мономере физически- и химически-адсорбированной воды. Вода, на примере термической полимеризации монобензоксазина Р-а, интенсифицирует побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями. Кроме того, гидролиз бензоксазиновых циклов с образованием свободных метилольных групп приводит к образованию поперечных связей между растущими макромолекулами poly-Р-а, в результате он теряет растворимость.

На примере выборки из 13 бензоксазиновых мономеров видно, что присутствие электронодонорных заместителей в *мета*-положениях амина, способствует понижению температуры и ускорению полимеризации, повышению температуры стеклования. Заместители в *орто*- и *пара*-положениях амина, напротив, замедляли полимеризацию (Р-ot, Р-q). По всей видимости, *пара*- и *орто*-реакционные центры в аминных остатках мономеров «активируются» электроно-донорными заместителями в *мета*-положении, и, наряду с *орто*-центрами фенола, участвуют в формировании цепи по реакциям **ж-1** и **ж-2** схемы (16). В случае блокировки или дезактивации реакционных центров полимеризация осложняется, а свойства полимера ухудшаются

(P-ot, pC-44d, oC-44d), а при блокировке обоих центров фенольного фрагмента полимер вообще не формируется (24X-44d). Состав продуктов реакции (**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 2, 3). Первые также отличаются высоким выходом кокса.

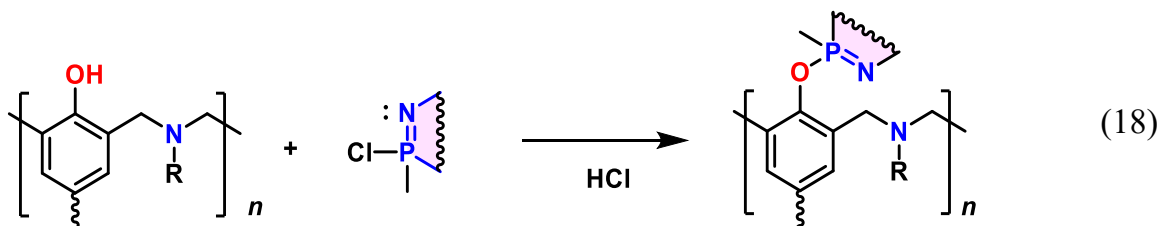
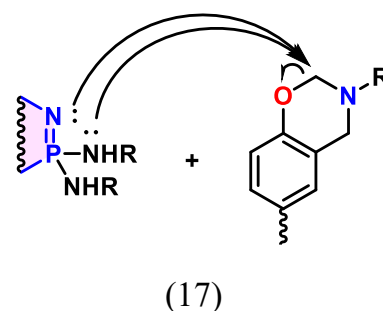
5.3 Полимеризация бензоксазинов в присутствии фосфазенов и эпоксидных олигомеров

Органические эпоксидные смолы можно использовать в качестве активного разбавителя и регулятора технологических свойств бензоксазинов, а в случае фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров дополнительно нивелировать связанное с введением эпоксидного компонента ухудшение огнестойкости.

Исследована возможность применения фосфазенов в составе бензоксазиновых композиций в качестве катализатора полимеризации и антипирена одновременно. Для этого при синтезе полимеров в бензоксазин ВА-*mt* вводили ГХФ и продукты его взаимодействия с анилином (PN-*a*) и *о*, *п*, *м*-толуидинами (PN-*ot*, PN-*mt*, PN-*pt* соответственно), а также тетразамещенное геминальное производное PN-*mt*(4) и ГФФ. PN-*a* оказался неприменим из-за плохой совместимости с матрицей, а ГФФ не влиял на полимеризацию, но проявлял свойства антипирена. PN-(*о,м,п*)*t*, PN-*mt*(4) 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-*mt*(4) > PN-*ot* ≈ PN-*mt* > PN-*pt* > PN-*a* > ГФФ (не активен). При этом введение 10 м.ч. и более любого из фосфазенов позволяло достичь категории негорючести V-0 по стандарту UL-94.

Процесс отверждения композиций, модифицированных PN-*mt*, носит двухэтапный характер и может быть описан последовательными реакциями и расширенной моделью Праута-Томпкинса при деконволюции калориметрических кривых. Это, вероятно, связано с двумя активными центрами катализатора, способствующими нуклеофильному раскрытию бензоксазинового цикла по схеме (17).

В случае хлорсодержащих ГХФ и PN-mt(4) значительно понижались температуры отверждения и экзотерики на кривых ДСК выраженно разделялись на два. Это обусловлено появлением в системе HCl, образующегося при взаимодействии OH-групп полибензоксазина с хлорфосфазеном по схеме (18), и изменения основного механизма раскрытия бензоксазинового цикла на кислотный.



Не обнаружено подтверждения образования ковалентных связей между полибензоксазиновой матрицей и ариламинофосфазенами. Однако с использованием последних могут быть получены технологичные и полностью негорючие трехкомпонентные системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен, в которых PN-mt ковалентно встраивается в матрицу взаимодействуя с оксираном.

5.4 Взаимосвязи между строением и составом компонентов и свойствами фосфазенсодержащих и бензоксазиновых реактопластов

Разработанные эффективные и простые методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) и бензоксазинов позволили создать лабораторную установку для их получения производительностью до ~10 кг/сутки. Технологические характеристики композиций на основе большинства полученных продуктов приемлемы для переработки в ПКМ стандартными методами.

Доступность ФЭО и такое их очевидное достоинство как огнестойкость или даже негорючесть при содержании фосфазенового компонента от 30-50% сделали необходимым для определения возможных путей их практического использования провести предварительную оценку механических свойств композиций на их основе. Введение ФЭО в состав композиций существенно изменяет механические и адгезионные характеристики отвержденной системы. Максимальные значения показателей физико-механических свойств у большинства модифицированных композиций выше по сравнению с немодифицированными на 50-100% при

низкотемпературном отверждении и на 10-30% при высокотемпературном. Практически во всех случаях после достижения максимальных значений адгезии, прочности при изгибе и растяжении, ударной вязкости при оптимальном содержании эпоксифосфазена (3-15 масс.%, чаще 5-10%) наблюдается их уменьшение при дальнейшем росте его количества. При этом свойства остаются выше, чем у немодифицированной системы. Указанные эффекты проявляются не только для эпоксидных, но и для бензоксазиновых матриц.

Причина наблюдаемых закономерностей возможно связана с особой формирующейся при отверждении топологической структурой полимерной сетки с включением в нее объемистых фосфазеновых узлов. 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 подтверждает изменение ударной прочности, достигающей максимального значения на 30% выше, чем для композиций без ФЭО и далее не изменяющейся с ростом содержания последнего. Повышение прочности на удар, очевидно, обусловлено меньшей в сравнении с немодифицированной системой локальной плотностью упаковки фрагментов сетки возле ее многолучевых фрагментов с фосфазеновыми циклами. Одновременно наличие в составе этих узлов локальных областей густой сетки и термически устойчивых фосфазеновых циклов положительно влияет на тепло-, термо- и огнестойкость матрицы.

Таким образом, вне зависимости от природы модифицируемого полимера и функционального фосфазена, его влияние на эксплуатационные характеристики можно описать зависимостями на рисунке 7а. Максимальная категория стойкости к горению достигается для эпоксидных систем при 30-50 %-м содержании фосфазена, а для базовых бензоксазиновых – при 10-20% (рисунок 7б). Это свидетельствует об изначально большей огнестойкости полибензоксазинов. Так, некоторые даже безгалогеновые и не содержащие фосфора полибензоксазины на основе диаминов являются негорючими, при этом несколько уступают полиэпоксидам по физико-механическим свойствам композитов на их основе.

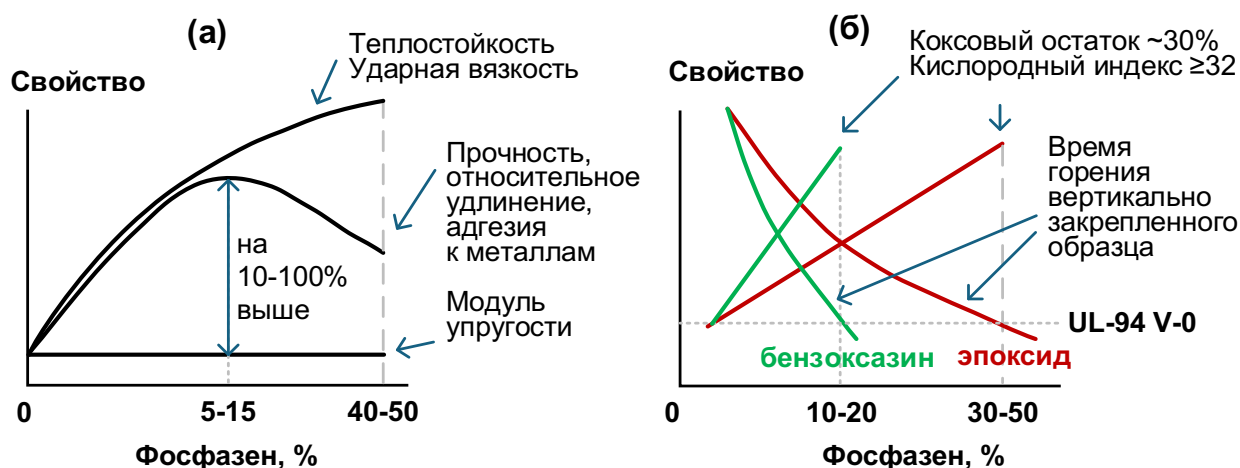


Рисунок 7 – Влияние функционализированных фосфазеновых олигомеров на физико-механические свойства полиэпоксидно-аминных матриц (а) и огнестойкость (б) полиэпоксидно-аминных и полибензоксазиновых матриц.

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}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 $[\text{PNCl}_2]_{n=3-10}$ синтезированы эвгенольные производные, эпоксидированием которых *м*-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 ограниченно 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Gorbunova E.A. Structure–Property Relationship of Diaminodiphenylmethane-Based Benzoxazines—Precursors for High-Performance Thermoset Polymers / E.A. Gorbunova, L.A. Soboleva, V.V. Shutov, M.V. Gorlov, V.V. Kireev, **I.S. Sirotin** // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – Vol. 6. – No. 18. – P. 11103–11109. DOI:10.1021/acsapm.4c01318 (Scopus, Web of Science)
2. Gorbunova E.A. Polymerization Scheme and Chemical Structure of Aromatic Diamine-Based Polybenzoxazines: New Details / E.A. Gorbunova, V.V. Shutov, **I.S. Sirotin** // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 225. – No. 17. – P. 2400119. DOI:10.1002/macp.202400119 (Scopus, Web of Science)
3. **Sirotin I.S.** The Composition and Some Properties of Epoxy Oligomers Based on Hexachlorocyclotriphosphazene and Diphenylolpropane / **I.S. Sirotin**, V.X. Son, E.A. Gorbunova, R.S. Borisov, Yu.V. Bilichenko, T.I. Kuznetsova, V.V. Kireev // Polymer Science, Series D. – 2022. – Vol. 15. – No. 3. – P. 457–463. DOI:10.1134/S1995421222030261 (Scopus, Web of Science)
4. Shutov V.V. Kinetics of benzoxazine and epoxy oligomer copolymerization / V.V. Shutov, N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, I.Yu. Gorbunova, **I.S. Sirotin** // Thermochimica Acta. – 2022. – Vol. 714. – P. 179254. DOI:10.1016/j.tca.2022.179254 (Scopus, Web of Science)

5. Kireev V.V. 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. DOI:10.1134/S1560090422020051 (Scopus, Web of Science)
6. Tarasov I.V. 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, V.V. Kireev, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 21. – P. 4547. DOI:10.3390/polym14214547 (Scopus, Web of Science)
7. Bornosuz N.V. Benzoxazine Copolymers with Mono- and Difunctional Epoxy Active Diluents with Enhanced Tackiness and Reduced Viscosity / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, V.V. Shutov, **I.S. Sirotin**, I.Y. Gorbunova // Journal of Composites Science. – 2021. – Vol. 5. – No. 9. – P. 250. DOI:10.3390/jcs5090250 (Scopus, Web of Science)
8. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization / V.V. Petrakova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.A. Sarychev, V.V. Shutov, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, M.V. Gorlov, N.V. Pavlov, A.V. Shapagin, R.R. Khasbiullin, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 9. – P. 1421. DOI:10.3390/polym13091421 (Scopus, Web of Science)
9. Sarychev I.A. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods / I.A. Sarychev, V.V. Kireev, V.V. Khmelnitskiy, V.V. Vorobyeva, A.S. Tupikov, M.A. Haskov, **I.S. Sirotin** // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138. – No. 10. – P. 49974. DOI:10.1002/app.49974 (Scopus, Web of Science)
10. Bornosuz N.V. Synthesis and Application of Arylamino-phosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev, Y.V. Bilichenko, L.V. Chursova, Y.S. Svistunov, D.V. Onuchin, V.V. Shutov, V.V. Petrakova, A.A. Kolenchenko, D.T. Nguyen, N.V. Pavlov, A.V. Orlov, T.A. Grebeneva, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 263. DOI:10.3390/polym13020263 (Scopus, Web of Science)
11. Gorlov M. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes

- [Cl(PCl₂=N)_n-PCl₃]⁺[PCl₆]⁻ / M. Gorlov, N. Bredov, A. Esin, **I. Sirotin**, M. Soldatov, V. Oberemok, V.V. Kireev // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22. – No. 11. – P. 5958. DOI:10.3390/ijms22115958 (Scopus, Web of Science)
12. Bornosuz N.V. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, A.A. Kolenchenko, A.V. Shapagin, A.V. Orlov, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 18. – P. 3111. DOI:10.3390/polym13183111 (Scopus, Web of Science)
 13. Bornosuz N.V. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure / N.V. Bornosuz, I.Y. Gorbunova, V.V. Petrakova, V.V. Shutov, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 297. DOI:10.3390/polym13020297 (Scopus, Web of Science)
 14. **Sirotin I.S.** Physicomechanical Properties of Epoxy Composites Based on Low-Viscosity Phosphazene-Containing Epoxy-Resorcinol Resins / **I.S. Sirotin**, I.A. Sarychev, I.V. Terekhov, M.A. Khaskov, S.N. Filatov, V.V. Kireev // Polymer Science, Series B. – 2020. – Vol. 62. – No. 4. – P. 362–367. DOI:10.1134/S1560090420040107 (Scopus, Web of Science)
 15. **Sirotin I.S.** Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / **I.S. Sirotin**, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – No. 6. – P. 1225. DOI:10.3390/polym12061225 (Scopus, Web of Science)
 16. Bornosuz N.V. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders / N.V. Bornosuz, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, M.L. Kerber, V.V. Petrakova, I.A. Kryuchkov, R.E. Nevskiy, A.V. Sokovishin, V.V. Khammatova, **I.S. Sirotin** // Materials. – 2020. – Vol. 13. – No. 24. – P. 5685. DOI:10.3390/ma13245685 (Scopus, Web of Science)
 17. Kireev V.V. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / V.V. Kireev, Y.V. Bilichenko, R.S. Borisov, J. Mu, D.A. Kuznetsov, A.V. Eroshenko, S.N. Filatov, **I.S. Sirotin** // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 12. – P. 1914. DOI:10.3390/polym11121914 (Scopus, Web of Science)

18. Sarychev I.A. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I.A. Sarychev, **I.S. Sirotin**, R.S. Borisov, J. Mu, I.B. Sokolskaya, J.V. Bilichenko, S.N. Filatov, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – No. 4. – P. 614. DOI:10.3390/polym11040614 (Scopus, Web of Science)
19. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, **I.S. Sirotin**, I.A. Sarychev, N.V. Bornosuz, V.V. Kireev, I.Y. Gorbunova, Y.A. Gorbatkina // *Polymer Science, Series B*. – 2019. – Vol. 61. – No. 3. – P. 286–293. DOI:10.1134/S1560090419030084 (Scopus, Web of Science)
20. Onuchin D.V. Features of Curing of a Diane Epoxy Oligomer Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, **I.S. Sirotin**, G.A. Pavlova, S.N. V.V. Filatov, Kireev, M.L. Kerber, I.Y. Gorbunova // *Polymer Science, Series B*. – 2018. – Vol. 60. – No. 2. – P. 182–187. DOI:10.1134/S1560090418020069 (Scopus, Web of Science)
21. Onuchin D.V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes / D.V. Onuchin, K.A. Brigadnov, I.Y. Gorbunova, **I.S. Sirotin**, Y.V. Bilichenko, S.N. Filatov, M.L. Kerber, T.P. Kravchenko, V.V. Kireev // *Polymer Science, Series B*. – 2015. – Vol. 57. – No. 5. – P. 402–407. DOI:10.1134/S1560090415050103 (Scopus, Web of Science)
22. **Sirotin I.S.** Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, B.M. Prudskov, R.S. Borisov // *Polymer Science, Series B*. 2014. – Vol. 56. – No. 4. – P. 471–476. DOI:10.1134/S1560090414040113 (Scopus, Web of Science)
23. **Sirotin I.S.** Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, O.V. Suraeva, R.S. Borisov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86, № 12. P. 1903–1912. DOI:10.1134/S1070427213120161 (Scopus, Web of Science)
24. **Sirotin I.S.** Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, A.N. Solodukhin, V.V. Kireev, M.I. Buzin, R.S. Borisov // *Polymer Science, Series B*. – 2013. – Vol. 55. – No. 5. – P. 241–251. DOI:10.1134/S1560090413050060 (Scopus, Web of Science)
25. **Sirotin I.S.** Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of ZnCl_2 / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, O.V. Suraeva, A.N. Solodukhin, V.V. Kireev // *Polymer*

Science, Series B. – 2013. – Vol. 55. – No. 1. – P. 63–68.
DOI:10.1134/S1560090413020048 (Scopus, Web of Science)

26. Petrakova V.V. 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.
DOI:10.1134/S1560090423700884 (Scopus, Web of Science)
27. Биличенко Ю.В. Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка / Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев, В.А. Поляков, **И.С. Сиротин** // Химическая технология. – 2019. – № 8. – С. 338–341. DOI:10.31044/1684-5811-2019-20-8-338-341 (Chemical Abstracts)

Основные публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. **Sirotin I.S.** Synthesis and properties of bisphenol A based phosphazene-containing benzoxazines / I.S. Sirotin, A.A. Kuzmich, S.N. Filatov, V.V. Kireev // VII International Baekeland Symposium. Book of abstracts. – Tarragona: The Universitat Rovira i Virgili, 2019. – P. O19-20.
2. **Sirotin I.S.** Curing features and performance of bisphenol A based epoxy resins modified with epoxyphosphazenes / I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova, D.V. Onuchin, N.V. Bornosuz, I.A. Kryuchkov, V.V. Kireev // VII International Baekeland Symposium. Book of abstracts. – Tarragona: The Universitat Rovira i Virgili, 2019. – P. P21-22.
3. **Sirotin I.S.** Benzoxazine polymerization in presence of aryloxyphosphazenes and arylaminophosphazenes / I.S. Sirotin, A.A. Kuzmich, V.V. Petrakova, V.V. Shutov // ISPBZ-2024. 5th International symposium on polybenzoxazines: Book of abstracts. – Bangkok: Chulalongkorn University, 2024. – P. 23.
4. Кирьянова Ю.Д. Разработка методик синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, бисфенола А и анилина / Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Малышев А.М., **Сиротин И.С.** // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 146.
5. **Сиротин И.С.** Одностадийный синтез негорючих эпоксифосфазеновых олигомеров / Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Борисов Р.С., Сиротин И.С. // Олигомеры-2019: сборник трудов XVIII Международной конференции по химии

и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т.2. / [отв. ред. М.П. Березин] – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2019. – С.12. ISBN 978-5-91326-543-2

Основные публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Кирьянова Ю.Д. Синтез бензоксазинов с функциональными гидроксигруппами / Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., **Сиротин И.С.** // Полимеры-2024: Сборник тезисов Девятой Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 01 – 03 июля 2024 года. – Москва: ООО «Месол», 2024. – С. 500.
2. **Сиротин И.С.** Новые подходы к получению негорючих полимерных композиционных материалов на основе бензоксазиновых и эпоксидных связующих / Сиротин И.С., Петракова В.В., Борносуд Н.В., Кузмич А.А., Биличенко Ю.В., Коленченко А.А., Шутов В.В., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Киреев В.В. // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». Тезисы докладов. – Москва: ИНЭОС РАН, 2021. – С. 34. ISBN 978-5-6046000-0-9
3. Тарасов И.В. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F / Тарасов И.В., Киреев В.В., Борносуд Н.В., Константинова А.Н., Жуков Р.О., **Сиротин И.С.** // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых, Национальный парк «Марий Чодра», 17 – 21 августа 2020 года. – Национальный парк «Марий Чодра»: Издательство «Перо», 2020. – С. 190-191.

Патенты:

1. Патент № 2756360 С1 Российская Федерация, МПК C08K 5/5399, C08L 63/00. Антипирен-катализатор для получения полимерных материалов на основе полибензоксазинов, композиции с его использованием : № 2020142538 : заявл. 23.12.2020 : опубл. 29.09.2021 / **И.С. Сиротин**, И.Ю. Горбунова, Д.В. Онучин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
2. Патент № 2743697 С1 Российская Федерация, МПК C08K 5/5399, C08L 85/02, C08G 79/025. Фосфазенсодержащий олигоэфиракрилат и способ его получения :

- № 2019145319 : заявл. 30.12.2019 : опубл. 24.02.2021 / **И.С. Сиротин**, Е.А. Горбунова, С. Ш. Ву [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
3. Патент № 2653533 С2 Российская Федерация, МПК C07F9/659. Способ получения хлорциклофосфазенов : № 2015157246 : заявл. 31.12.2015 : опубл. 11.05.2018 / **И.С. Сиротин**, В.В. Киреев, Д.В. Онучин [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Полиофит».
 4. Патент 2639708 С1 Российская Федерация, МПК C08G59/02, C08G59/06, C08F130/02. Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения : № 2016151252 : заявл. 26.12.2016 : опубл. 22.12.2017 / **И.С. Сиротин**, К.А. Бригаднов, Ю.В. Биличенко [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
 5. Патент № 2537403 С1 Российская Федерация, МПК C08G59/02, C08L63/00. Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами: № 2013130205/04 : заявл. 03.07.2013 : опубл. 10.01.2015 / **И.С. Сиротин**, Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

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.