

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

На правах рукописи



Тарасов Илья Витальевич

**Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров
и эпоксидных смол**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Сиротин И.С.

Москва – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Общая характеристика эпоксидных смол и их применение.....	10
1.2 Синтез и способы модификаций эпоксидных смол	14
1.2.1 Методы синтеза базовых эпоксидных смол.....	14
1.2.2 Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы	18
1.2.3 Аналоги фосфазенсодержащих эпоксидных смол	23
1.3 Общая характеристика бензоксазинов.....	27
1.4 Применение бензоксазиновых связующих	35
1.5 Синтез и способы модификации бензоксазинов.....	38
1.5.2 Модификация бензоксазинов для снижения горючести... 44	
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
2.1 Характеристики исходных соединений	49
2.2 Методики синтезов	51
2.2.1 Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле	51
2.2.2 Синтез смеси гекса(гидроксиарилоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) и БФА акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле	52
2.2.3 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)	53
2.2.4 Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ)	55

2.2.5	Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА)	55
2.3	Приготовление композиций и режим отверждения	56
2.3.1	Композиции на основе фосфазенсодержащих эпоксидных смол и 4,4'-диаминодифенилсульфона.....	56
2.4	Методы анализа.....	57
2.4.1	Определение эпоксидного числа.....	57
2.4.2	Элементный анализ.....	57
2.4.3	ИК-спектроскопия.....	57
2.4.4	ЯМР-спектрометрия	58
2.4.5	MALDI-TOF масс-спектрометрия.....	58
2.4.6	Реология	58
2.5	Методы испытаний	58
2.5.1	Испытания на растяжение.....	58
2.5.2	Испытания на изгиб	59
2.5.3	Ударная вязкость по Изоду	59
2.5.4	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	60
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	61
3.1	Фосфазенсодержащие бензоксазины на основе феноксиарилоксициклотрифосфазенов, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а).....	62
3.1.2	Синтез феносихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле	63
3.1.3	Синтез смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) и БФА акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле	71

3.1.4	Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)	83
3.2	Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ).....	95
3.2.1	Синтез и характеристика ФЭС-БФФ	96
3.2.2	Испытания отверждённых композиций ФЭС-БФФ	109
3.3	Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА)	112
4	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	123
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Развитие современных технологий в таких областях, как авиация, космонавтика, электроника и машиностроение, требует создания новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными механическими свойствами, повышенной прочностью, термо-, тепло- и огнестойкостью [1].

При этом необходимо учитывать экономические аспекты производства ПКМ, включая доступность и стоимость исходных мономеров и сырья для них, а также эффективность производственного процесса.

С 1940-х по 1960-е годы основными связующими для ПКМ были феноло- и аминотформальдегидные олигомеры. После 60-х годов широкое применение получили эпоксидные смолы. В последнее время внимание учёных всё больше привлекают полибензоксазины — аналоги фенольных и аминотформальдегидных смол. Их получают одновременным взаимодействием аминов, фенолов и формальдегида [1].

В настоящее время проводится всё больше работ по синтезу специальных мономеров фосфазеновой природы, в первую очередь на основе гексахлорциклотрифосфазена, в том числе и фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол, на основе которых получают материалы с высокими механическими и термическими характеристиками. Также проводятся исследования композиций на основе бензоксазиновых мономеров в сочетании со связующими другой природы, в том числе эпоксидной, что возможно благодаря структуре образующихся полибензоксазинов, позволяющей образовывать сополимеры.

Несмотря на обилие работ по синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных смол, на данный момент пока остаются слабоизученными физико-механические свойства пластиков на их основе, в том числе для перспективных методов синтеза.

В сочетании со стоящей в настоящее время перед российской химической отраслью задачей по разработке собственных компонентов и модификаторов связующих для ПКМ, особенно для ответственных областей применения являются актуальными исследования по усовершенствованию методов синтеза бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол фосфазеновой природы, изучения их взаимного влияния на технологические свойства связующих и физико-механические и термические – материалов, получаемых на их основе.

Объектом исследования являются модификаторы и способы модификации эпоксидных и бензоксазиновых связующих для полимерных материалов.

Предметом исследования – модифицированные фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры (ФБ) и эпоксидные смолы (ФЭС) на основе гексахлорциклотрифосфазена.

Степень разработанности темы. Первые фосфазены были синтезированы в 1834 г. Либихом и Вёлером. Начиная с 50-х годов 20-го века количество исследований по тематикам синтеза, исследования структуры и свойств фосфазенов расчёт почти лавинообразно, и в последние 20-30 лет всё больше исследований появляется по синтезу фосфензодержащих бензоксанов и эпоксифосфазенов и изучению их свойств.

Существует два основных метода получения эпоксифосфазенов – 1) эпоксидирование ненасыщенных органоксифосфазенов и 2) взаимодействие гидроксиарилкислородсодержащих фосфазенов с эпихлоргидрином или другими глидилсодержащими соединениями.

В ряде работ были проведены исследования посвящённые проблемам повышения эффективности и технологичности методов синтеза эпоксифосфазенов, изучению способов синтеза фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и свойств их полимеров, изучению связующих на основе фосфазенсодержащих эпоксидных смол и их свойств. Однако в трудах учёных не был рассмотрен ряд методов получения фосфазенсодержащих

эпоксидных и бензоксазиновых мономеров, способных повысить эффективность их получения, и дополнительно позволяющих регулировать их степень функциональности, а также не охвачены свойства композиций на основе сочетания фосфазенсодержащих бензоксазинов и эпоксидных смол.

Цель исследования. Разработка методик синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров, позволяющих повысить технологичность процесса их получения, а также регулировать функциональность получаемых специальных мономеров. Изучение физико-механических и термических свойств полученных продуктов.

Задачи работы.

1. Разработка методики синтеза модельных систем феноксилорфосфазенов с возможностью технологично получать гидроксилорфосфазены на их основе;
2. Разработка методики синтеза модельных систем гидроксилорфосфазенов;
3. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров (ФБ) на основе гидроксилорфосфазена, бисфенола А и анилина;
4. Разработка одностадийной методики синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС) на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола F в среде эпихлоргидрина;
5. Проведение испытаний и анализ реологических, термических и других характеристик композиций на основе полученных ФЭС;
6. Сборка установки синтеза ФЭС одностадийным методом, отработка масштабированной до 10 л реактора методики; наработка партии ФЭС для опытных испытаний.

Научная новизна.

При исследовании состава методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ПМР и ЯМР ^{31}P спектроскопии и физико-механических свойств ФЭС на основе бисфенола F обнаружена корреляция между динамикой изменения состава полученных ФЭС и свойствами их отверждённых пластиков.

Впервые получены и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии (элементный анализ на P и Cl) ФЭС на основе бисфенола F, ФЭС и бензоксазиновые мономеры на основе фенола и бисфенола A с регулируемой функциональностью.

С использованием ЯМР ^{31}P спектроскопии установлено время протекания реакции замещения при синтезе модельных систем феноксихлорфосфазенов и гидроксиарилоксифеноксифосфазенов и установлена корреляция экспериментальных и расчётных данных.

Теоретическая и практическая значимость работы. Найдена зависимость экстремального характера физико-механических свойств композиций от содержания ФЭС на основе бисфенола F. Разработанные методики синтеза ФЭС и ФБ позволяют получать модифицированные фосфазеном компоненты связующих более технологичным способом, на стадии планирования была выбрана сырьевая база с учётом доступности и наличия производства в России. Нарботаны опытные партии фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола A и переданы для их испытаний в материалах компаниями АО «Композит» и НИУ МИЭТ. Проведены испытания и подтверждены перспективы их применения в термостойких печатных платах.

Методология и методы исследования.

Синтезируемые ФЭС и ФБ были охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, MALDI-TOF, рентгенофлуоресцентной спектрометрии (элементный анализ на P и Cl), эпоксидное число было определено по ГОСТ Р 56752-2015.

Температурный профиль вязкости измеряли на реометре MCR 302 (Anton Paar, Грац, Австрия).

Температуру стеклования определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Selb, Германия) по ГОСТ Р 55135-2012.

Механические свойства отверждённых композиций (испытания на растяжение, изгиб и ударная вязкость) проводили на универсальной электромеханической машине для испытаний на растяжение 50ST (Tinius Olsen, Redhill, Великобритания) по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012), испытания на изгиб – по ГОСТ Р 56810-2015 (ASTM D790-10), Испытания на ударную вязкость по Изоду проводились на машине Изод-Шарпи К 1053 (ATS FAAR, Cassina De' Pecchi, Италия) по ГОСТ 19109-2017.

Положения, выносимые на защиту.

- Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F одностадийным методом, характеристики полученных продуктов и исследование механических свойства отверждённых на их основе композиций;
- Синтез ФЭС и ФБ на основе модельных систем феноксихлорциклотрифосфазенов и гидроксарилоксифеноксициклотрифосфазенов;
- Установление оптимальных условий при синтезе модельных систем феноксихлорфосфазенов и гидроксарилоксифеноксифосфазенов с необходимой степенью замещения.

Степень достоверности результатов. Состав синтезированных соединений был подтверждён современными физико-химическими методами. Свойства композиций на основе полученных веществ были изучены с помощью комплекса современных инструментальных методов.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» 2024 (г. Нальчик, Россия, 2024 г.), XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-2024 (г. Нижний Новгород, Россия, 2024 г.) и Кирпичниковских чтениях – XV – Международной конференции молодых учёных, студентов и аспирантов –

2021 (г. Казань, Россия, 2021 г.), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2019» и «Ломоносов-2020».

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 14 печатных работах, из них 3 в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Личный вклад автора. Соискатель самостоятельно определил цель и задачи исследований, осуществил разработку методов и подходов при постановке экспериментов, лично осуществил обработку полученных данных, проанализировал и обобщил результаты исследований.

Финансовая поддержка.

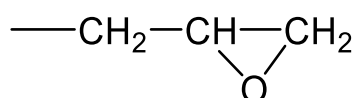
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSSM-2024-0009 «Фосфор и кремний содержащие олигомеры и полимеры, в качестве компонентов полимерных композиционных матриц).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы 136 страниц, включая 32 рисунка, 22 таблицы, библиографию из 102 наименований.

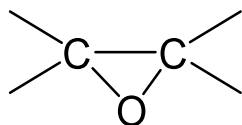
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика эпоксидных смол и их применение

Эпоксидные смолы – олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых 1-I либо эпоксидных групп 1-II; способны под действием отвердителей превращаться в сшитые (сетчатые) полимеры. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах или цепях, глицидиловые – чаще всего на концах цепей [2].



1-I



1-II

Эпоксидные смолы представляют собой один из наиболее универсальных классов полимеров с различными применениями, такими как покрытия, автомобильная грунтовка, печатные платы, герметики для полупроводников, клеи и аэрокосмические композиты. Большинство отвержденных эпоксидных смол обеспечивают аморфные термореактивные материалы превосходной механической прочностью и ударной вязкостью; выдающиеся химическую, влаго- и коррозионную стойкость; хорошие термические, адгезивные и электрические свойства; отсутствие выделения летучих веществ и низкая усадка при отверждении и стабильность размеров – уникальная комбинация свойств, обычно не встречающаяся ни в одном другом пластиковом материале. Эти превосходные эксплуатационные характеристики в сочетании с выдающейся универсальностью рецептур и разумными затратами получили широкое признание эпоксидных смол в качестве материалов выбора для множества применений для склеивания, конструкционных и защитных покрытий.

Коммерческие эпоксидные смолы содержат алифатические, циклоалифатические или ароматические основные цепи и доступны в широком диапазоне молекулярных масс от нескольких сотен до десятков тысяч. Наиболее широко используемыми эпоксидными смолами являются производные глицидилового эфира бисфенола А. Способность эпоксидной группы с высокой степенью деформации реагировать с широким спектром отвердителей при различных условиях и температурах придает эпоксидным смолам дополнительную универсальность. Основное промышленное применение эпоксидных смол в терморезистивных применениях. Обработка отвердителями дает нерастворимые и трудноразрешимые терморезистивные полимеры. Чтобы облегчить обработку и модифицировать свойства отвержденной смолы, в композиции могут быть включены другие составляющие: наполнители, растворители, разбавители, пластификаторы, катализаторы, ускорители и загустители.

Эпоксидные смолы впервые были предложены на коммерческой основе в конце 1940-х годов и в настоящее время используются в ряде отраслей промышленности, часто в требовательных приложениях, где необходимы их характеристики производительности и их умеренно высокие цены оправданы. Однако ароматические эпоксидные смолы находят ограниченное применение в наружных применениях из-за их плохой устойчивости к ультрафиолетовому (УФ) свету. Эпоксидные терморезистивные материалы с высокой степенью сшивки являются хрупкими и часто модифицируются с помощью загустителей для улучшения ударопрочности. Наиболее широко используются эпоксидные смолы в защитных покрытиях (> 50%), в конструкционных применениях, электротехнике, печатных платах, полупроводниковых герметиках; оснастках, литье; напольных покрытиях и клеях. Новые, растущие приложения включают литографические чернила и фоторезисты для электронной промышленности [3].

Основными базовыми эпоксидными смолами являются смолы на основе диана, бисфенола F и резорцина, суммарно занимаю более 95% рынка.

Жидкие эпоксидные смолы на основе бисфенола А используются в производстве лакокрасочных, напольных покрытий и связующих для ПКМ, где их низкая вязкость облегчает переработку. Также значительное их количество используется в качестве исходных материалов для производства твердых эпоксидных смол с более высокой молекулярной массой и бромированных эпоксидных смол [4], а также для преобразования в эпоксидные производные, такие как эпоксидные виниловые эфиры, эпоксидные акрилаты и др. Эпоксидные смолы, полученные из бисфенола А, чаще всего отверждаются с помощью ангидридов, алифатических аминов, фенолов или полиамидов, в зависимости от желаемых конечных свойств. Некоторые из выдающихся свойств – это превосходные электрические свойства, химическая стойкость, термостойкость и адгезия. Отверждённые диановые эпоксидные смолы дают герметичные сшитые структуры, обладающие хорошей прочностью и твердостью, но ограниченными гибкостью и ударной вязкостью.

Твёрдые эпоксидные смолы на основе ДГЭБА широко используются в лакокрасочной промышленности. Более длинные цепи обеспечивают большее расстояние между перекрестными сшивками, когда они соединяются через концевые эпоксидные группы, в результате чего повышается гибкость и вязкость. Кроме того, смолы могут быть отверждены через несколько гидроксильных групп вдоль цепей с помощью сшивателей, таких как фенолформальдегидные резольные смолы или изоцианаты, для создания различных сетевых структур и характеристик [3].

Суммарный объём рынка эпоксидных смол на 2000 год 1,15 млн т/год и 15-20 млрд долл./год с ростом в 5% в год, примерно треть рынка занимают страны Северной Америки, ещё треть – Китай, где действуют десятки производителей смол. Примерно 90-95% данного объёма составляют жидкие и твёрдые диановые эпоксидные смолы.

Эпоксидные смолы на основе бисфенола F обладают низкой вязкостью демонстрирует несколько более высокую функциональность, чем

немодифицированные бисфеноловые жидкие смолы А. Кристаллизация, часто являющаяся проблемой жидких бисфенольных А смол, уменьшается при использовании бисфенольной F смолы. Следовательно, доступны некристаллизующиеся жидкие эпоксидные смолы, которые являются смесями ДГЭБА и эпоксидной смолы бисфенола F. ЭС на основе бисфенола F используются главным образом в качестве функциональных разбавителей в тех областях применения, где требуется низкая вязкость и высокая производительность системы смол (например, покрытия, не содержащие растворителей). Более высокий уровень наполнителя и более быстрое высвобождение пузырьков возможны благодаря низкой вязкости. Более высокие содержание эпоксидных групп и функциональность эпоксидных смол бисфенола F обеспечивают более высокую химическую стойкость по сравнению с обычными эпоксидными смолами бисфенола А. Эпоксидные смолы бисфенола F используются в системах с высоким содержанием твердых веществ, таких как футеровка резервуаров и труб, промышленные полы, покрытие дорог и мостовых, структурные клеи, шпатлевки, покрытия, и электрические лаки [3].

Глицидиловые эфиры резорцина составляют особую группу эпоксидных смол, применяемых в авиакосмической технологии при изготовлении композиционных материалов, а также высокопрочных и теплостойких вакуум-плотных клеёв; они являются более реакционноспособными, что облегчает разработку рецептур быстроотверждаемых клеёв, в сравнении с эпоксидиановыми смолами обладают более высокими прочностными характеристиками, теплостойкостью, адгезией, но также обладают и рядом недостатков – являются более токсичными, обладают меньшей эластичностью и имеют более высокую стоимость, чем диановые эпоксидные смолы [5]. Основными производителями резорциновых эпоксидных смол являются ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", г. Санкт-Петербург и CVC Thermoset Specialties.

1.2 Синтез и способы модификаций эпоксидных смол

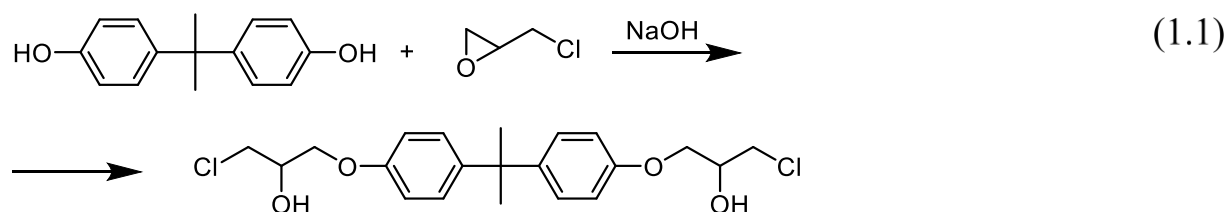
1.2.1 Методы синтеза базовых эпоксидных смол

1.2.1.1 Получение эпоксидных смол на основе бисфенола А

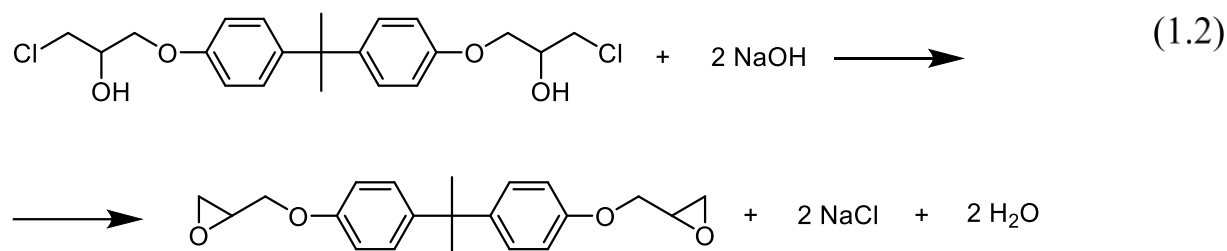
Синтез диановых ЭС, используемых в качестве базовых для получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, реализуется взаимодействием эпихлоргидрина с дианом в присутствии основного катализатора, увеличивающего их нуклеофильность. Диановые эпоксидные смолы, представляющие собой олигомеры общей формулы 1-III образуются в ходе последовательного присоединения эпоксидной группы к фенольной с последующим регенерированием эпоксидной группы в ходе дегидрохлорирования [6].



Реакция протекает в две стадии. На первой стадии гидроксильные группы ДФП взаимодействуют с эпоксидной группой эпихлоргидрина (1.1).



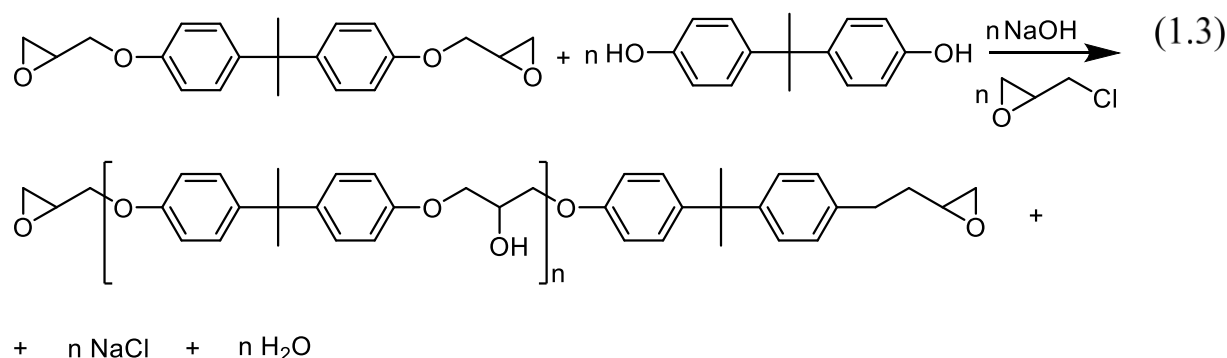
На второй (1.2) – отщепляется хлористый водород и образуется новая эпоксидная группа [7].



Сам процесс проводят в периодическом реакторе смешения, в который сперва загружают растворитель, ЭХГ и ДФП, после чего реакционную смесь доводят до кипения и постепенно (5-8 ч), по причине протекания сильно экзотермической реакции, добавляют водный раствор NaOH (20-50 мас.%), избыточный ЭХГ и вода непрерывно отгоняются в виде равновесной парожидкостной смеси.

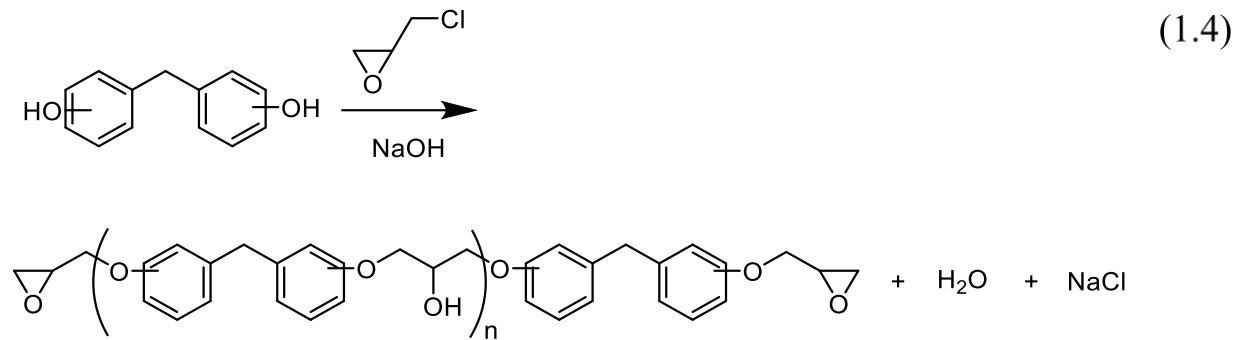
При получении низкомолекулярных смол ($n = 0,2$) молярное соотношение дифенилолпропана и эпихлоргидрина 1:(8-10).

ЭС с большей молекулярной массой (1.3) получают подобным вышеописанному методом, но при молярном соотношении 1:(1,5-1,9); в качестве растворителей применяются: ксилол, толуол, их смеси с бутанолом или циклогексаном [8].



1.2.1.2 Получение эпоксидных смол на основе бисфенола F

Смолы на основе бисфенола F получают аналогично диановым – поликонденсацией эпихлоргидрина (1.4) с соответствующим бисфенолом. Процесс проводят в щелочной среде, для нейтрализации образующегося хлористого водорода.

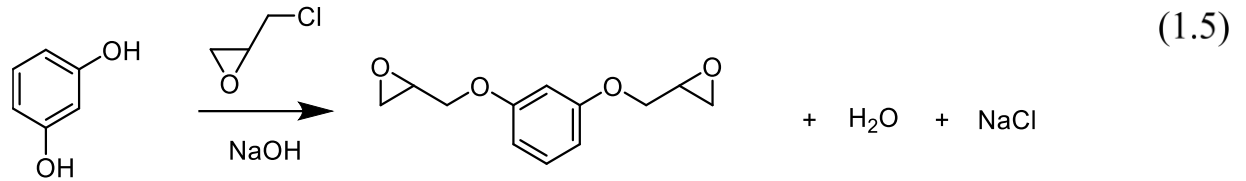


При синтезе эпихлоргидрин берётся в значительном избытке – синтез может проводиться в среде ЭХГ. Реакционную смесь доводят до кипения и в течение процесса добавляют водный раствор NaOH, гидроксид натрия берётся исходя из количества фенольных групп; непрореагировавший эпихлоргидрин и воду непрерывно отгоняют из зоны реакции в виде равновесной паровой смеси. В результате образуется смола с вязкостью 4000 – 6000 мПа·с и средней степенью олигомеризации составляет $n = 0,15$ [3].

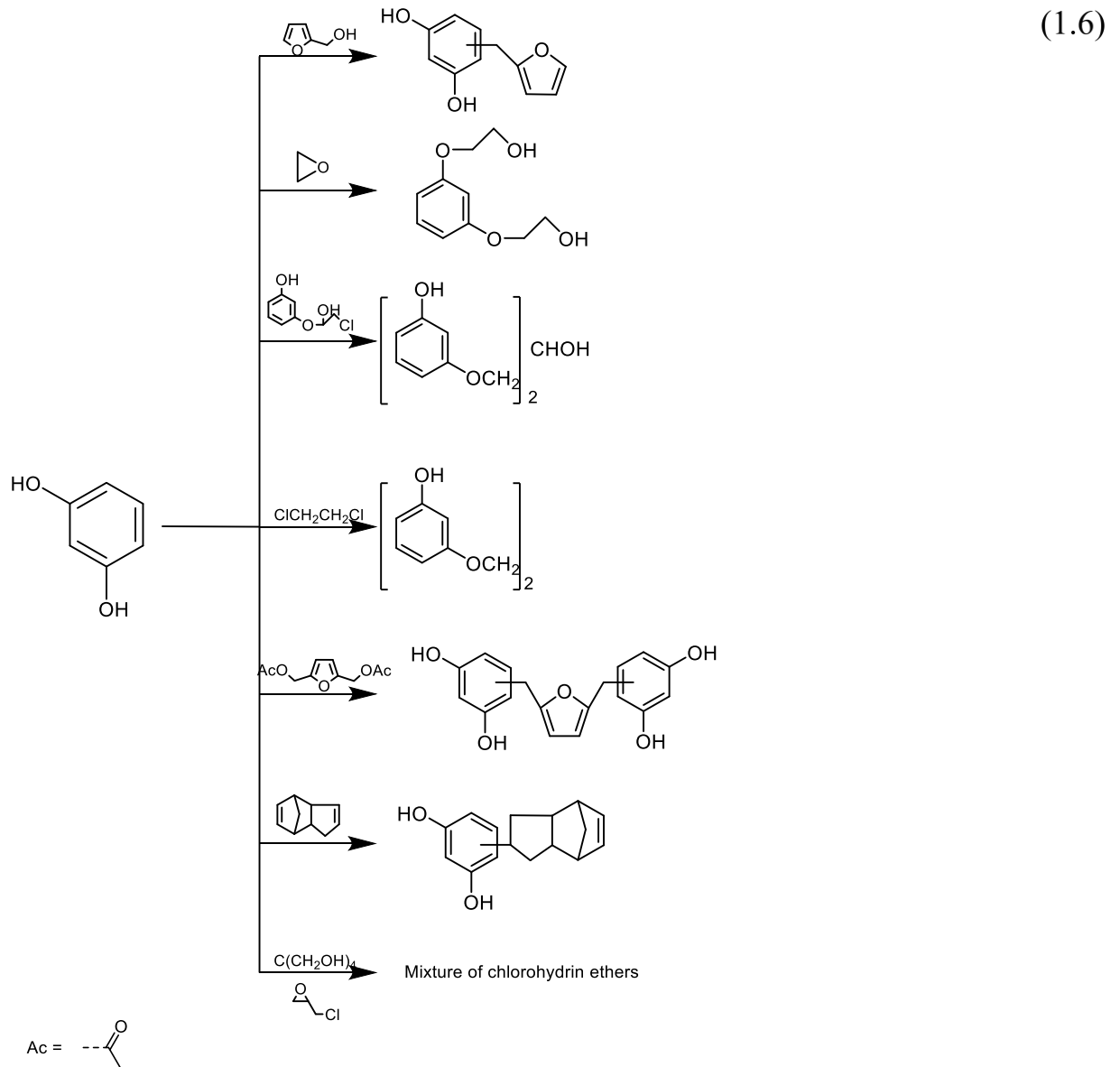
1.2.1.3 Получение эпоксидных смол на основе резорцина,

Резорциновые эпоксидные смолы получают периодическим способом. В реактор, снабжённый механическим перешивающим устройством, загружают резорцин и эпихлоргидрин с мольным соотношением реагентов 1:10. Реакционную смесь нагревают до 100-125 °С, затем постепенно добавляют 50% масс. раствор гидроксида натрия, исходя из 5% мольного избытка к количеству фенольных групп резорцина. В ходе процесса отгоняют равновесную паровую смесь эпихлоргидрин-вода, который разделяют в жидкостном сепараторе, и выделенный эпихлоргидрин возвращают в реакционную смесь. Раствор гидроксида натрия добавляют в течение 1-1,5 часов. После полного добавления NaOH процесс продолжают до полной отгонки воды, что занимает 2-2,5 часа. После этого полностью отгоняют эпихлоргидрин сперва при атмосферном давлении, затем под вакуумом. В полученную смесь добавляют ацетон для растворения эпоксидную смолы, затем раствор фильтруют от образовавшейся соли – хлорида натрия[9]. Из

отфильтрованного раствора отгоняют ацетон и получают конечный продукт с выходом 96% [10]. Процесс описывается уравнением реакции (1.5):



Для получения резорциновых эпоксидных смол с повышенными механическими, адгезионными и иными эксплуатационными характеристиками резорцин может подвергаться предварительной модификации (1.6), при этом синтез смол на основе полученных дифенолов аналогичен вышеописанному. Полученные смолы применяются в судостроении, также в электронной промышленности [11].



1.2.2 Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы

Циклофосфазены обладают комплексом ценных термических свойств – огнестойкостью, способностью к самозатуханию и являются наиболее перспективными фосфорсодержащими антипиренами [12]. Причиной наличия комплекса данных свойств является содержание в составе ФЭС фосфора и азота. Во время горения изделия выделяется инертный газ и образуется высокопористый кокс, обеспечивающие тепловую изоляцию и предотвращающие горение. Помимо огнестойкости они также способствуют улучшению механических свойств [13].

ЭФ условно разделяются на два типа по способу синтеза: 1) эпоксидирование ненасыщенных органофосфазенов и 2) взаимодействие гидроксидарилорифосфазенов с эпихлоргидрином или другими глидилсодержащими соединениями [14]. Основными проблемами повсеместного распространения ФЭС являются многостадийность, сложность и дороговизна процесса [15].

Фосфазенсодержащие ЭС могут быть также получены путём введения фосфазеновых антипиренов аддитивного типа в композицию эпоксидного связующего.

1.2.2.1 Методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол по реакции эпоксидирования ненасыщенных органофосфазенов

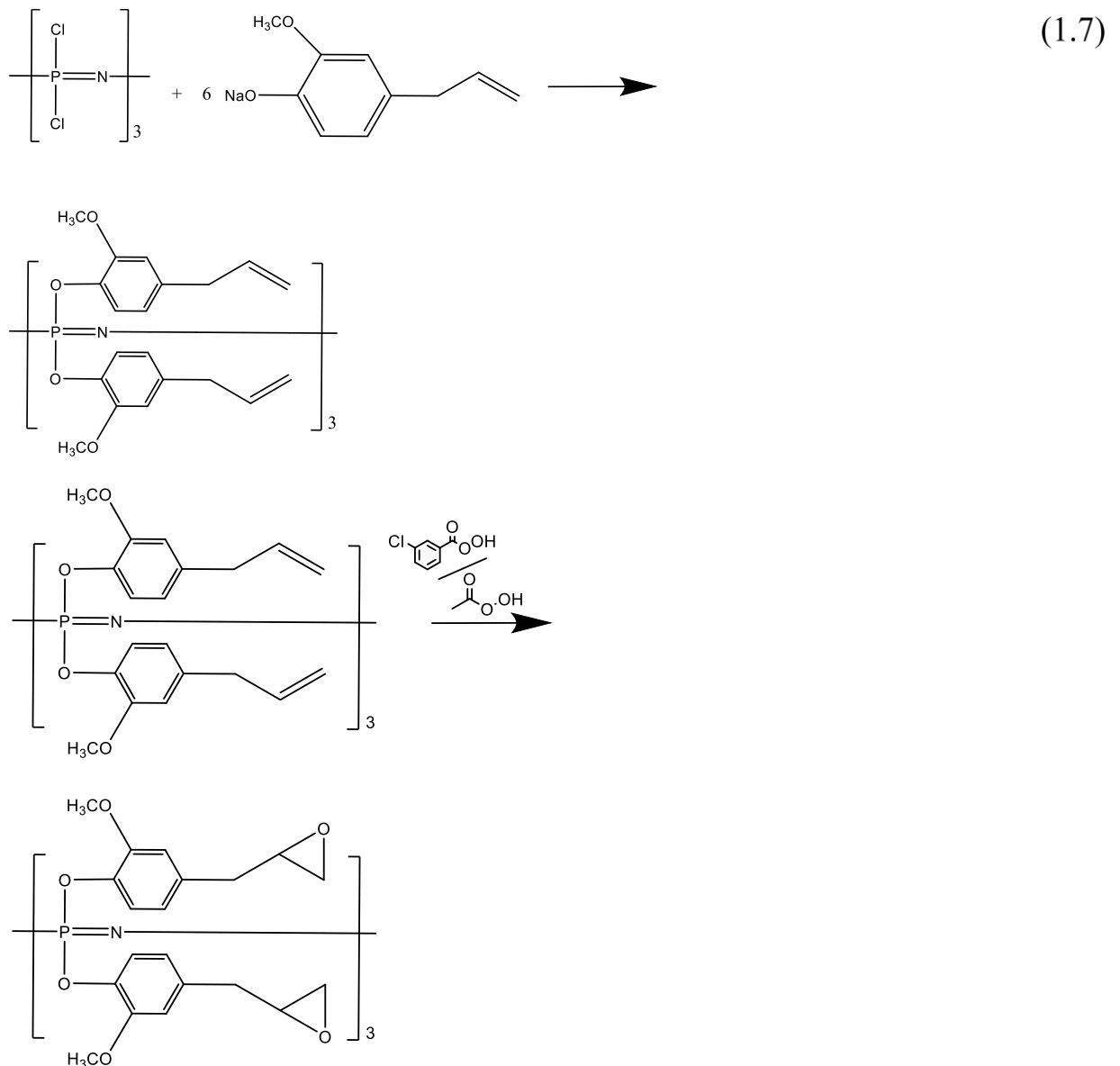
Эпоксидирование ненасыщенных органофосфазенов является одним из основных методов получения ФЭС [16–20]. Непредельные связи могут входить в состав заместителя как изначально, так и быть введены в состав заместителей, вводимых в органофосфазены в ходе дальнейшей превращений [14], [21].

В работе [19] описан способ получения эпоксифосфазенов на основе эвгенола и гексахлорциклотрифосфазена. Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) является самым распространённым ненасыщенным заместителем. Высокая

стабильность, отсутствие склонности к гомополимеризации по аллильной группе делает его идеальным для получения ЭО данным методом [14].

При использовании слабых гетерогенных акцепторов хлороводорода, таких, как карбонат калия, эвгенол плохо замещает хлор в хлорциклофосфазенах, [14], но нормально протекает при применении гидроксида натрия. Другой метод заключается в применении суспензии фенолята эвгенола в органическом растворителе [19].

Синтез проводится в два этапа – на первом взаимодействием ГХФ и фенолята эвгенола образуется гексикис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (1.7), который впоследствии эпоксидируется избытком м-хлорнадбензойной или надуксусной кислот [19].



В работе [14] описана методика получения похожего продукта. В описанном случае продукт отличался уменьшенной функциональностью за счёт предварительного внедрения в фосфазен нефункционального 2,2'-бифенола. Синтез спирозамещённого производного 2,2'-бифенола и гексахлорциклотрифосфазена проводили межфазной реакцией в смеси хлорбензол + вода в присутствии тетрабутиламмоний бромида. Дальнейшее получения эпоксифосфазена аналогично вышеописанному методу.

Также возможно получение эпоксифосфазенов на основе высших циклофосфазеновых гомологов. Это может иметь практический интерес в силу снижения затрат на их разделение. Данный метод описан в работах [22], [23] и аналогичен методу [19].

Эпоксифосфазены, получаемые эпоксидированием ненасыщенных связей, помимо эвгенола, также синтезируют из производных гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, получаемого из 4-метоксифенола с последующим диметилированием посредством кислот Льюиса (обычно VBr_3) и гидролизом данного соединения избытком воды, и органического галогенпроизводного с ненасыщенной связью, таких, как аллилбромид, 3-бутеноилбромид, или его гомологи – 4-пропеноил бромид и 10-унодеконоил бромид, которые затем эпоксидируются избытком м-хлорнадбензойной или надуксусной кислот [14]. Данный метод отличается от описанных ранее тем, что ненасыщенная группа внедряется в фосфазен не сразу на этапе получения арилоксифосфазена, а на следующем этапе.

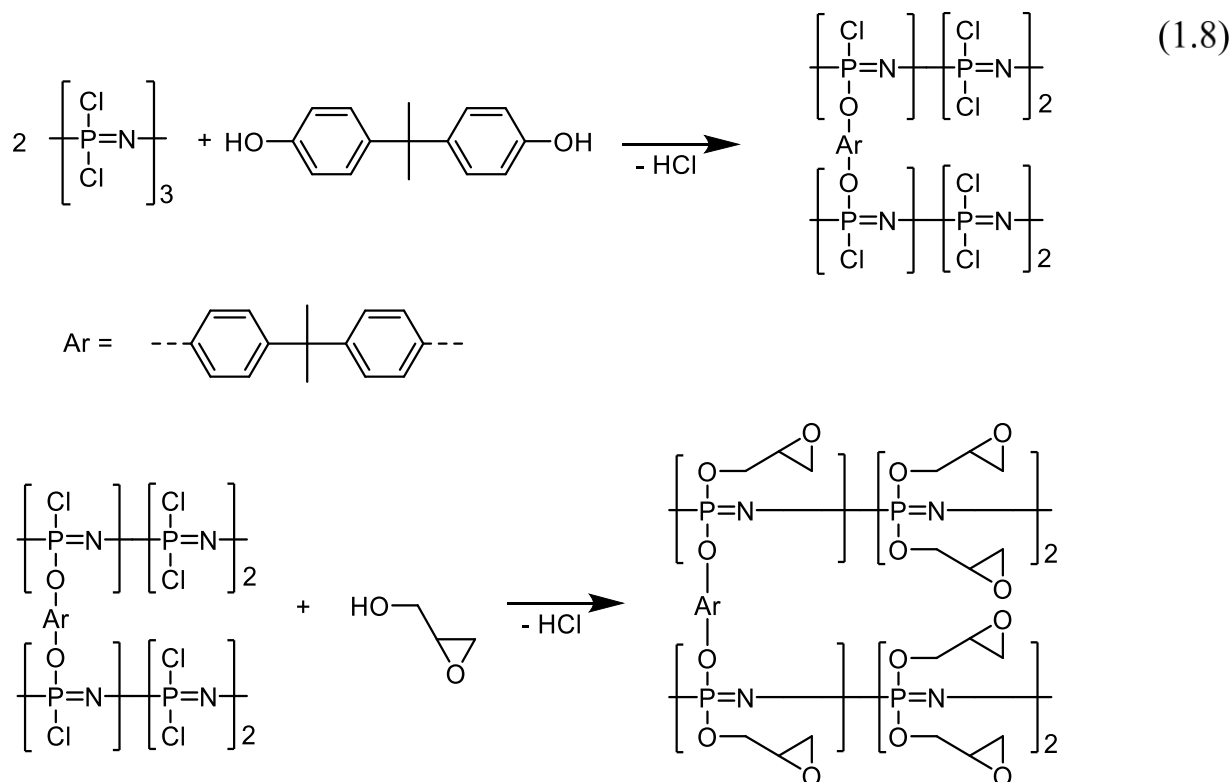
1.2.2.2 Методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол реакцией с глицидильными соединениями

Основным методом синтеза ФЭС является процесс взаимодействия функциональных органофосфазенов с эпихлоргидрином или другими глицидилсодержащими соединениями [14].

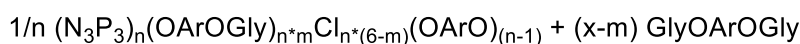
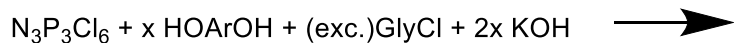
Данный тип метода синтеза ФЭС можно разделить на два основных: 1) многостадийный, 2) одностадийный. Первый отличается поэтапностью

синтеза – сперва внедрение заместителей с гидроксильными группами фосфазен и при необходимости дополнительная функционализация, затем эпоксицирование эпихлоргидрином или его гомологами. Второй метод подразумевает одновременное введение в реакционную среду фосфазена, гидроксиарилокси-заместительного реагента и эпоксицирующего реагента (чаще всего эпихлоргидрин) и параллельной протекание образования органофосфазена и его эпоксицирования в одной системе.

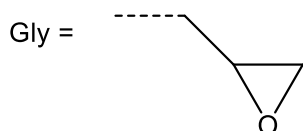
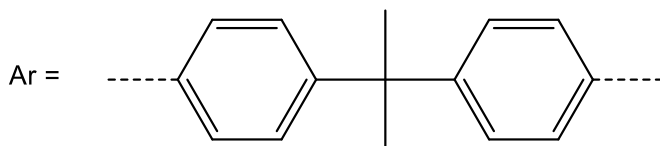
Метод 1) представлен в работах [14], [24–28]. И в общем случае может быть описан схемой (1.8) из работы [24]. В ней на первой стадии получали гидроксиарилоксифосфазен на основе ГХФ и бисфенола А, и на второй стадии проводили эпоксицирование в среде эпихлоргидрина.



Метод 2) описан в работах [15], [29]. И может быть описан схемой (1.9) из работы [15]. В данном случае в реактор одновременно загружали гексахлорциклотрифосфазен, бисфенол А в избыток эпихлоргидрина, и затем, после растворения реагентов, добавляли щёлочь, в результате чего происходили образование органофосфазена и его параллельное эпоксицирование.



$$x = 12-24; n = 1-10; m = 3-5$$



1.2.2.3 Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы, полученные введением фосфазеновых антипиренов аддитивного типа

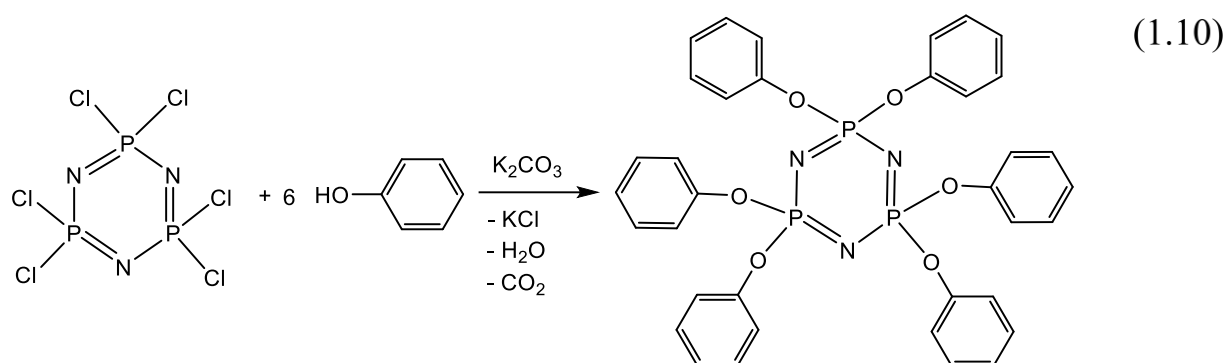
В источнике [30] описаны исследования влияния введения гексахлорциклотрифосфазена (ГФФ) в состав композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20, отверждённой 4,4'-диаминодифенилсульфоном, на огнестойкость, в рамках исследования проведены испытания на стойкость к горению по ГОСТ 28157-89.

По результатам испытаний композиция с содержанием фосфора 2,5% по массе (18,66 мас.% ГФФ) отнесена к классу веществ ПВ-1, а композиция, содержащая в своем составе 5% фосфора (37,31 мас.% ГФФ), имеет степень горючести ПВ-0.

Преимуществами ГФФ являются его высокая совместимость с большинством синтетических полимеров, безопасность и нетоксичность в составе композиций и при воздействии огня, рекордная термостойкость среди фосфорорганических антипиренов (температура 5% потери массы > 350°C). ГФФ может применяться для повышения огнестойкости и понижения горючести кабельных материалов на основе ПЭВД, состав композиции которого: ПЭВД 30-35%, этиленвинилацетат 18-25%, ГФФ 1-10%, гидроксид

магний 25-35%, гидроксид алюминия 12-18%. При содержании 10% в полимерных материалах на основе бензоксазинов позволяет достичь класс огнестойкости UL94 V-0, напряжение на пробой 47 кВ, предел прочности при изгибе 596 МПа. Также может применяться в поликарбонатах, АБС-пластиках, полипропилене, полиамиде-6 [31–37]. Однако в силу высокой стоимости в настоящее время ещё не нашёл широкого распространения на рынке.

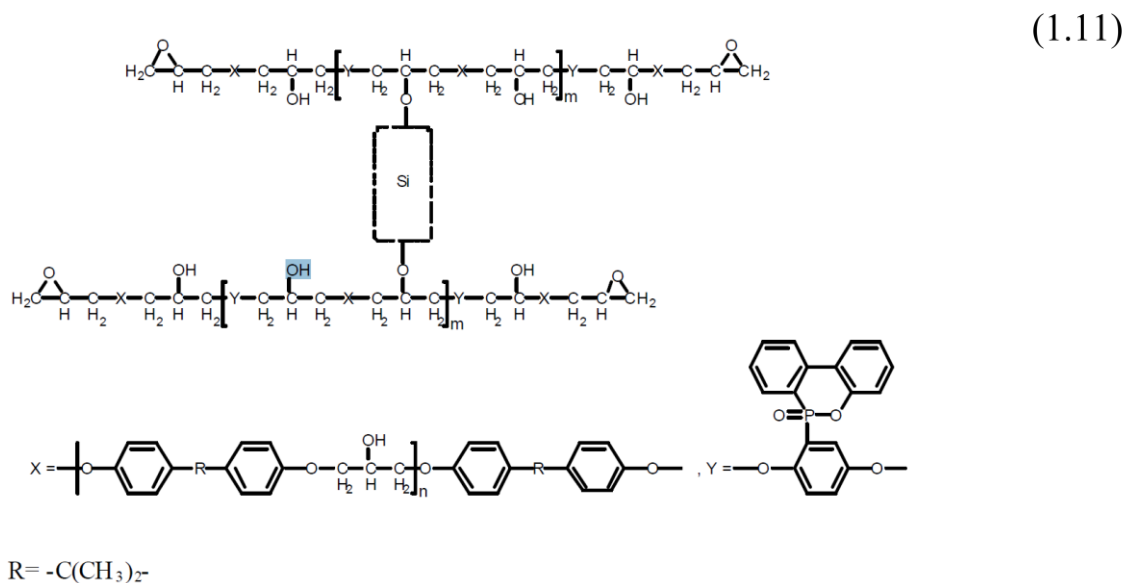
В работе [30] описан способ получения ГФФ в среде ацетонитрила взаимодействием ГХФ и фенола в присутствии карбоната калия в качестве катализатора и акцептора хлороводорода (1.10). Процесс проводили в течение 12 часов при температуре кипения растворителя. В итоге были получены кристаллы светло-желтого цвета [30].



1.2.3 Аналоги фосфазенсодержащих эпоксидных смол

В роли аналогов ФСЭС выступают кремний- и иные фосфорсодержащие эпоксидные смолы. Модифицированные ЭС данного класса обладают высокими показателями огнестойкости, кислородного индекса, в частных случаях высокими механическими свойствами в сочетании с выдающимися термическими свойствами, благодаря чему некоторые марки этого класса смол применяются в авиастроении и ответственных изделиях, однако в силу высокой стоимости, многостадийности, как самого процесса синтеза, так и цепочки получения от сырья до продукта, встречаются в крайне специальных отраслях.

Наиболее успешные КФЭС производятся компанией KUKDO Chemical (Kunshan) Co., Ltd., со структурой (1.11) [38].



Менее распространённые КФЭС являются: триглицидилоксифенилсилан 1-IV, диглицидилоксиметилфенилсилан 1-V, бис(3-глицидилокси)фенилфосфиноксид 1-VI. Приведённые ЭС в настоящее время производятся в лабораторных масштабах и проходят испытания эксплуатационных свойств.

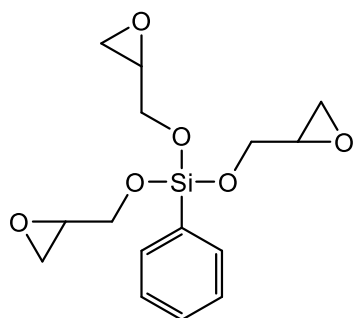
1.2.3.2 Получение триглицидилоксифенилсилана

Используется в составах огнестойких связующих, значительно повышая огнестойкость [39]. При 800°С выход кокса составляет 40% [40].

Триглицидилоксифенилсилан 1-IV получают взаимодействием фенилтриметоксисилана с эпихлоргидрином.

Фенилтриметоксисилан, воду и моногидрат п-толуолсульфоновой кислоты смешивают, после чего перемешивают при 20°С в течение 30 мин. Затем к реакционной смеси добавляют эпихлоргидрин хлорид бензилтриметиламмония. Реакционную смесь при этом нагревают до 60°С. Затем добавляют NaOH и реакционную смесь перемешивают при 60°С в течение 1,5 часов. Избыток эпихлоргидрина отгоняют при 60°С в вакууме. Остаток охлаждают до комнатной температуры и затем растворяют в

дихлорметане. Нерастворенную соль удаляют вакуумной фильтрацией. После отгонки растворителя продукт представляет собой вязкую жидкую кремнийсодержащую эпоксидную смолу TGPS. Выход составляет 85% [41].



1-IV

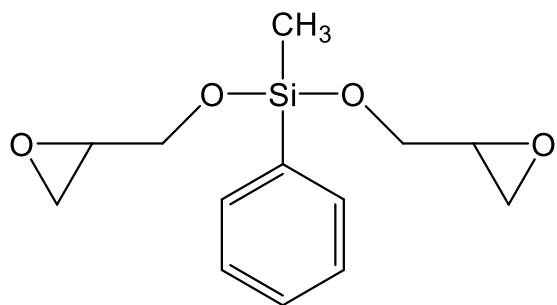
1.2.3.3 Получение диглицидилоксиметилфенилсилана

Используется для повышения огнестойкости. Отверждается бис(4-аминофенокси)диметилсиланом.

Диглицидилоксиметилфенилсилан 1-V получают взаимодействием метилфенилсилана с глицидолом при дегазации аргоном в среде толуола в присутствии катализатора Уилкинсона.

Смешивают безводный толуол, сухой глицидол и катализатор Уилкинсона. Раствор дегазируют аргоном и нагревают при 60°C в течение 30 минут, после чего по каплям в течение 1 часа добавляют метилфенилсилан. Сильное выделение H₂ наблюдается немедленно, и реакционная смесь поддерживается под повышенным давлением аргона в течение всего хода реакции, чтобы вывести газообразный H₂ из реакционной смеси. Раствор перемешивают при 60°C в течение 1 часа для обеспечения полного превращения и оставляют охлаждаться до температуры окружающей среды в течение ночи. Реакционную смесь промывают водой и фосфатным буфером и органический слой сушат MgSO₄, фильтруют и затем растворитель выпаривают при пониженном давлении. Полученный продукт растворяют в смеси гексан/этилацетат (8:2) и фильтруют через короткую колонку с силикагелем для удаления следов катализатора и других полярных примесей.

Полученный бесцветный раствор концентрируют в вакууме, получая прозрачное масло (выход 74%) [40].



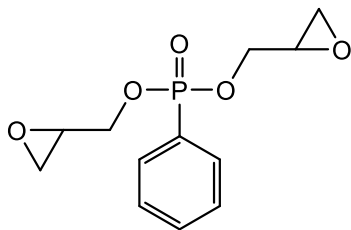
1-V

1.2.3.4 Получение бис(3-глицидилокси)фенилфосфиноксид

Используется в составах огнестойких связующих, значительно повышая огнестойкость индивидуально и совместно с триглицидилоксифенилсиланом. Отверждается полидиметилсилоксаном с конечными бис(3-аминопропил)-группами.

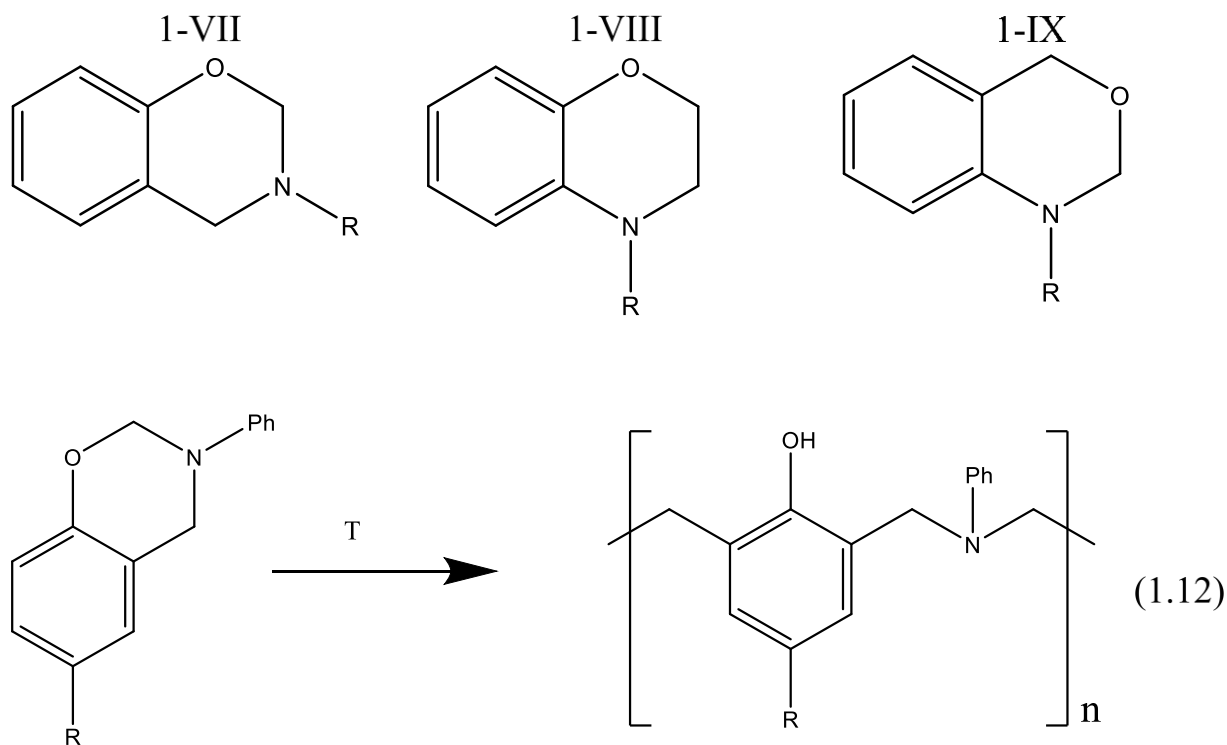
Бис(3-глицидилокси)фенилфосфиноксид 1-VI получают реакцией дихлорангидрида фенилфосфоновой кислоты с глицидолом в среде тетрагидрофурана в присутствии монохлорида меди в качестве катализатора.

Глицидол смешивают с тетрагидрофураном (ТГФ), в раствор добавляют дистиллированный сухой триэтиламин, затем раствор охлаждают до 0°C с помощью ледяной ванны. После добавления Cu_2Cl_2 в раствор капельно в течение 30 мин. добавляют раствор дихлорангидрид фенилфосфоновой кислоты в ТГФ. После выдержки при 0°C в течение 2 ч раствор выдерживают при комнатной температуре ещё 48 ч. Осадитель фильтруют и промывают с 2 мас.% ледяным водным раствором NaOH , а затем с водой, и, наконец, три раза экстрагируют этилацетатом. Экстракт сушат MgSO_4 , затем сконцентрированный. продукт очищали, пропуская его через хроматографическую колонку, в качестве элюента использовалась смесь этилацетата с н-гексаном. Выход конечного продукта составляет 54% [41].



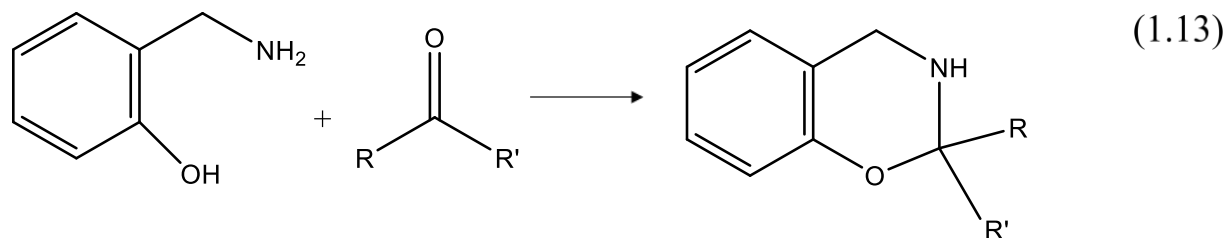
1.3 Общая характеристика бензоксазинов

Бензоксазины являются особым типом аминофенолформальдегидных смол. Для разработки полимерных материалов из всех возможных бензоксазиновых структур представляют интерес только 3,4-дигидро-2Н-1,3-бензо[е]оксазины 1-VII, по причине их отличительной способности полимеризоваться по механизму катионной полимеризации с раскрытием бензоксазинового кольца, рисунок (1.12), [42].



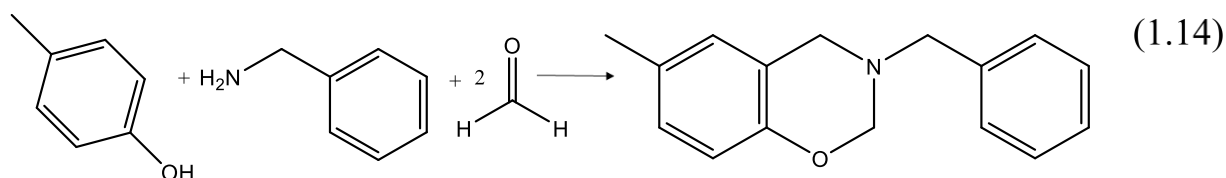
Первые разработки по синтезированию бензоксазинов были сделаны в 1944 году Ф. В. Холли и А. К. Коупом. Метилен-бис-(3,4-дигидро1,3,2-бензоксазин) был получен конденсацией Манниха из о-гидроксибензиламина

и формальдегида (1.13), а также проведен синтез бензоксазинового мономера на основе *o*-аминобензилового спирта и формальдегида [43].

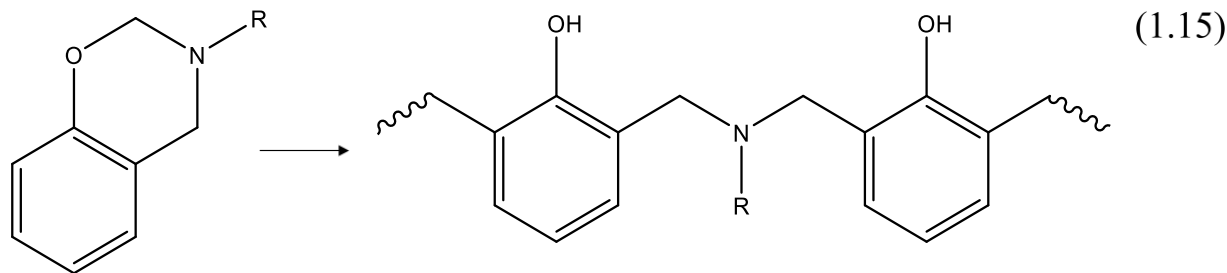


где R,R': -H, -CH₃, n-Pr, n-Bu, n-Hex, Ph.

В 1950-е годы А. Берк предложил одностадийную методику получения бензоксазинов. Паразамещённый фенол, первичный амин и формальдегид были взяты в молярном соотношении 1:1:2 по схеме (1.14).



Берк выяснил, что оксазиновое кольцо преимущественно реагирует со свободными орто-положениями фенольного соединения и образует мостик Манниха (1.15) [44].



Первые упоминания о полимеризации бензоксазинов появились в 1973 году благодаря разработкам Шрайбера. Далее Рисс и его коллеги в 1985 году выяснили, что термически инициируемые и катализируемые фенолом системы могут приводить к полимеризации моноциклического бензоксазина в олигомерные соединения [45,46].

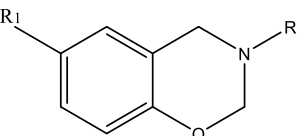
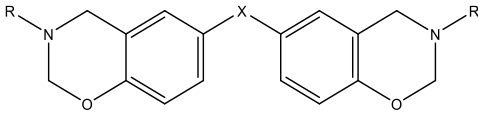
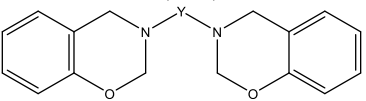
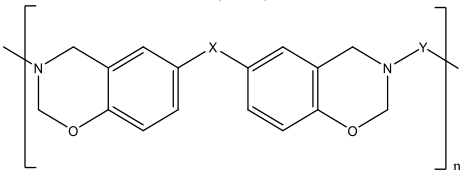
Большой вклад в развитие бензоксазинов внес Ишида, именно он стал первым изучать свойства давно открытого класса соединений. В 1994 году Нинг и Ишида синтезировали бифункциональные бензоксазиновые

мономеры. Они смогли преодолеть низкую степень отверждения соединений. Отвержденные продукты показали хорошую механическую целостность и высокую температуру стеклования [47].

Основываясь на феноменологическом подходе, Ишида и Родригес изучили кинетику отверждения фенольной смолы на основе бензоксазина. Проведя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), ученые пришли к выводу, что отверждение мономеров бензоксазина является автокаталитической реакцией до достижения момента стеклования. После стеклования процесс начинает контролировать диффузия [48]. Каталитический эффект в синтезированном мономере оказывают фенольные структуры со свободными орто-положениями. Это приводит к сокращению периода индукции и увеличению скорости реакции [49].

Бензоксазины классифицируют по функциональности исходных фенолов и аминов. Было принято записывать название как В(n-m), где n и m – функциональность фенола и амина соответственно (таблица 1.1) [42] ,[50].

Таблица 1.1 Классификация бензоксазинов в зависимости от функциональности фенола (n) и амина (m) [42].

n\ m	1	2	>2
1	<p>В(1-1)</p> 	<p>В(2-1)</p> 	Полибензоксазины В(n-1)
2	<p>В(1-2)</p> 	<p>В(2-2)</p> 	В(n-2)
>2	Полибензоксазин В(1-m)	В(2-m)	В(n-m)

Монофункциональные бензоксазины получают через реакцию производных фенола и первичного амина. Их используют в качестве добавок,

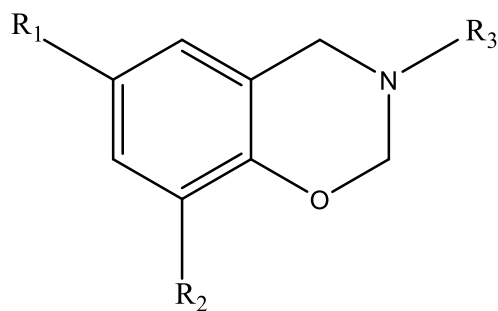
а не связующих, это обусловлено тем, что при полимеризации с раскрытием цикла не формируется пространственная сетка [42].

Образование дифункционального бензоксазина происходит, если в синтезе присутствует одно дифункциональное производное. При полимеризации образуется пространственная сетка, поэтому бензоксазины В(1-2) и В(2-1) используют как основу бензоксазиновых связующих. Важно отметить, что наиболее распространен именно второй тип, благодаря более простому способу получения.

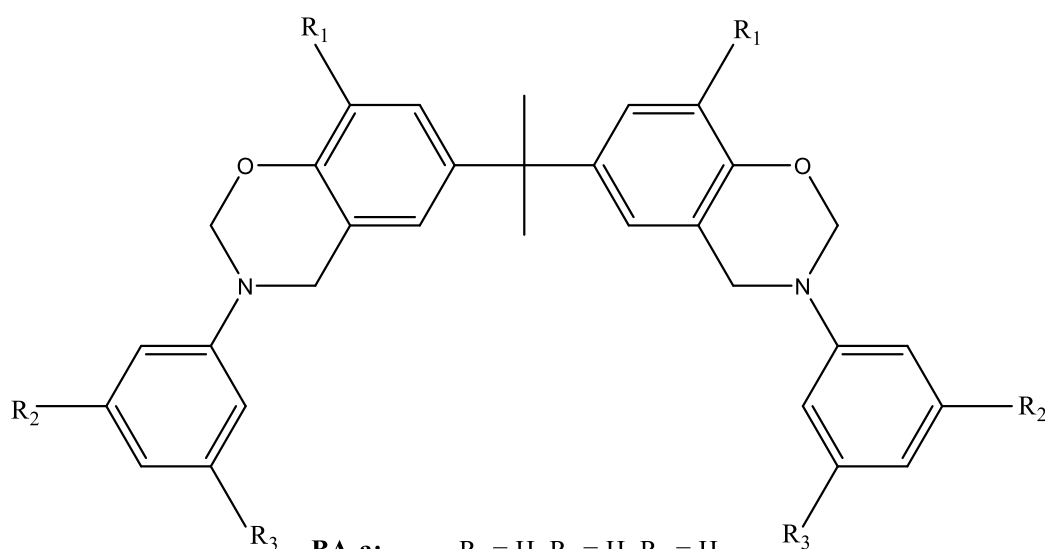
Возможно также использование двух дифункциональных компонентов либо многофункционального фенола, либо многофункционального амина. В этих случаях будут синтезированы полимерные бензоксазины В(2-2), В(3-1), В(1-3), В(n-1), В(1-m). В настоящее время большое внимание уделяют именно полимерным бензоксазинам, благодаря их уникальным свойствам.

Из-за сложных структур и названий IUPAC была разработана сокращенная номенклатура мономеров: источник фенола обозначается заглавными буквами, а амин – строчными. Между двумя такими сокращениями обязательно ставится дефис. Для соответствующего полимера используется сокращение поли-(сокращенное название мономера). Например, бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина записывается как ВА-а.

Бензоксазины можно классифицировать в зависимости от молекулярной структуры и функциональности мономера на четыре поколения. Бензоксазины первого поколения представляют собой простейшие структуры, которые включают мономеры, содержащие только одну бензоксазиновую функциональную группу с довольно мягкими заместителями. Количество функциональных групп оксазина может изменяться в зависимости от природы исходных материалов и условий реакции. На схемах представлены структуры моно- 1-Х и бис-оксазиновых 1-ХI мономеров на основе фенолов и аминов первого поколения.



- (1) $R_1 = R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (6) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{NH}_2$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
 (2) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (7) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{COOH}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
 (3) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (8) $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
 (4) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (9) $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_3$
 (5) $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (10) $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$



- BA-a:** $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$
BA-35x: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_3$
oMBA-a: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$
oMBA-35x: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_3$
BA-mt: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$

В мономерах второго поколения присутствуют добавочные функциональные группы, которые подвергаются либо самополимеризации, либо сшивке, либо способствуют раскрытию оксазинового кольца. К первой категории относят: ацетиленовую, аллильную, эпоксидную, глицидильную, малеимидную, метакрилатную, нитрильную, норбененовую, оксазолиновую, фталонитрильную, циано- группы. К функциональным группам, способствующим реакции раскрытия оксазинового кольца в свою очередь относят: фенольную, карбоксильную, метилольную, этилольную, амино- группы [51].

Бензоксазины третьего поколения классифицируют в зависимости от положения оксазиновых групп: полимеры с бензоксазиновыми фрагментами в главной цепи, боковой цепи и с концевыми бензоксазиновыми группами. Отличительной особенностью бензоксазинов третьего типа является способность проявлять свойства термопластичных полимеров до реакций сшивки, это обусловлено их полимерным и олигомерным строением. Кроме того, по сравнению с бензоксазинами первого и второго типа, молекулярная масса у третьего типа значительно выше. С помощью включения бензоксазиновых фрагментов в качестве повторяющихся звеньев в основные цепи полимера уменьшается количество концов цепей в сшитых полимерах, тем самым обеспечивая повышенную теплостойкость. Благодаря преимуществам бензоксазинов третьего типа появляется возможность их переработки как в растворе, так и в расплаве, а также возможность регулирования температуры стеклования и получения самонесущей пленки [50,51].

К четвертому поколению бензоксазинов относят мономеры и полимеры бензоксазина с содержанием о-амидных, о-имидных и о-амид-имидных групп. Эти бензоксазиновые смолы подвергаются реакции раскрытия оксазинового кольца с образованием сшитых полибензоксазинов при температуре ниже, чем при обычной полимеризации бензоксазина. При дальнейшем нагревании происходит структурная трансформация, превращающая полибензоксазин в полибензоксазол. Этот тип бензоксазинов обладает умными структурами, которые включают функциональные группы, локально влияющие на образование более стабильных структур. Умные структуры способны адаптироваться к изменяющимся условиям, запоминать свою форму и самовосстанавливаться при механических повреждениях [51].

Высокий интерес к классу бензоксазинов с промышленной точки зрения обусловлен нижеперечисленными свойствами [52]:

- Самополимеризационное поведение (позволяет отверждать однокомпонентные составы при нагревании),

- Возможность хранения при комнатной температуре,
- Отличные характеристики FST (огнестойкость, низкое дымообразование, нетоксичность),
- Регулирование вязкости с учётом формы продукта и требованиям к применению,
- Низкая усадка при отверждении,
- Низкое выделение тепла при отверждении,
- Хорошая термостойкость и долговечность,
- Низкое поглощение влаги,
- Высокие температуры стеклования (T_c),
- Превосходная влагостойкость,
- Высокая прочность и модуль сжатия,
- Возможность сополимеризации с другими материалами.

Бензоксазины, как и эпоксидные смолы обладают хорошими механическими свойствами (прочность и жесткость) и высокой теплостойкостью. На рисунке 1.1 представлена диаграмма сравнения свойств эпоксидных и бензоксазиновых смол. Чем больше значение смещается от центра диаграммы наружу, тем лучше проявляется свойство у материала [52].

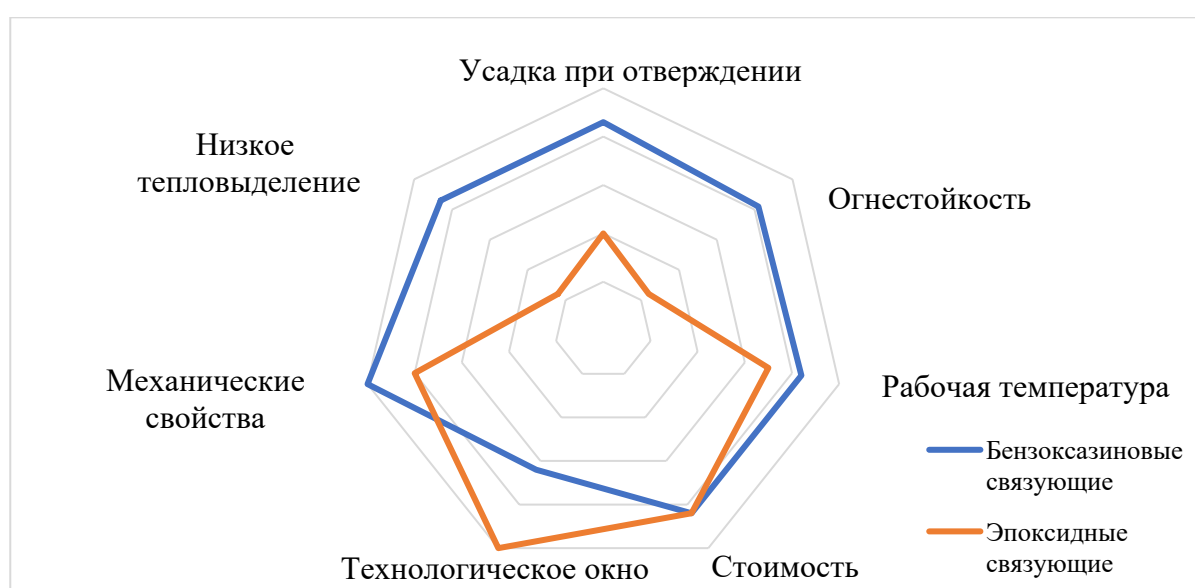


Рисунок 1.1 Сравнение свойств бензоксазина с современными высокоэффективными эпоксидными связующими [52].

Проанализировав диаграмму, можно сделать вывод о том, что бензоксазины практически по всем параметрам превосходят эпоксидные смолы, но основным недостатком все же остается ширина технологического окна.

Бензоксазины получают двумя методами. В первом случае путём одностадийного взаимодействия производного фенола, первичного амина и формальгида. Вторым методом является трёхстадийный и заключается во взаимодействии первичного амина и производного фенола с образованием основания Шиффа, затем его восстановления до вторичных аминов и циклизации промежуточного продукта на финальной стадии с образованием бензоксазина.

Бензоксазины можно классифицировать исходя из функциональности исходных фенолов и аминов и получаемых бензоксазинов. Так выделяют моно-, ди- и полифункциональные бензоксазины.

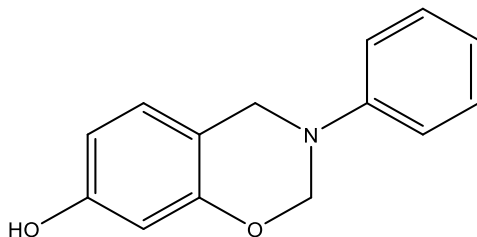
Монофункциональные бензоксазины получают на основе производных фенолов и первичных аминов, имеющих по одной функциональной группе.

Дифункциональные бензоксазины разделяют на получаемые из дифенола и моноамина в одном случае, и из диамина и монофенола во втором. Первые более просты в получении и получаются из более доступного сырья, при этом вторые обладают более высокими термическими и механическими свойствами [53].

Полифункциональные бензоксазины обладают большой вариацией путей получения. При их синтезе суммарная функциональность исходных амина и фенола должна быть больше или равна 4.

В работе [54] описаны 16 видов монобензоксазинов на основе производных фенола и анилина, приведены методики их синтеза, сигналы ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. Из представленных особый интерес со стороны фосфазеновой химии представляет мономер на основе 2,5-дигидроксибензальдегида и анилина (3-фенил-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин-6-ол, структура 1-XII) за счёт наличия гидрокси-группы, по

которой возможно присоединение данного мономера к циклотрифосфазеновому ядру.



1-XII

Данный мономер получали в 3 стадии. На первой стадии получали основание Шиффа по реакции 2,5-дигидроксибензальдегида с анилином в среде этанола при 60 °С в течение 4 часов, полученный продукт (2-[(фенилимино)метил]бензол-1,4-диол) высаждали при охлаждении, отфильтровывали, промывали сухим этанолом и сушили. На второй стадии борогидрид натрия добавляли маленькими порциями в суспензию 2-[(фенилимино)метил]бензол-1,4-диола в этаноле при перемешивании, по окончании восстановления в реакционную смесь добавляли воду и полученный продукт (2-[(фениламино)метил]бензол-1,4-диол) экстрагировали дихлорметаном, промывали водой, сушили безводным сульфатом магния, затем полностью отгоняли дихлорметан. На третьей стадии проводили реакцию 2-[(фениламино)метил]бензол-1,4-диола с формальдегидом в 1,4-диоксане при 100 °С в течение 24 часов. Затем растворитель отгоняли, осадок растворяли в дихлорэтаноле, раствор сушили над сульфатом магния, затем фильтровали и сушили досуха. Полученный конечный продукт (3-Фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-6-ол) очищали при помощи флэш с хроматографии с последующей кристаллизацией в диэтиловом эфире [54].

1.4 Применение бензоксазиновых связующих

Полибензоксазины – терморреактивные смолы, сочетающие в себе преимущества как фенольных, так и эпоксидных смол. Этот класс соединений способен преодолевать недостатки традиционных фенольных смол, такие как

высокая усадка, низкая прочность и ограниченная теплостойкость. При конденсационной полимеризации традиционных фенольных соединений выделение низкомолекулярных побочных продуктов затрудняет изготовление компонентов без пустот и способствует преждевременному старению. Бензоксазины, в отличие от фенольных смол, полимеризуются с помощью реакции присоединения с раскрытием кольца, при этом не образуя побочных продуктов и не требуя использования сильных катализаторов.

Ишида и Аллен при проверке плотности мономеров и полимеров бензоксазина при комнатной температуре первыми выяснили, что эти вещества полимеризуются с почти нулевой усадкой. Они способны устранять оптические искажения, а также деформации при изготовлении композиционных материалов. Благодаря низкой усадке и низким коэффициентам теплового расширения полибензоксазины могут идеально подходить для высокоэффективных клеев, герметиков и композитов, которые можно производить с небольшими внутренними напряжениями [55].

Уникальные свойства полибензоксазинов тесно связаны с их молекулярной структурой. Как мы знаем, образование водородной связи в соединениях изменяет многие физические и химические свойства. В ПБз присутствуют меж- и внутримолекулярные водородные связи такие как $\text{OH}\cdots\text{OH}$, внутримолекулярные $\text{OH}\cdots\text{N}$, шестичленные водородные связи и $\text{OH}\cdots\pi$ -взаимодействия. Именно стабильной шестичленной водородной связью обусловлены механическая прочность, высокая термическая стабильность, гидрофобность и низкая диэлектрическая проницаемость этих полимеров. Отношение внутримолекулярных водородных связей к межмолекулярным характеризуется природой используемых аминов. Например, метиламин из-за высокого показателя константы кислотности (pK_a) будет иметь больше внутримолекулярных водородных связей, чем анилин с более низким pK_a . Тем не менее, большинство фенольных OH групп имеют внутримолекулярную водородную связь с атомом азота в основании Манниха. Благодаря своей стабильности, данная связь может сохраняться

даже при температуре выше 300 °С, при условии, что эта температура находится ниже температуры стеклования полимера [52,56,57].

Широкая доступность фенолов и аминов обеспечивает гибкость молекулярного дизайна, которая позволяет адаптировать свойства отвержденных материалов для широкого спектра применений. Например, бензоксазиновые смолы с высоким содержанием водорода и с низкой температурой полимеризации могут быть использованы в качестве матриц для композитных материалов в аэрокосмической промышленности. Такие материалы способны обеспечить эффективную защиту космонавтов от галактического космического излучения и частиц солнечной энергии, а также снизить общую массу транспортного средства, тем самым упрощая конструкцию силовой установки [58].

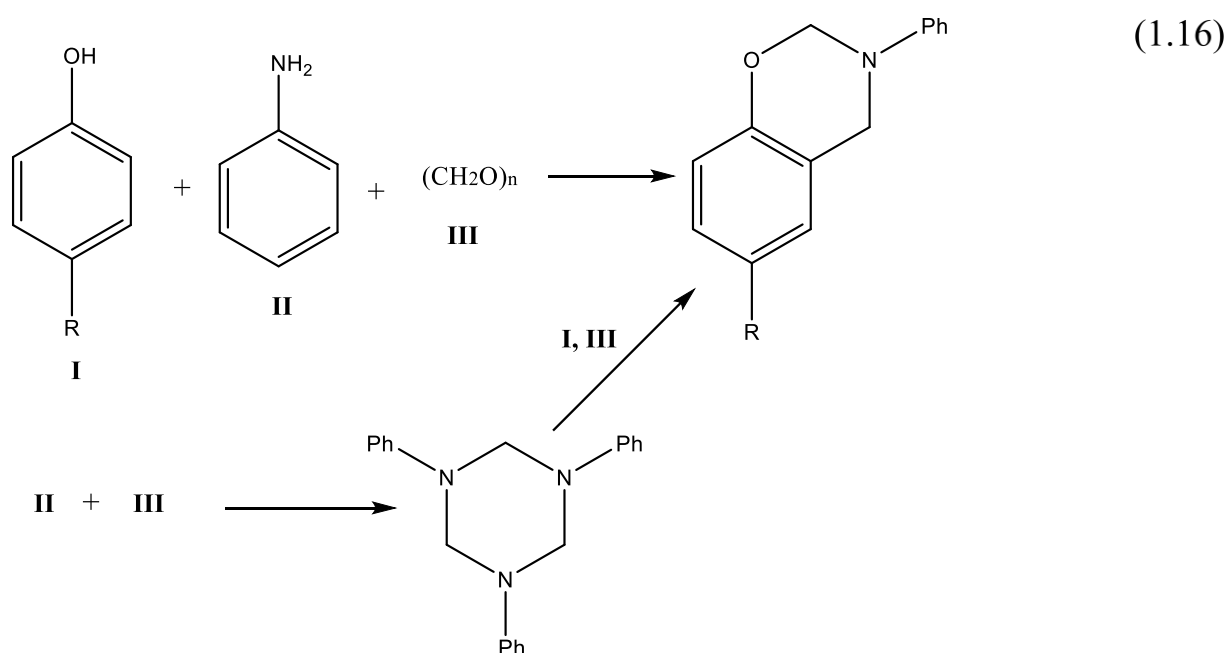
Чистые бензоксазиновые мономеры обладают относительно высокой огнестойкостью, однако даже их смешивание с эпоксидными смолами не позволяет достигать максимальный уровень негорючести по стандарту UL-94. С помощью введения антипиренов, например, фосфорсодержащих, возможно улучшение негорючести получаемых материалов [59]. В качестве фосфорсодержащих компонентов могут выступать вещества на основе циклотрифосфазена, представляющие собой класс фосфорорганических соединений, содержащих фосфор с двойными связями между атомами фосфора и азота [60].

Бензоксазины применяются в качестве адсорбентов углекислого газа в технологии улавливания и хранения углерода. Обычно в качестве уловителей используют пористые углеродные материалы. Однако применение углеродных монолитов на основе поли-(бензоксазин-корезола) наиболее эффективно, так как эти материалы обладают пористостью множественного масштаба (макро-, мезо- и микропоры), азотсодержащим каркасом (полярная поверхность) и хорошей механической прочностью. Благодаря совместимости ПБз и углеродного волокна материал способен достигать высокой равновесной и динамической ёмкости, а также селективности [61,62].

Учитывая всё вышеперечисленное, бензоксазины представляют из себя перспективный класс материалов с широким спектром применения. Такие недостатки, как высокая температура отверждения и хрупкость, возможно преодолеть с помощью различных модификаций соединений.

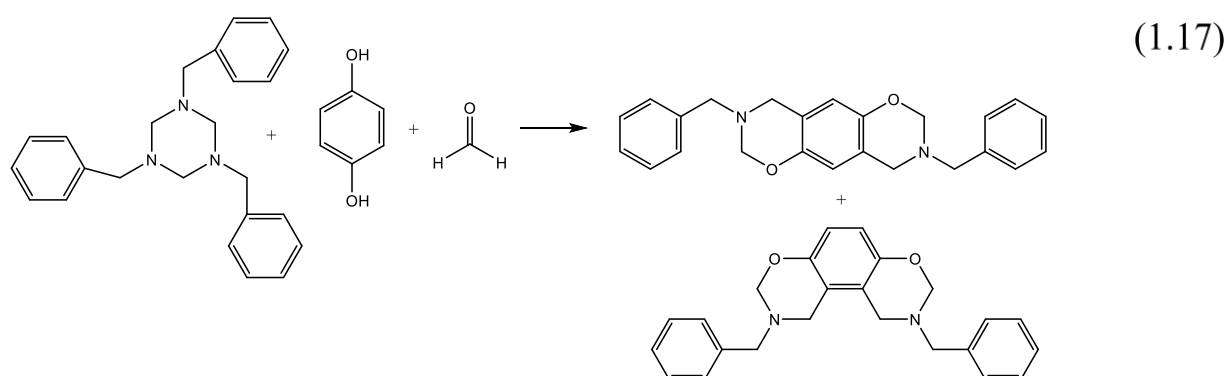
1.5 Синтез и способы модификации бензоксазинов

В основном бензоксазины получают двумя методами. Первый метод называется одностадийной конденсацией Манниха. Он заключается во взаимодействии фенольного производного с первичными аминами и формальдегидом. Реакция протекает через образование активного промежуточного соединения – триазина, который далее реагирует с фенольным производным и параформом, образуя целевой продукт. Процесс проводят при нагревании в неполярных растворителях таких как хлороформ, толуол или диоксан (1.16). Достоинствами этого метода являются: простота проведения реакции, способность контроля температуры, высокий выход продукта и возможность получения широкого спектра бензоксазинов. К недостаткам относят: использование дорогостоящих растворителей и необходимость их дальнейшей очистки [63].

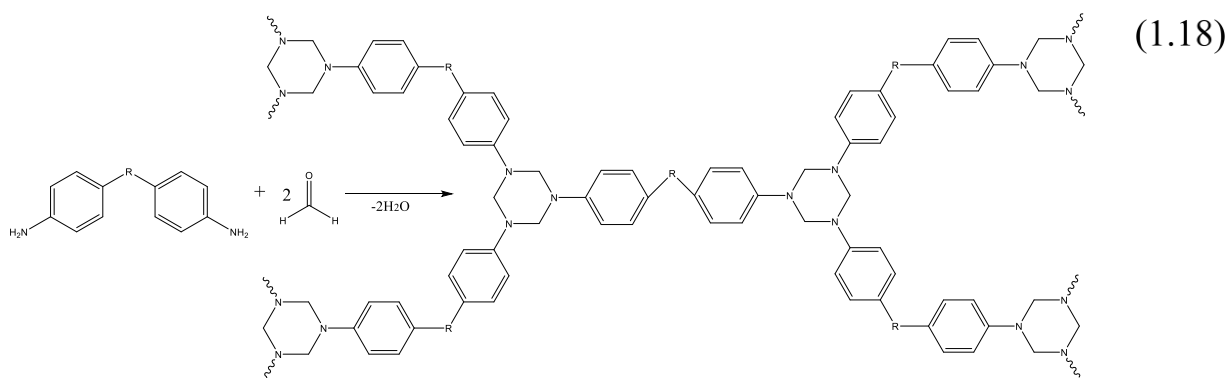


Кроме того, возможно проведение реакции без растворителя, то есть в расплаве, вследствие этого кинетика меняется. Реакция проходит значительно быстрее и приводит к меньшему количеству нежелательных побочных продуктов [64].

В одностадийном методе можно использовать не только первичные амины, но и другие реакционноспособные соединения. В работах [65,66] в 1961 году Берк и его коллеги проводили исследования по синтезу бензоксазина на основе гидрохинона из 1,3,5-трибензил-1,3,5-триазинана, который получали реакцией формальдегида с бензиламином (1.17).



Прямой контакт ароматических диаминов с формальдегидом приводит к формированию трехмерных триазиновых цепей, которые способствуют гелеобразованию реакционной массы, что существенно влияет на выход (1.18). Именно благодаря трехстадийному методу стало возможным получать мономеры бензоксазина на основе фенола и диамина [1], [67].

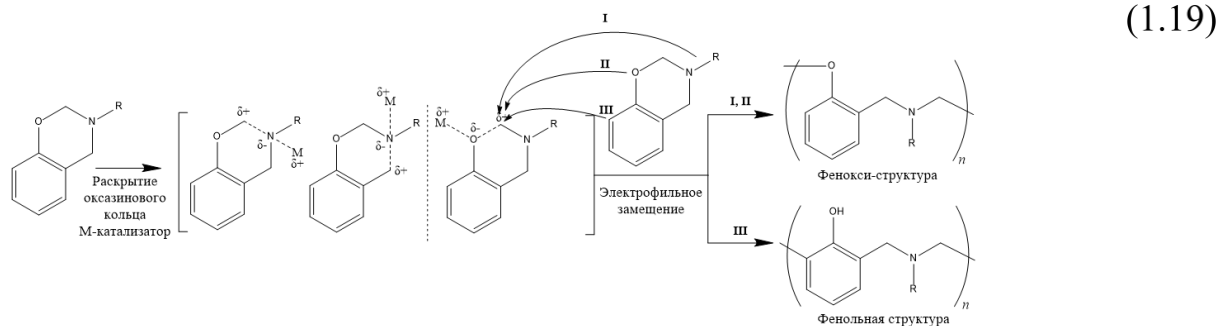


Важно отметить, что лучшим растворителем для проведения третьего этапа синтеза, конденсации замыкания цикла между гидроксиметиламином и

о-гидроксигруппами с образованием бензоксазинов, считается хлороформ. Его несмешиваемость с водой приводит к завершению реакции, а также низкая температура кипения позволяет достаточно легко удалить хлороформ из реакционной смеси с помощью роторного испарителя [68].

Диаминовые бензоксазины способны полимеризоваться аналогично традиционным дифенольным бензоксазинам [1]. Благодаря чему возможно получение структур с более высокой температурой стеклования и лучшей термической стабильностью.

На протяжении длительного периода группа ученых, под руководством Хатсуо Ишиды, изучала механизм полимеризации бензоксазинов. Были исследованы различные катализаторы реакции и подтверждено предположение о том, что полимеризация протекает по катионному механизму раскрытия кольца [17]. Выделяют три основных этапа механизма полимеризации бензоксазинов: координационное раскрытие оксазинового кольца, электрофильную атаку и перегруппировку (1.19) [70].

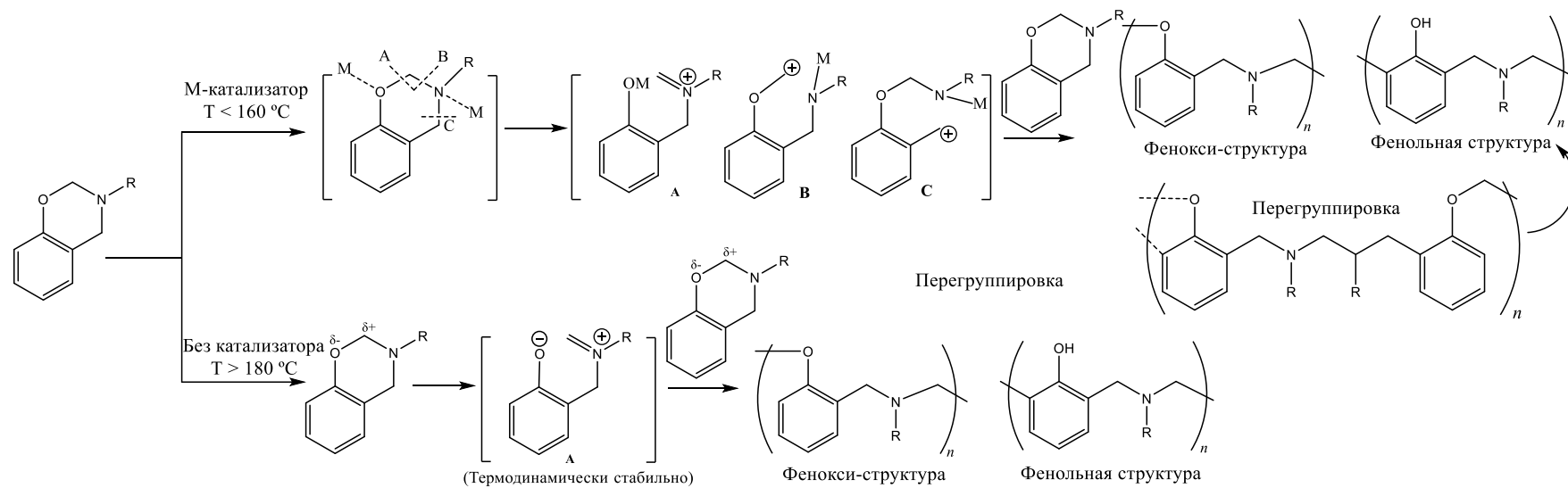


В качестве катализатора обычно используют кислоты Льюиса. Центрами инициации могут выступать как атом азота, так и атом кислорода оксазинового кольца. В процессе их координации с катионным катализатором происходит раскрытие кольца с образованием трёх возможных катионных промежуточных продуктов по разным схемам гетеролитического разрыва. Следующие электрофильные реакции каждого промежуточного соединения могут включать О-атаку, N-атаку и арил-атаку другой молекулы бензоксазина, что приводит к продолжению цепи полимеризации. Следует отметить, что

арил-атака активных интермедиатов может происходить по различным участкам бензольного кольца бензоксазина, включая ариламиновое кольцо. Внутренняя структура образовавшегося полимера представляет собой основание Манниха фенольного или фенокси-типа в зависимости от ранее используемых условий. При дальнейшем нагревании при повышенной температуре или увеличении времени реакции фенокси-структуры могут перегруппировываться в соответствующие фенольные структуры [70–72].

Важным фактором для получения полибензоксазина с хорошими свойствами является температура полимеризации. Полимеризация бензоксазинов с раскрытием цикла, проводимая при более низких температурах ($<160^{\circ}\text{C}$) под катализатором, приводит к получению полибензоксазина с более сложной внутренней структурой из-за образования конкурирующих внутримолекулярных водородных связей.

Монофункциональные бензоксазины не могут обеспечить получение линейного полибензоксазина с большой молекулярной массой. При проведении полимеризации при более высоких температурах ($>180^{\circ}\text{C}$) O-CH₂-связи мономеров бензоксазина могут находиться в состоянии полной или частичной диссоциации, а раскрытие кольца бензоксазинов селективно приводит к термодинамически более стабильному промежуточному соединению А (1.20). Последующая быстрая перестройка фенокси-структуры Манниха в фенольную структуру Манниха происходит при более высоких температурах. В результате конечный полибензоксазин имеет большее количество фенольной структуры Манниха с лучшим развитием сети и, как следствие, может обладать лучшими свойствами, однако слишком высокая температура полимеризации может разрушить взаимодействие внутренних водородных связей и привести к деградации полимера. Таким образом, при проведении полимеризации бензоксазинов необходимо правильно выбирать температуру полимеризации, время полимеризации и катализатор для достижения наилучшего соотношения цена/качество [70].



Улучшение механических и технологических свойств полибензоксазинов, а также создание новых материалов с оптимальными характеристиками для различных областей применения возможно с помощью следующих модификаций: синтез функциональных мономеров и включение бензоксазинов в структуру других полимеров путём сополимеризации.

Широкий выбор исходных аминов и фенолов обеспечивает гибкость конструкции мономеров бензоксазина, что приводит к тому, что полибензоксазины будут проявлять разные характеристики. Использование бифункциональных мономеров на основе диаминов и монофункциональных фенолов имеет большие перспективы, чем на основе дифенолов и моноаминов, это связано с проявлением лучших механических свойств, термо- и огнестойкости у первых [59].

При исследовании термического разложения полибензоксазинов было установлено, что они разлагаются путём улетучивания анилиновых фрагментов. Ученые предположили, что введение сшивающего центра в производные анилина повысит термическую стабильность ПБз. Особое внимание привлекли бензоксазины с пропаргильной группой, так как они могут быть синтезированы с высоким выходом и низкой стоимостью, в отличие от этинилсодержащих мономеров. В работе были синтезированы мономеры на основе аминофенилпропаргилового эфира с фенолом и бисфенолом А. По результатам метода термогравиметрического анализа полученные мономеры продемонстрировали отличные характеристики, благодаря которым была подтверждена гипотеза, а также выдвинуто предположение о снижении негорючести полимера [73].

Введение аллильной группы в структуру мономера позволяет значительно снизить температуру отверждения по сравнению с ацетиленовыми и пропаргильными группами [74]. Полученные соединения демонстрируют высокие температуры стеклования, сохраняют свой модуль упругости при более высоких температурах и обладают лучшей термической стабильностью [75].

В работе [76] рассматривалось влияние электронных эффектов заместителей на термическую полимеризацию бензоксазиновых мономеров. По результатам ДСК значительное снижение температуры полимеризации продемонстрировали бензоксазины с гидроксигруппами в сравнении с бензоксазинами, замещёнными другими электродонорными группами. Присутствие сильной активирующей гидроксильной группы способствует формированию более сильно-сшитой цепи.

Другим подходом к модификации бензоксазинов является включение их структуры в другие полимеры и неорганические соединения. Были проведены исследования по сополимеризации бензоксазинов с каучуками, поликарбонатами, полиуретанами, эпоксидными смолами и другими полимерами [77].

Полибензоксазины обладают низкой плотностью сшивки в отличие от обычных терморезистивных смол. При сополимеризации бензоксазинов с эпоксидными смолами значительно увеличивается плотность сшивки и температура стеклования. Сополимеризация происходит за счет раскрытия эпоксидного кольца гидроксильными группами, присутствующими в прекурсор полибензоксазина. Полученные продукты демонстрируют лучшие механические и термические свойства в сравнении с гомополимером [38].

При получении функциональных материалов с хорошими термическими свойствами к полибензоксазину в качестве наполнителей добавляют кремнезём [78,79], глину [80], ZrO_2 [81], Fe_3O_4 [82] или углеродные материалы [83]. Использование наночастиц кремнезёма в сочетании с полибензоксазином позволяет создавать нанокompозитное покрытие с обратимыми переходами супергидрофобность - супергидрофильность при последовательном УФ-облучении и термической обработке [79].

1.5.2 Модификация бензоксазинов для снижения горючести

Перспективным направлением в области развития полимерных композиционных материалов является разработка бензоксазинов с

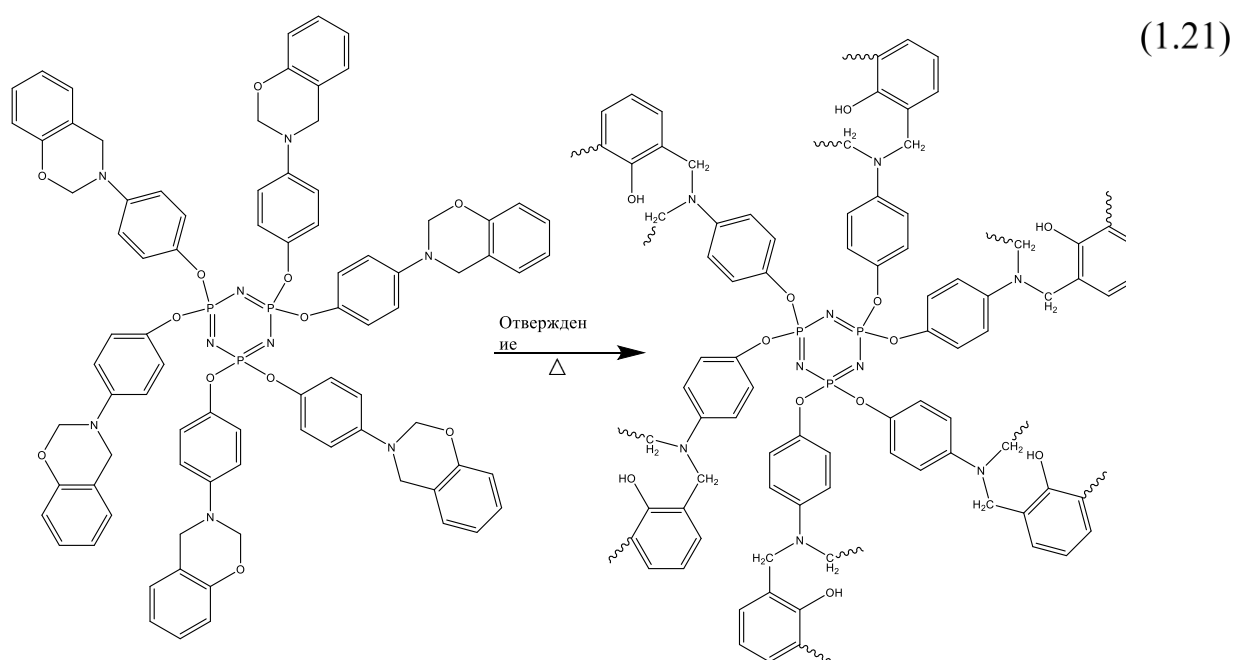
повышенной огнестойкостью и теплостойкостью для применения в аэрокосмической, авиационной промышленности, электротехнике. Основными способами повышения огнестойкости бензоксазинов считается введение элементоорганических полифункциональных фрагментов в структуру исходного мономера и путем смешивания небензоксазиновых соединений, например, фосфорных, с бензоксазинами. Галогенсодержащие антипирены считаются экологически небезопасными и поэтому постепенно вытесняются безгалогенными антипиренами, например, силоксанами или фосфазенами.

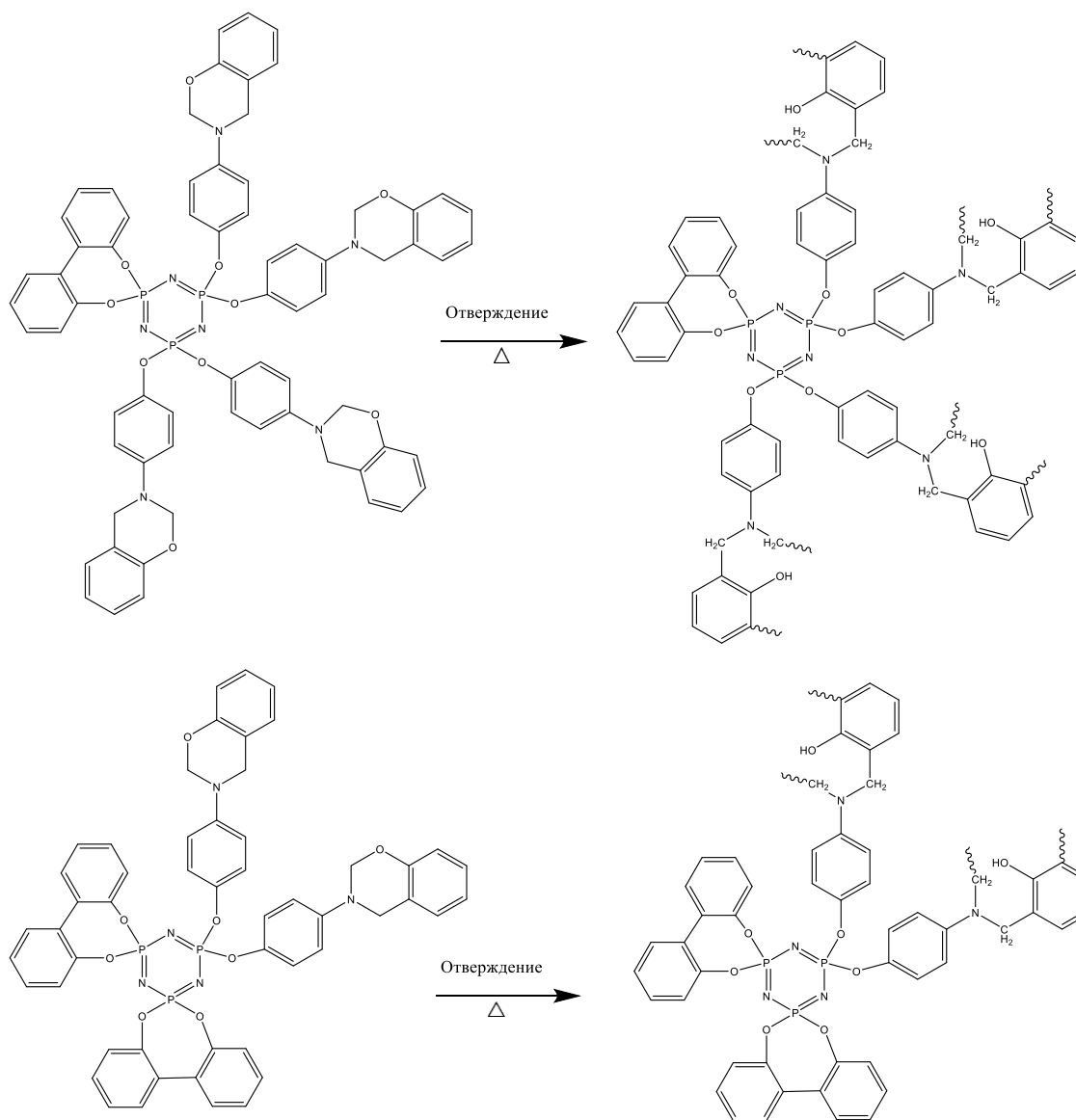
Добавление полисилоксанов к полибензоксазинам повышает теплостойкость и снижает воспламеняемость, а также позволяет получать нанокompозитные материалы (ПБз/ПОСС) [52]. В отличие от глины, полиэдрический олигомерный силсеквиоксан (ПОСС) имеет низкую плотность, высокую термическую стабильность, значительные межфазные взаимодействия между его композитными частицами и сегментами полимера [84,85]. При разложении таких полисилоксанов, как ПОСС или полидиметилсилоксан, на поверхности материала образуются наночастицы кремнезёма, защищающие материал от дальнейшей дегградации.

Применение функциональных фосфазенов наиболее целесообразно, так как не только снижается горючесть получаемых соединений, но также появляется возможность регулирования механических свойств. Циклическое кольцо гексахлорциклотрифосфазена благодаря подвижным атомам хлора способно присоединять до шести функциональных групп [60]. Появляется тенденция к применению ГХФ в качестве основы для получения химически-модифицированных бензоксазинов.

В работе [86] были синтезированы и охарактеризованы три бензоксазиновых мономера, полученных на основе гексахлорциклотрифосфазена, 2,2'-дигидроксибифенила и 4-ацетаминодифенола. Изучив полимеризацию синтезированных мономеров с помощью ДСК, было установлено, что для мономеров, содержащих большее

количество бифенольных групп, температуры плавления и отверждения были выше, чем для мономеров, содержащих больше бензоксазиновых фрагментов. Это связано со стерическими затруднениями жестких бифенольных групп, замещённых в кольце фосфазена, которые препятствуют свободному движению молекул мономеров и ограничивают растяжение полимерных цепей при нагревании. Таким образом, чем больше бифенольных групп в бензоксазиновом мономере, тем труднее протекает процесс полимеризации при нагревании. Полибензоксазины, соответствующие синтезированным мономерам, продемонстрировали лучшую теплостойкость и механические свойства в сравнении с ПБз на основе фенола и бисфенола А. Такое улучшение свойств обусловлено образованием крупноразмерной сшивающейся структуры с центром из стабильного неорганического фосфазенового кольца. В результате отверждения полученных мономеров наблюдалось образование структур с различным числом поперечных сшивок (1.21), (1.22).





Метод получения мономеров, описанный в работе, указанной выше, достаточно трудоемкий из-за многостадийности (5-6 стадий) и сложности проведения некоторых стадий, в ходе которых требуется получение основания Шиффа и его восстановление при определенных условиях. В статье [87] был предложен двухстадийный синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов на основе гексахлорциклотрифосфазена, бисфенола А и анилина. На первой стадии получали смесь гидроксиариллоксифосфазена с избыточным дифенилолпропаном, а после добавляли к ней анилин, толуол и параформ. С увеличением содержания фосфазенового компонента наблюдалось снижение температуры отверждения полученных композиций. Отвержденные образцы фосфазенсодержащих бензоксазинов с содержанием фосфора 1,5 % при

соотношении ГХФ:бисфенол А 1:16 и 1:12 продемонстрировали принадлежность к классу огнестойкости V-0 по стандарту UL-94 [88]. Полученные материалы показали большую прочность по сравнению с поли-БА-а на 40 %. Таким образом, использование ГХФ на первой стадии, в результате которой получают арилоксифосфазены с функциональными гидроксигруппами, позволяет не только упростить процесс синтеза модифицированных бензоксазиновых мономеров, но и существенно повлиять на улучшение теплостойкости и механических свойств соответствующих им полимеров.

Авторы работы [89] описывают влияние заместителей в фосфазеновом ядре на термохимию отверждения бензоксазина и проявление каталитических свойств в сочетании со снижением горючести полученных композиций.

Также проводятся исследования по применению бензоксазинов в качестве модификатора эпоксидных связующих [90–95]. На основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной кремнийорганическими бензоксазинами, могут быть получены композиции с улучшенными адгезионными и антикоррозионными свойствами [90]. Монофункциональный бензоксазин на основе фенола и анилина может использоваться в качестве сомономера с эпоксидными смолами с применением катализатора имидазольного типа. Полученные композиции отличались повышенной теплостойкостью, при этом демонстрировали термостойкость ниже, чем у ПБз [91].

Синтез фосфазеновых бензоксазинов позволяет заменить хорошо изученные полимеры с некоторыми недостатками на более технологичные.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен. Кристаллический порошок белого цвета. $T_{пл} = 113^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 256^{\circ}\text{C}$, $M = 348$ г/моль, ЯМР ^{31}P -спектр – синглет с $\delta_r = 19,9$ м.д. Использовали после предварительной перекристаллизации из петролейного эфира. Поставщик ООО «Русхим».

Бисфенол А (4,4-диоксидифенилдиметилметан, диан, дифенилолпропан). Белые гранулы. $T_{пл} = 156-157^{\circ}\text{C}$. Плохо растворим в воде, хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эпихлоргидрине. Использовали без дополнительной очистки. Поставщик компания ООО «МХК».

Бисфенол F (смесь изомеров 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-диоксидифенилметана, в соотношении 40,1%, 58,5% и 1%, соответственно). Белый порошок, $T_{пл} = 162-164^{\circ}\text{C}$. Плохо растворим в воде, хорошо – в органических растворителях. $M = 200,24$ г/моль. Использовали без дополнительной очистки. 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/см³.

Анилин. Бесцветная масляная жидкость с характерным запахом. Поставщик группа компаний "РусХим". Категория «ЧДА». $M = 93,13$ г/моль, $\rho=1021,7$ кг/м³, $T_{кип} = 184,13^{\circ}\text{C}$.

4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС, Aradur 9664-1) представляет собой мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 64 мкм и $T_{пл.} = 175^{\circ}\text{C}$ (Производитель: Huntsman Corporation, Испания).

Параформ (параформальдегид). Белый, рыхлый порошок с запахом формальдегида, канцероген, отлично растворяется в воде, но плохо - в ацетоне. Продукт компании «БиоХим-НН», CAS 30525-89-4, чистота 91%,

использовался без дополнительной очистки. $M=300-3000$ г/моль, $T_{пл}=150^{\circ}\text{C}$, $\rho=1,42$ г/см³.

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/м³; температура плавления $T_{плав.} = 891^{\circ}\text{C}$; растворим в воде, гидроскопичен. Использовался без дополнительной очистки.

Безводный сульфат магния. Белый порошок, легко растворим в воде; плотность $\rho = 2660$ кг/м³; молярная масса $M = 120,37$ г/моль; температура плавления $T_{плав.} = 1137^{\circ}\text{C}$. Использовался без дополнительной очистки.

Ацетон. Бесцветная подвижная летучая жидкость с характерным резким запахом. $T_{кип} = 56,1^{\circ}\text{C}$. Использовали без предварительно очистки. Регенерировали простой перегонкой. Поставщик группа компаний "РусХим".

Ацетонитрил. Бесцветная жидкость со слабым эфирным запахом; молярная масса $M = 41,05$ г/моль; плотность $\rho = 787,5$ кг/м³, температура плавления $T_{плав.} = -44^{\circ}\text{C}$, температура кипения $T_{кип.} = 81,6^{\circ}\text{C}$; смешивается с водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, ацетоном. Продукт фирмы «Компонент-реактив», марки «Для хроматографии», использовался без дополнительной очистки.

Диэтиловый эфир. Бесцветная, прозрачная, очень подвижная, летучая жидкость со своеобразным запахом и жгучим вкусом; смешивается с этанолом бензолом эфирными и жирными маслами во всех соотношениях; температура плавления $T_{плав.} = -116,3^{\circ}\text{C}$, температура кипения $T_{кип.} = 34,65^{\circ}\text{C}$; плотность $\rho = 714$ кг/м³; молярная масса $M = 74,12$ г/моль. Продукт фирмы «Компонент-реактив», марки «ЧДА», использовался без дополнительной очистки.

Толуол. Бесцветная, прозрачная, летучая, пожароопасная жидкость с резким характерным запахом, является сильно токсичным ядом. Продукт

компании «Химпром», CAS 108-88-3, категория ЧДА, использовался без дополнительной очистки. $M=92,14$ г/моль, $T_{\text{кип}}=110,63^{\circ}\text{C}$, $\rho=0,87$ г/см³, $nD^{20}=1,4969$

Эпихлоргидрин. Бесцветная жидкость, с раздражающим хлороформоподобным запахом; $T_{\text{кип}} = 116^{\circ}\text{C}$. Производитель Solvay. Регенерировали простой перегонкой.

Диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА) представляет собой прозрачно-мутную вязкую жидкость при комнатной температуре. Коммерческий KER 828 использовали без предварительной обработки (производитель: Kumho P & B Chemicals, Inc., Сеул, Южная Корея).

2.2 Методики синтезов

2.2.1 Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле

В зависимости от целевой степени замещения фенол брали с соответствующими мольными избытками по отношению к ГХФ (таблица 2.1), карбонат калия брали с мольным избытком 2,05 по отношению к целевому количеству замещаемых атомов хлора.

Таблица 2.1 Загрузки реагентов для синтеза ФХФ в присутствии K_2CO_3 .

шифр	Гексахлорциклотрифосфазен		Фенол		Карбонат калия		Ацетонитрил, мл
	г	моль	г	моль	г	моль	
триФХФ	11,472	0,033	9,317	0,099	28,048	0,203	172,082
тетраФХФ	10,777	0,031	11,670	0,124	35,130	0,254	161,653
пентаФХФ	10,082	0,029	13,646	0,145	41,080	0,297	151,223

В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали согласно данным в таблице 2.1 ГХФ, фенол и карбонат калия, после чего добавляли ацетонитрил. Смесь кипятили

в течение 12-18 часов, после чего горячим фильтрованием отфильтровывали KCl , $KHCO_3$ и K_2CO_3 . Отгоняли растворитель (ацетонитрил), затем сухой продукт растворяли в 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 %.

2.2.2 Синтез смеси гекса(гидроксиарилоксифенокси)фосфазенов (ГАрФФ) и БФА акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле

Соотношение феноксихлорциклотрифосфазен : дифенилолпропан : карбонат калия зависило 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 ацетонитриле (таблицы 2.2). 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 ротормном испарителе. Смесь продукта с избытком дифенилолпропана и образовавшимися солями высушивали в вакуум-сушильном шкафу. В полученную смесь добавляли 150 мл диэтилового эфира (для загрузок, указанных в таблицах), 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 ротормном испарителе при температуре 30-60 °С отгоняли диэтиловый эфир, и сушили продукт при температуре 60 °С до постоянной массы.

Выход продукта составил 80%.

Таблица 2.2 Загрузки реагентов для синтеза ГАрФФ.

шифр	ФХФ		Бисфенол А		Карбонат калия		Ацетонитрил, мл
	г	моль (моль Cl)	г	моль	г	моль	
триГАрФФ	16,139	0,031 (0,093)	42,408	0,186	26,348	0,191	242
тетраГАрФФ	16,139	0,028 (0,056)	25,486	0,112	15,814	0,114	242
пентаГАрФФ	16,139	0,025 (0,025)	11,588	0,051	7,190	0,052	242

2.2.3 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)

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 загрузок 2.3. Смесь реагентов растворяли в толуоле при 60 °С и затем добавляли расчётное количество параформа (таблица 2.3). 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 2.3 Загрузки реагентов для синтеза Фз-БА-а (С1:БФА = 1:2)

шифр	ГАрФФ		БФА		Гидрокси- групп в смеси ГАрФФ и БФА моль	Анилин		Параформ (параформальдегид + вода) 91% масс.	Параформальдегид в пересчёте на формальдегид		Толуол
	г	моль	г	моль		г	моль		г	моль	
Фз-триБА-а	8,005	0,007	4,995	0,022	0,065	6,053	0,065	4,289	3,903	0,130	97,500
Фз-диБА-а	8,682	0,009	4,318	0,019	0,056	5,215	0,056	3,695	3,362	0,112	97,500
Фз-моноБА-а	11,761	0,014	3,239	0,014	0,042	3,911	0,042	2,771	2,522	0,084	112,500

Теоретический выход равен $m(\text{Фз-триБА-а}) = 12,74$ г; $m(\text{Фз-диБА-а}) = 13,41$ г; $m(\text{Фз-моноБА-а}) = 15,68$.

2.2.4 Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ)

В периодический реактор смешения объемом 2 л, снабженный механическим перемешивающим устройством и прямым холодильником, охлаждаемым обратной водой, загружали ГХФ, БФФ и эпихлоргидрин в соотношениях ГХФ:БФФ от 1:8 до 1:24 с неизменным избытком 16-ти кратным ЭХГ относительно количества, необходимого для реакции.

Реакционную смесь при перемешивании нагревали до температуры 60°C и выдерживали в этих условиях до полного растворения твёрдых реагентов. После этого смесь нагревали до 77°C, загружали первую порцию гидроксида натрия в виде порошка, далее с интервалом 5 минут, но с учётом, что температура реакционной смеси не должна превышать 85°C, загружали оставшуюся часть гидроксида натрия равными порциями по 1/8 от общего количества. Гидроксид натрия брали в стехиометрическом количестве. После того, как было загружено все количество гидроксида натрия, реакцию вели в течение 50 минут при температуре 80°C, отгоняя равновесную смесь паров эпихлоргидрин-вода в вакууме.

По окончании реакции из полученной взвеси отгоняли на роторном испарителе ЭХГ, а затем 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%.

2.2.5 Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА)

В периодический реактор смешения объемом 10 л, снабжённый двумя последовательно соединёнными прямыми холодильниками, охлаждаемыми

техническим спиртом до температуры -30°C , и механическим перемешивающим устройством, загружали 150 г (0,431 моль) ГХФ, 884,48 г (3,879 моль) дифенилолпропана и 7,024 л (89,655 моль) эпихлоргидрина.

Реакционную смесь при перемешивании нагревали до температуры $45-50^{\circ}\text{C}$ и выдерживали при данных условиях до полного растворения твёрдых реагентов. После смесь нагревали до 72°C , загружали первую порцию 120,69 г (2,155 моль) гидроксида калия в виде пластинок, далее с интервалом 20 минут, но с учётом, что температура реакционной смеси не должна превышать 80°C , загружали оставшуюся часть гидроксида калия равными порциями по 104,60 г (1,868 моль). Общее количество загружаемого гидроксида калия составляло 434,48 г (7,759 моль). После загрузки всего количества гидроксида калия реакцию проводили в течение 1-1,5 часов при температуре 80°C с отгонкой равновесной смеси паров эпихлоргидрин-вода в вакууме.

После окончания реакции полученный раствор отфильтровали от соли в нутч-фильтре и отгоняли избыточный эпихлоргидрин при пониженном давлении и температуре $80-100^{\circ}\text{C}$. Полученный продукт представлял собой вязкую жидкость желтого цвета. Остаток смолы, в образовавшемся на стадии фильтрации осадке, растворяли в ацетоне, повторно фильтровали в нутч-фильтре, затем отгоняли ацетон при вакууме 100-150 мм. рт. ст. и температуре $60-100^{\circ}\text{C}$. Продукт, выделенный из осадка, также представлял собой вязкую жидкость жёлтого цвета.

Выход составил 95%.

2.3 Приготовление композиций и режим отверждения

2.3.1 Композиции на основе фосфазенсодержащих эпоксидных смол и 4,4'-диаминодифенилсульфона

К эпоксидной смоле добавляли расчётное количество отвердителя 4,4'-ДДС, исходя из стехиометрического соотношения. Полученную композицию перемешивали и дегазировали на роторе с масляной баней при температуре

125 °С и вакууме 100 мм рт. ст. в течение 20–40 мин до полной гомогенизации смеси. Формы перед заливкой обезжиривали ацетоном, а затем обрабатывали антиадгезионной жидкостью. Все образцы отверждались при температуре 180°С в течение 8 часов.

2.4 Методы анализа

2.4.1 Определение эпоксидного числа

Содержание эпоксидных групп определялось обратным кислотно-основным титрованием в ацетоне по ГОСТ Р 56752-2015 (ИСО 3001:1999).

2.4.2 Элементный анализ

Элементный анализ был проведен методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с калибровкой по методу фундаментальных параметров на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PFX-101 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Экубленс, Швейцария).

2.4.3 ИК-спектроскопия

ИК-спектры получали на ИК-Фурье-спектрофотометре IRAffinity-1S (SHIMADZU). Для получения ИК-спектра готовили навеску бромида калия 100 мг и 1 мг исследуемого вещества. Тщательно перетирали в ступке три раза, затем прессовали для получения таблетки. Выбирали необходимый для анализируемого продукта режим измерений. Подготовленную таблетку устанавливали в датчик ИК-анализатор. Измерения выполняли последовательно. О наличии примесей можно судить по отличию полученного спектра от эталонного. Результат измерения рассчитывался автоматически программой и выдавался на дисплей персонального компьютера.

2.4.4 ЯМР-спектроскопия

Спектроскопию ЯМР ³¹P проводили на приборе Bruker AV600 при рабочей частоте 242 МГц. Спектроскопию ЯМР ¹H проводили на приборе Bruker AV600 при рабочей частоте 600 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ.

2.4.5 MALDI-TOF масс-спектрометрия

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF был проведен на приборе Bruker Auto Flex II.

2.4.6 Реология

Температурный профиль вязкости измеряли на реометре MCR 302 (Anton Paar, Грац, Австрия). Измерения проводились в режиме непрерывного сдвига с геометрией измерительная пластина-пластина, скоростью сдвига 10 с⁻¹ и зазором 1 мм. Диаметр верхней пластины составлял 25 мм.

2.5 Методы испытаний

2.5.1 Испытания на растяжение

Испытания на растяжение проводились на универсальной электромеханической машине для испытаний на растяжение 50ST (Tinius Olsen, Redhill, Великобритания) по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при скорости 10 мм/мин. Образцы отвержденного связующего вырезали из пластины толщиной 4 мм на фрезерном станке в соответствии с пунктом 6.1. стандарт (рисунок 2.1). По полученным данным были рассчитаны значения прочности на разрыв, модуля упругости и удлинения.

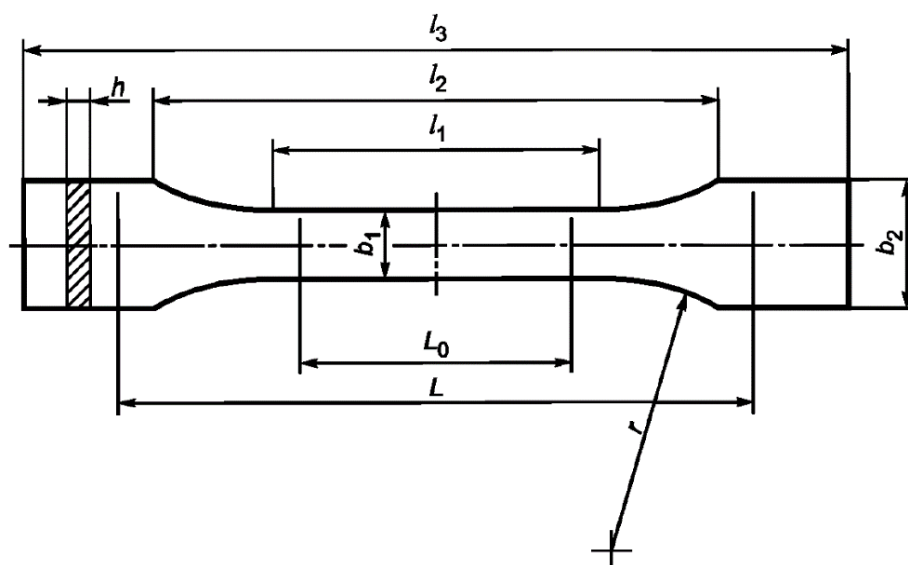


Рисунок 2.1 Образец для испытания на растяжение. Размеры, в мм: $l_1 = 80 \pm 2$, $l_2 = 109,3 \pm 3,2$, $l_3 = 170$, $L_0 = 75 \pm 0,5$, $L = 115 \pm 1$, $b_1 = 10 \pm 0,2$, $b_2 = 20 \pm 0,2$, $h = 4 \pm 0,2$, $r = 24 \pm 1$.

2.5.2 Испытания на изгиб

Испытания на изгиб проводились на универсальной электромеханической разрывной машине 50ST (Tinius Olsen, Redhill, Великобритания) по ГОСТ Р 56810-2015 (ASTM D790-10), скорость составляла 0,85 мм/мин. Образцы отвержденного связующего вырезали из пластины толщиной 3,6 мм на фрезерном станке в соответствии с пунктом 6.1. стандарт. Образцы представляли собой бруски с соотношением сторон длина \times ширина \times толщина, равным $80 \times 9,8 \times 3,6$ мм. Отношение размаха к глубине составило 64:3,6 мм.

2.5.3 Ударная вязкость по Изоду

Испытания на ударную вязкость по Изоду проводились на машине Изод-Шарпи К 1053 (ATS FAAR, Cassina De' Pecchi, Италия) по ГОСТ 19109-2017 (ISO 180:2000), «Пластмассы. Метод ударной вязкости по Изоду», который представляет собой модифицированный стандарт ISO 180:2000. Образцы

представляли собой бруски с соотношением сторон длина × ширина × толщина, равным $80 \times 9,8 \times 3,6$ мм.

2.5.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температура стеклования определялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Selb, Германия) по ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-2:1999). В режиме динамического нагрева диапазон температур составлял 40–270 °С, скорость нагрева — 10 °С/мин. Все испытания проводили в атмосфере азота, скорость потока составляла 60–100 мл/мин. Масса образцов – 5–10 мг.

Прибор калибровался по температуре и энтальпии по стандартным металлам галлию, индию, олову, висмуту и цинку.

Анализ параметров и характерных точек был проведен в программе термического анализа Proteus.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объединяющим фактором всех направлений исследования является то, что получаемые продукты в перспективе можно использовать в эпоксидных и бензоксазиновых связующих в качестве модификаторов или в качестве самостоятельных модифицированных основ для композиций, а также на их основе планируется разработка совмещённых эпоксидно-бензоксазиновых композиций. Для всех получаемых модификаторов предполагается, что они будут улучшать комплекс пользовательских характеристик и обеспечат регулировку свойств композиций: технологичности, теплостойкости, огнестойкости, физико-механических свойств.

Диановые фосфазеновые эпоксидные смолы (ФЭС-БФА) зарекомендовали себя в качестве хорошего варианта благодаря сочетанию технологических характеристик: простая и потенциально масштабируемая одностадийная технология (вопросу масштабируемости посвящён раздел 3.3), совместимость с базовыми эпоксидными смолами, резкое падение вязкости при нагревании (может быть использована и в препрегах, и в клеях и в покрытиях), улучшение теплостойкости, огнестойкости и механических свойств.

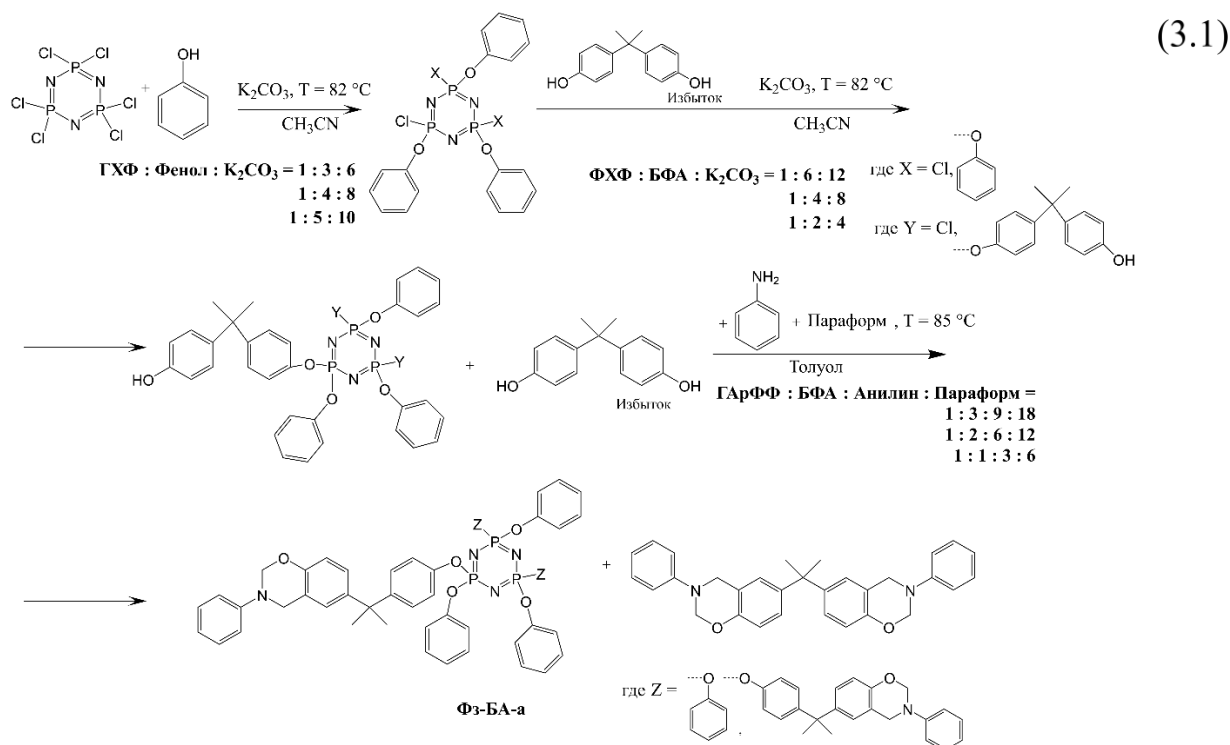
Фосфазеновые смолы на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ) были исследованы исходя из предположения, что они будут являться менее вязким аналогом ФЭС-БФА. Однако продемонстрировали себя хуже с точки зрения сочетания свойств, при этом так же улучшают термические и механические свойства эпоксидной композиции.

Также в работе были разработаны методики синтеза фосфазеновых бензоксазинов (Фз-БА-а) на основе феноксиарилоксифосфазенов различной функциональности (от 1 до 3) и, у которых можно отметить технологичность и потенциал масштабирования. Исходные органофосфазены для синтеза фосфазеносодержащих бензоксазинов и эпоксидных смол одинаковы, что также можно отметить при масштабировании производства, ими являются

феноксихлорфосфазены различной функциональности и смеси гидроксиарилорксифеноксифосфазенов с бисфенолом А в различных пропорциях. Постепенно формируется спрос на партии для проведения испытаний фосфазенсодержащих смол, представленных в работе, в связи с этим при планировании исследований учитывался фактор пересечения технологических цепочек для выбора в первую очередь потенциально наиболее перспективных комбинаций продуктов и путей синтеза.

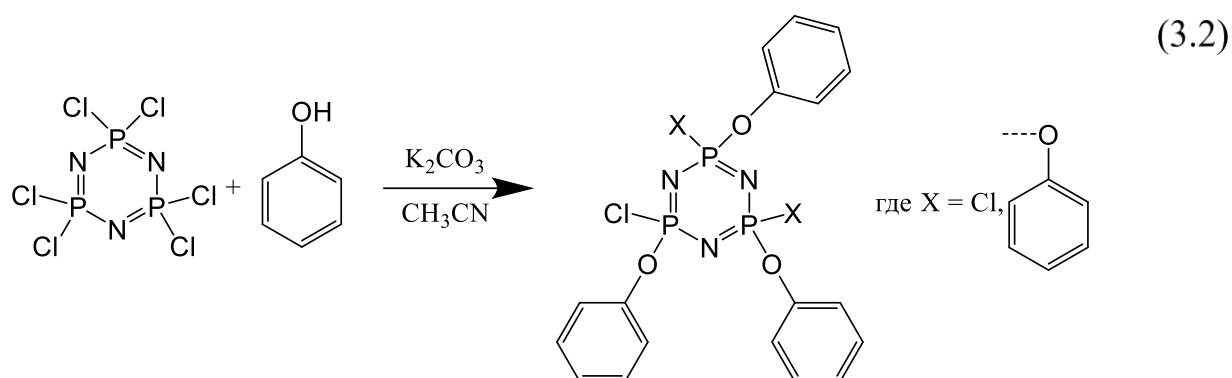
3.1 Фосфазенсодержащие бензоксазины на основе феноксиарилорксициклотрифосфазенов, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)

Синтез бензоксазиновых мономеров осуществляли взаимодействием смеси гидроксиарилорксифеноксифосфазенов соответствующей функциональности с избыточным бисфенолом А, анилином и параформом в среде толуола. В результате исследования были разработаны методики получения бензоксазинов по общей схеме (3.1).



3.1.2 Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле

Синтез феноксихлорфосфазенов различной функциональности проводили путём взаимодействия ГХФ с фенолом в соотношении 1:3, 1:4, 1:5. В роли акцептора выступал карбонат калия, который брали в избытке 2,05 по отношению к фенолу (схема (3.2)).



С увеличением степени замещения феноксихлорциклотрифосфазена увеличивали время проведения процесса: для триФХФ – 9ч, тетраФХФ – 12ч, пентаФХФ – 15ч.

Синтез проводили без последующего выделения продукта. Степень замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене фенокси-группами анализировали с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 3.1 представлены ^{31}P ЯМР-спектры феноксихлорфосфазенов различных степеней замещения в соответствии с мольным соотношением исходных веществ. Для триФХФ наблюдаются дизамещённые (система дуплетов в области для транс- 13,9-14,37 м.д., цис- 14,2-14,7 м.д. и триплетов для транс- 22,9-23,8 м.д., для цис- 23,2-24,1 м.д.) феноксихлорциклотрифосфазены, триплет цис-изомера наложился, предположительно, с триплетом сигнала гем-три-замещённого в области 24,1-25 м.д., что учитывается в таблице для расчёта средней степени замещения. Для гем-тризамещённого наблюдаются также ещё два триплета, помимо указанного выше (24,1-25 м.д.), которые расположены в области 0,8-1,7 м.д. и

15,7-16,7 м.д. Также образуется значительное количество негеминально тризамещённого ФХФ (для цис- наблюдается синглет при 17,2 м.д., для транс - система из восьми сигналов в области 16,65-18,20 м.д.), и присутствует малое количество тетра-замещённого производного (система сигналов триплет для транс- 3,30-4,40 м.д., для цис- 3,45-4,5 м.д.– и дуплет для транс- 18,75-19,30 м.д. и для цис- 18,80-19,40 м.д.), спаренность сигналов которого обусловлена цис-транс изомерией.

Для тетраФХФ наблюдается значительное количество негеминально тетразамещённого ФХФ (система сигналов – для транс триплет 3,15-4,30 м.д. и дуплет 18,60-19,20 м.д., для цис триплет 3,3-4,45 м.д.и дуплет 19,25 м.д.), малое количество негеминально тризамещённого ФХФ (система сигналов в районе 17,3 м.д.) и гексазамещённого (синглет в области 7,5 м.д.), также образуется небольшое количество пентазамещённого ФХФ (система сигналов – дуплет 5,30-5,90 м.д. и триплет 20,15-21,25 м.д.). Для пентаФХФ характерные сигналы соответственно пента- (система сигналов – дуплет 5,35-5,90 м.д. и триплет 20,2-21,30 м.д.), гексазамещённого ФХФ и небольшое количество тетразамещённого.

Для подтверждения средней степени замещения в конечном тризамещённом ФХФ были найдены интегральные интенсивности (ИИ) ^{31}P ЯМР-сигналов соединений, соответственно (рисунок 3.2, таблица 3.1). Вычисление средней степени замещения было произведено по формулам (3.3):

$$\text{ср. з.} = \sum_{i=1}^m \Phi_i * n_i \quad n_i = \frac{\text{ВИС}_i}{\sum_{j=1}^m \text{ВИС}_j} \quad (3.3)$$

, где ср. з. – средняя степень замещения ФХФ фенокси-группами, Φ_i – средняя степень замещения соответствующего i -го типа замещённого ФХФ, n_i – мольная доля ФХФ исходя из интегральных интенсивностей сигналов ЯМР, ВИС_i – величина ИИ сигнала соединения в относительных единицах, $\sum_{j=1}^m \text{ВИС}_j$ – сумма ВИС всех типов замещённых ФХФ.

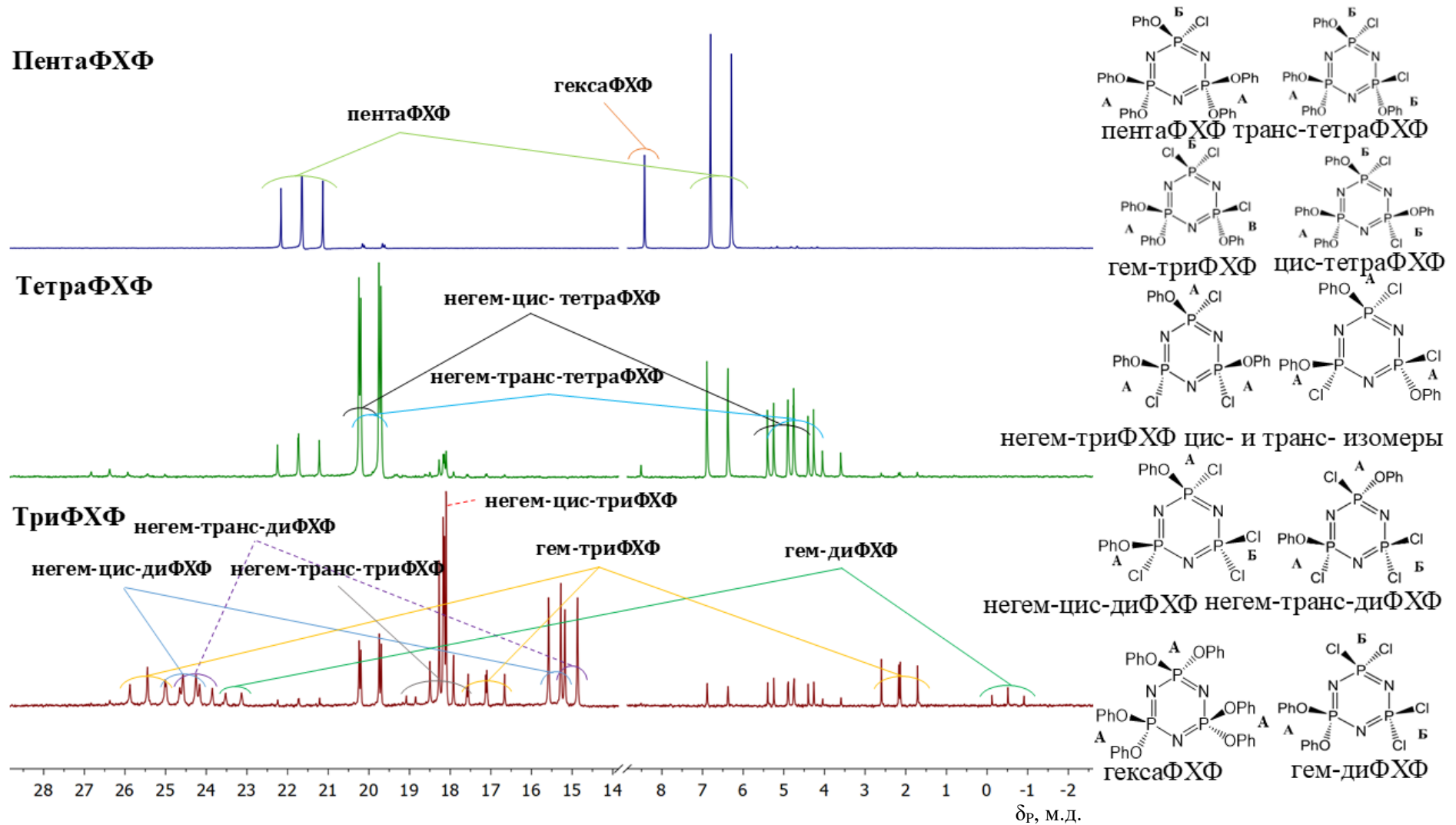


Рисунок 3.1 ^{31}P ЯМР спектры три-, тетра-, пента- замещённых феноксихлорциклотрифосфазенов

Расчёты, приведённые в таблице 3.1 на основе обработки интегральных интенсивностей спектра 3.2 показали, что значение средней степени замещения ФХФ фенокси-группами продуктов синтеза триФХФ равно 2,83, что близко к теоретическому. Однако из-за высокой погрешности при ЯМР-анализе нельзя утверждать, что рассчитанная средняя степень замещения на основе полученных спектров, является истинной.

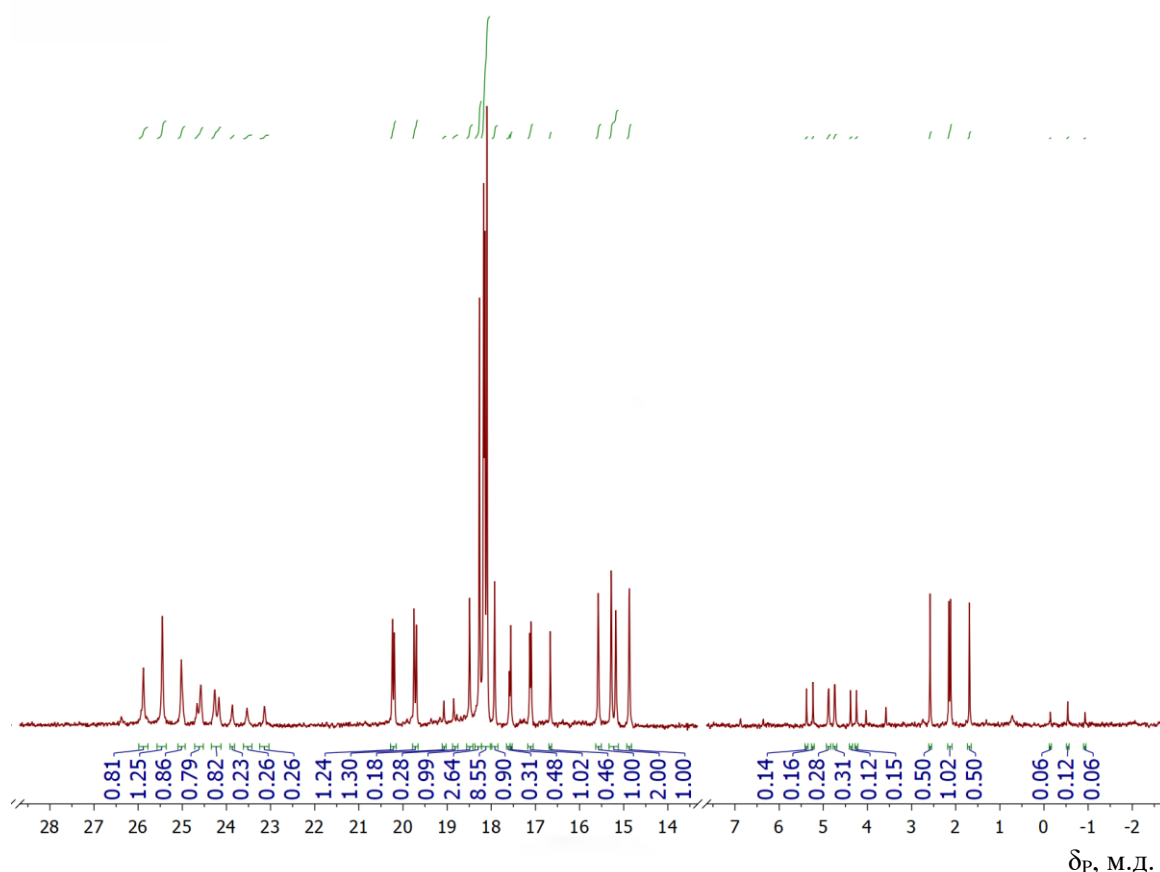
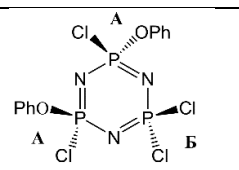
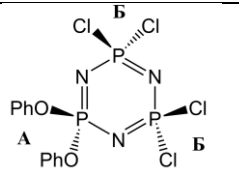
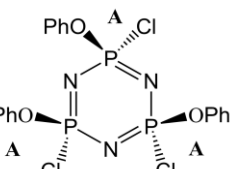
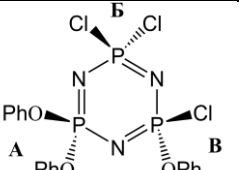
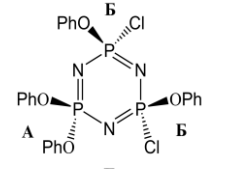
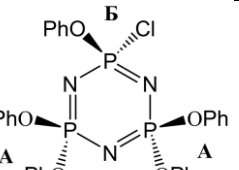


Рисунок 3.2 ^{31}P ЯМР спектр триФХФ с различной степенью и типом замещения продуктов, после 9ч от начала процесса.

Таблица 3.1 Обработка величин интегральных интенсивностей под кривыми сигналов феносихлорциклотрифосфазенов и вычисление долей ФХФ для триФХФ

№	Формула ФХФ	Атом Р	Система сигналов	Область, м.д.	ВИС, отн. ед.	ВИС соединения, отн. ед.	доля ФХФ
1		А	дуплет	13,9-14,7	3,89	5,71	0,33
		Б	триплет	22,9-24,1	1,82		

Продолжение таблицы 3.1.

№	Формула ФХФ	Атом Р	Система сигналов	Область, м.д.	ВИС, отн. ед.	ВИС соединения, отн. ед.	доля ФХФ
	 <p>цис- и транс-диФХФ негем</p>						
2	 <p>диФХФ-гем</p>	A Б	триплет дуплет	-1,9 - -1 22,2-22,7	0,17 0,35	0,52	0,03
3	 <p>триФХФ-негем</p>	A	синглет сложная система	17,2 16,65-18,20	5,56	5,56	0,32
4	 <p>триФХФ-гем</p>	A Б В	триплет триплет триплет	0,8-1,7 15,7-16,7 24,1-25	0,79 0,9 0,85 *вычисл.	2,54	0,15
5	 <p>цис- и транс-тетраФХФ-негем</p>	A Б	триплет дуплет	3,3-4,5 18,75-19,40	0,84 1,82	2,66	0,15
6	 <p>пентаФХФ</p>	A Б	дуплет триплет	5,42-6 20,25-21,40	0,26 0,015	0,41	0,02
					общ	17,4	ср. з. 2,83
*вычисл. – среднее значение ВИС, вследствие наложения триплетов							

Аналогичные расчёты были проведены для тетра- (таблица 3.2., рисунок 3.3) и пентазамещённого (таблица 3.3., рисунок 3.4) ФХФ, средние степени замещения составили 4,13 и 5,05 соответственно.

Таблица 3.2 Обработка величин интегральных интенсивностей под кривыми сигналов феноксихлорциклотрифосфазенов и вычисление долей ФХФ для тетраФХФ.

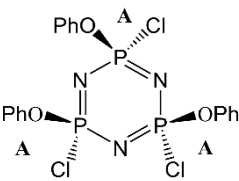
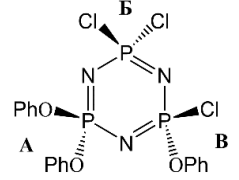
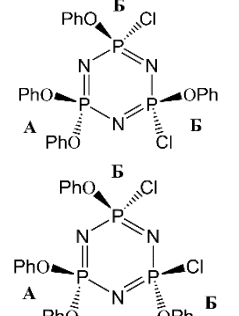
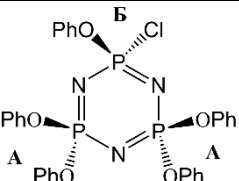
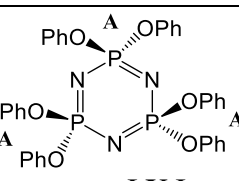
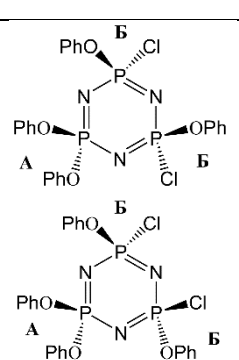
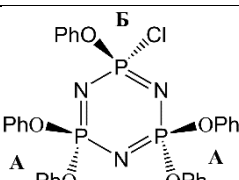
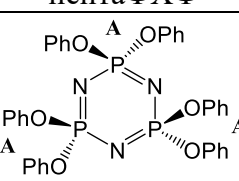
№	Формула ФХФ	Атом Р	Система сигналов	Область, м.д.	ВИС, отн. ед.	ВИС соединения, отн. ед.	доля ФХФ
1	 триФХФ-негем	А	сложная система	17-17,3	0,72	0,72	0,05
2	 триФХФ-гем	А	триплет	0,7-1,6	0,1	0,27	0,02
		Б	триплет	15,6-16,6	0,08		
		В	триплет	24-25	0,09 *вычисл.		
3	 цис- и транс-тетраФХФ негем	А	триплет	3,17-4,42	4,12	11,83	0,75
		Б	дуплет	18,63-19,25	7,71		
4	 пентаФХФ	А	дуплет	5,31-5,89	1,97	2,9	0,18
		Б	триплет	20,17-21,24	0,93		
5	 гексаФХФ	А	синглет	7,45-7,51	0,07	0,07	0,0004
					общ	15,79	ср. з. 4,13

Таблица 3.3 Обработка величин интегральных интенсивностей под кривыми сигналов феноксилорциклотрифосфазенов и вычисление долей ФХФ для пентаФХФ

№	Формула ФХФ	Атом Р	Система сигналов	Область, м.д.	ВИС, отн. ед.	ВИС соединения, отн. ед.	доля ФХФ
1	 <p>цис- и транс-тетраФХФ негем</p>	А	триплет	3,22-4,40	0,15	0,46	0,04
		Б	дуплет	18,6-19,3	0,31		
2	 <p>пентаФХФ</p>	А	дуплет	5,3-5,9	7,64	11,32	0,87
		Б	триплет	20,1-21,3	3,68		
3	 <p>гексаФХФ</p>	А	синглет	7,47-7,51	1,19	1,19	0,09
					общ	12,97	ср. з. 5,05

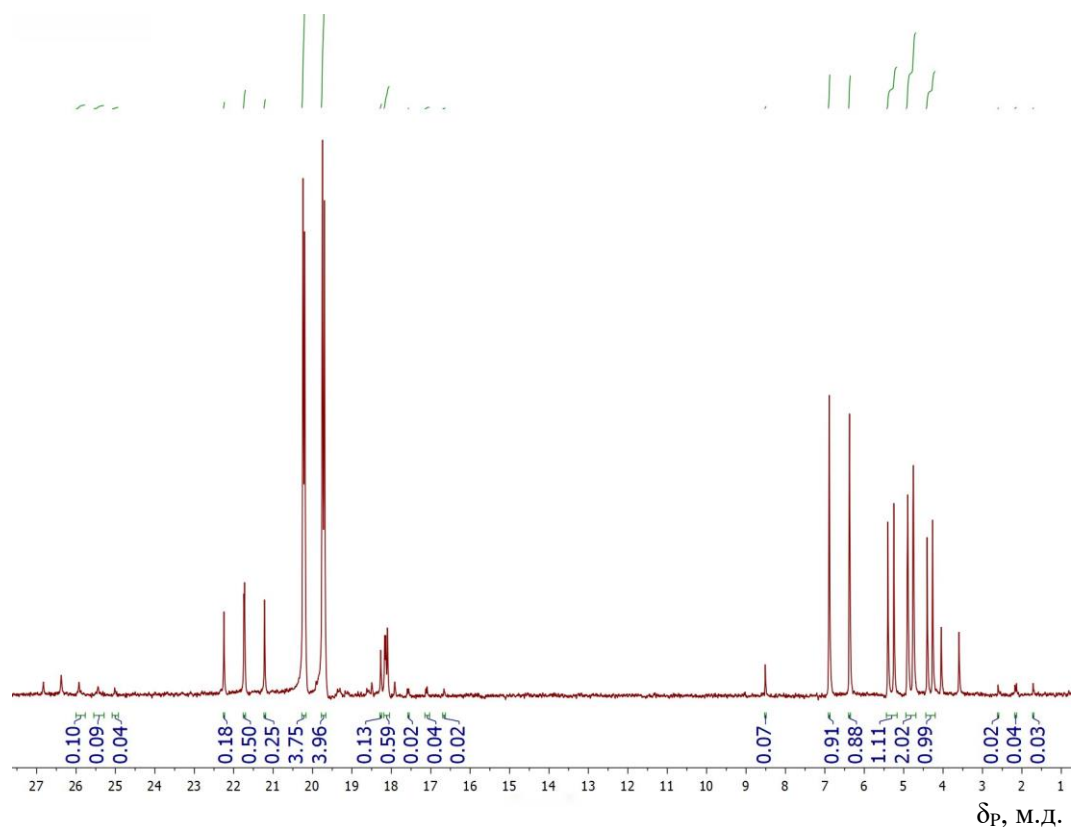


Рисунок 3.3 ^{31}P ЯМР спектр тетраФХФ с различной степенью и типом замещения продуктов, после 12ч от начала процесса.

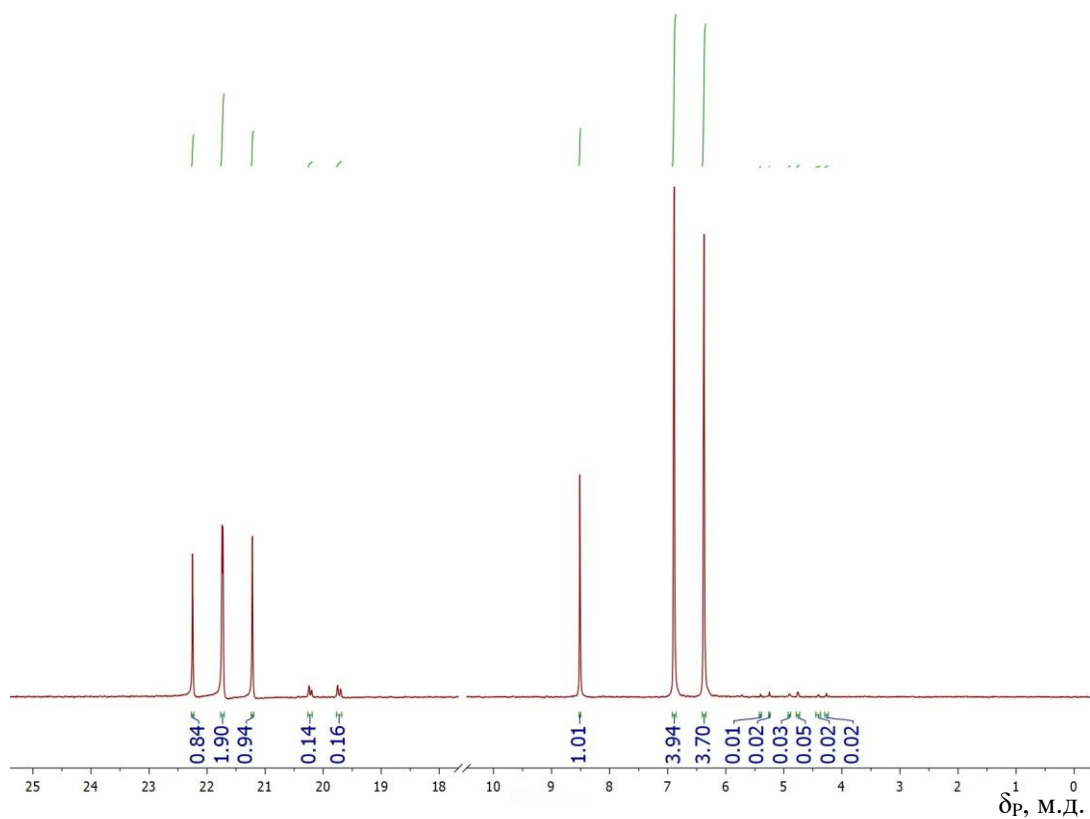
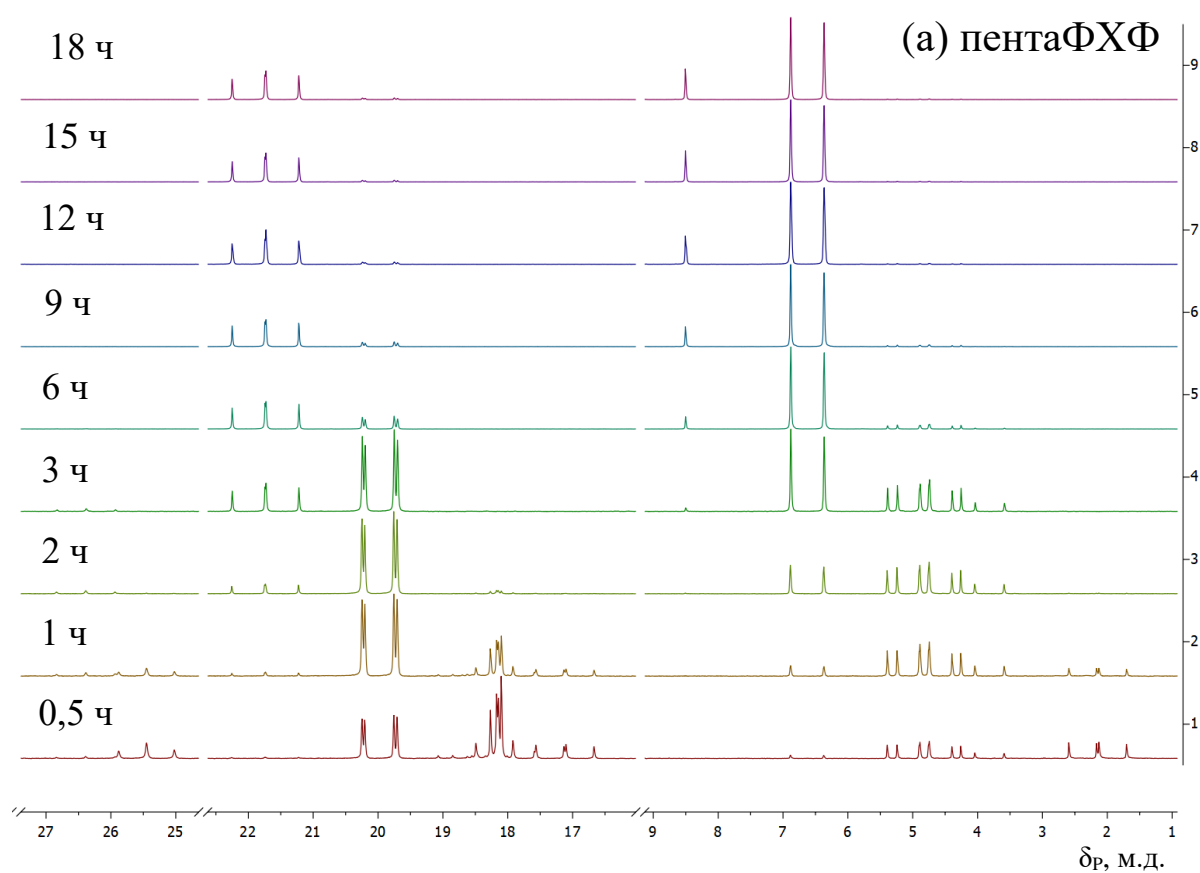


Рисунок 3.4 ^{31}P ЯМР спектр пентаФХФ с различной степенью и типом замещения продуктов, после 15ч от начала процесса.

На рисунках 3.5 а-в показаны спектры, отображающие динамику замещения хлоров в ГХФ при синтезе трифенокситрихлорциклотрифосфазена (триФХФ), тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена (тетраФХФ) и пентафеноксимонохлорциклотрифосфазена (пентаФХФ) соответственно. Спустя 9ч для триФХФ, 12 ч для тетраФХФ и 18ч для пентаФХФ на спектрах образцов перестают наблюдаться изменения, из чего можно сделать вывод, что протекание реакции завершается.



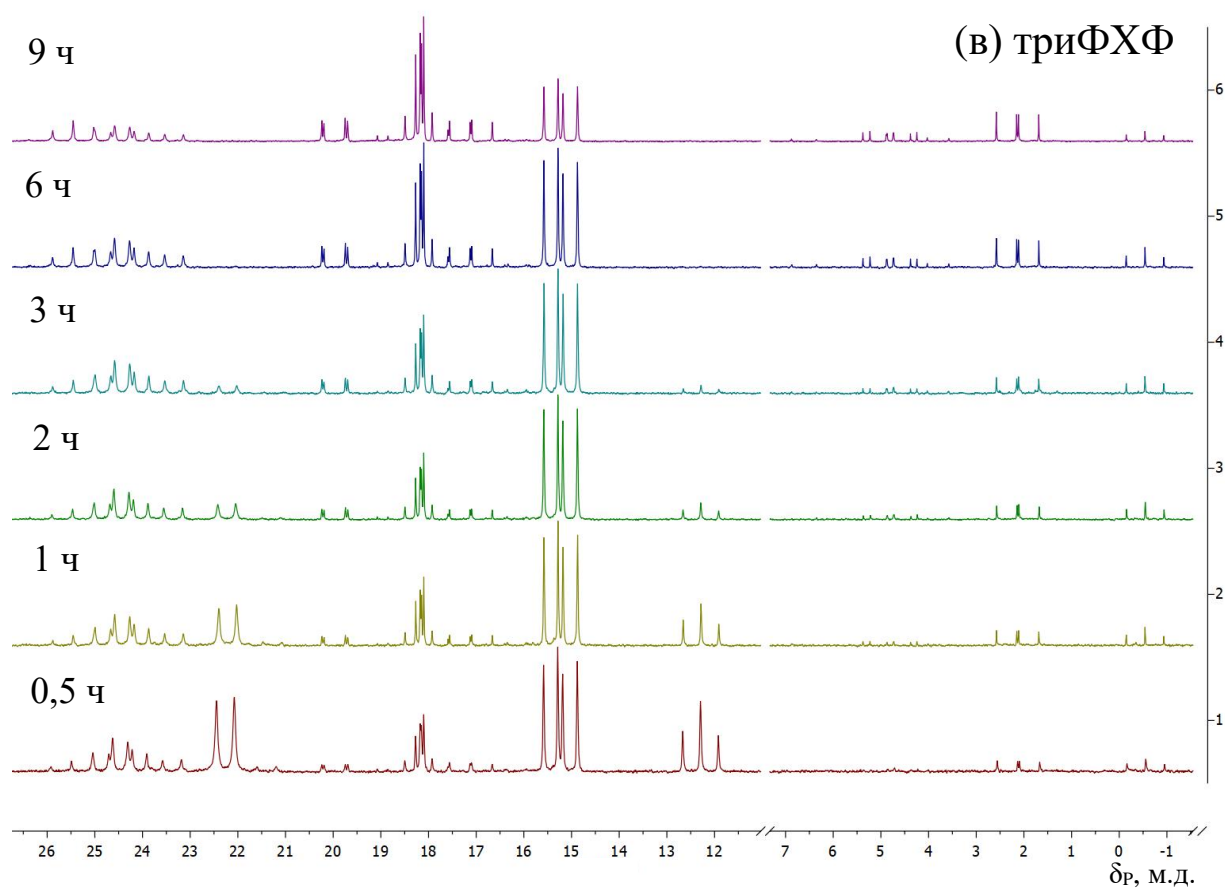
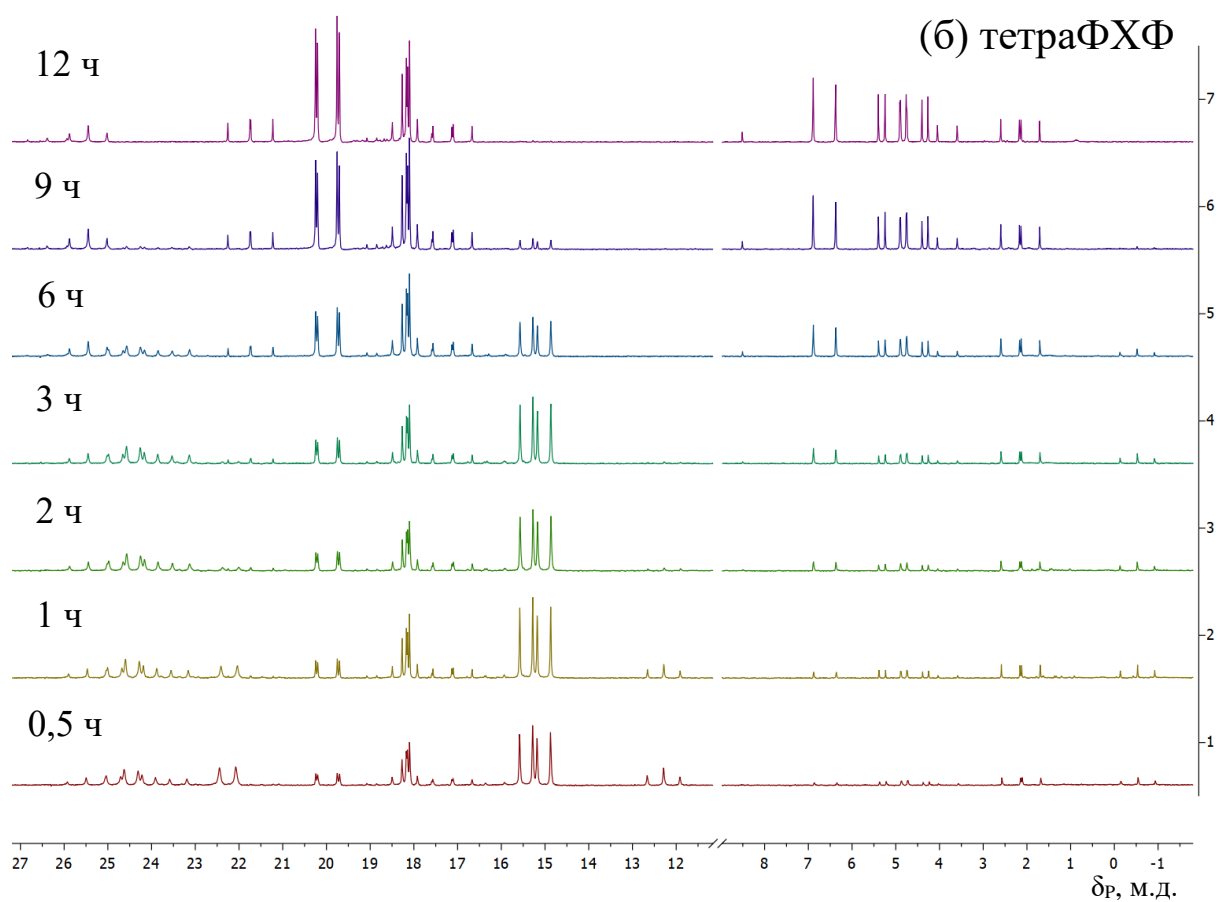


Рисунок 3.5 – ^{31}P -ЯМР спектры по мере протекания реакции синтеза образцов а) пентаФХФ, б) тетраФХФ, в) триФХФ.

3.1.3 Синтез смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) и БФА акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле

На второй стадии синтеза ФзБА-а получали гидроксиарилоксифеноксифосфазены (ГАрФФ) путём добавления к феноксихлорциклотрифосфазену соответствующей функциональности бисфенола А в соотношении ФХФ:БФА = 1:6, 1:4, 1:2 и карбонат калия в соотношении БФА: карбонат калия = 1:1. (схема (3.4)). Избыток бисфенола А необходим для предотвращения образования олигомеров, связанных диоксиарильными мостиками. Выходы продуктов представлены в таблице 3.4. Образовавшиеся ГАрФФ также являются базовым реагентом для синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол с заданной функциональностью. Методика *one pot* уменьшает количество технологических стадий, что позволяет экономить время, энергию и реагенты при производстве базового блока для модифицированных бензоксазинов и эпоксидных смол.

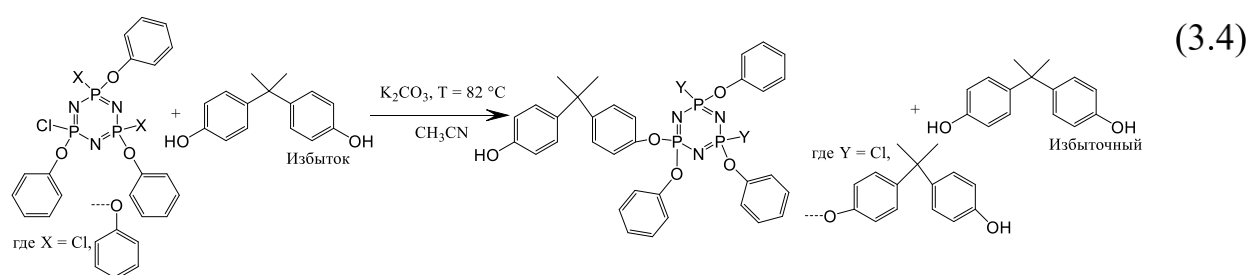


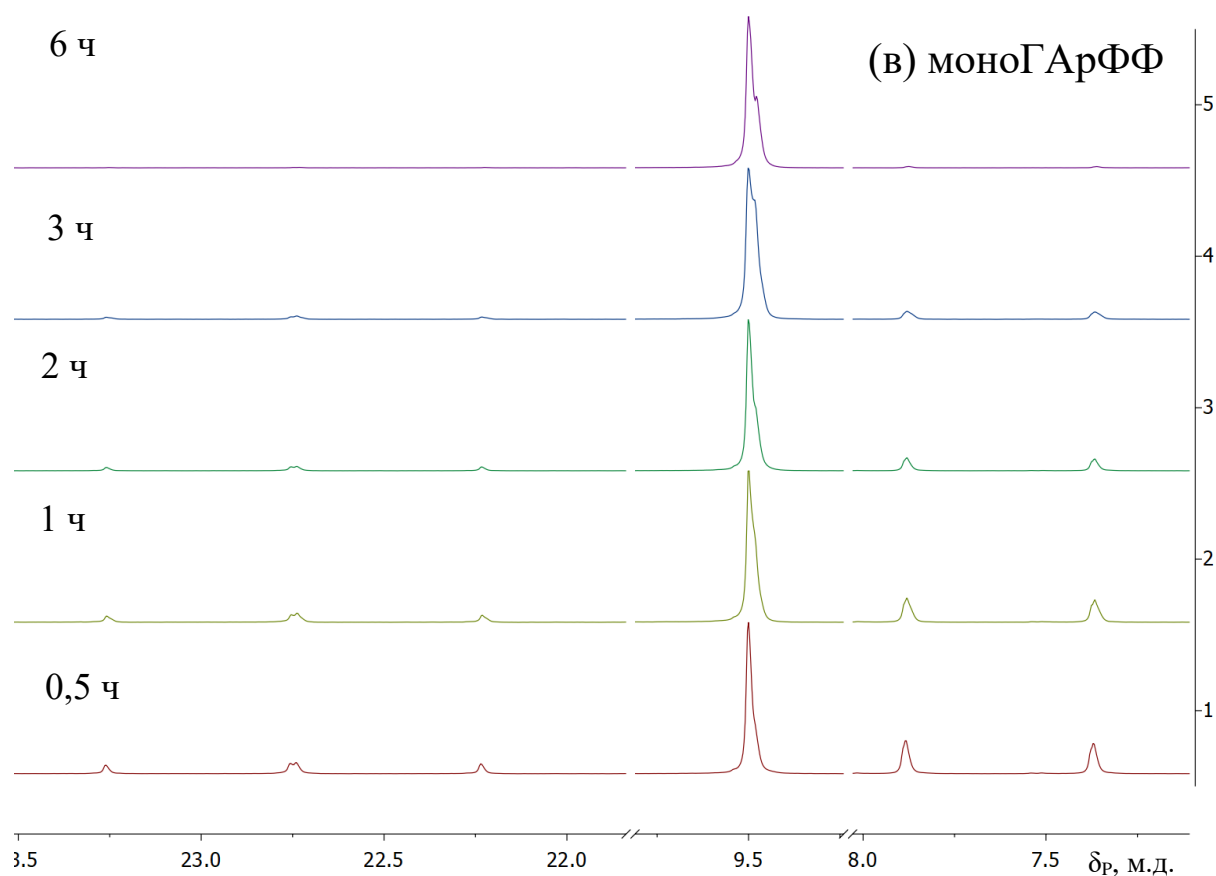
Таблица 3.4 Выходы ГАрФФ

Шифр	Выход, %	Выход, г
триГАрФФ	64,5	35,6
диГАрФФ	71,9	27,7
моноГАрФФ	66,9	17,7

В шифре сокращённого названия гидроксиарилоксифеноксифосфазенов приставка обозначает количество атомов хлора, замещённых бисфенолом А.

По ^{31}P -ЯМР спектрам (рисунок 3.6) было определено, что при условиях проведения синтеза ГАрФФ, при отношении количества БФА к замещаемым атомам Cl равному 2:1 для тригидроксиарилоксициклотрифосфазена

(триГАрФФ) время синтеза составляет 9 ч или меньше, для дигидроксиариллокситетрафеноксициктрифосфазена (диГАрФФ) – 6 ч или меньше, моногидроксиариллоксипентафеноксициктрифосфазена (моноГАрФФ) – 6 ч или меньше. Гексазамещённое образуется уже спустя 0,5 ч после начала синтеза, и уже спустя 6-9 ч от начала реакции других замещённых продуктов не наблюдается.



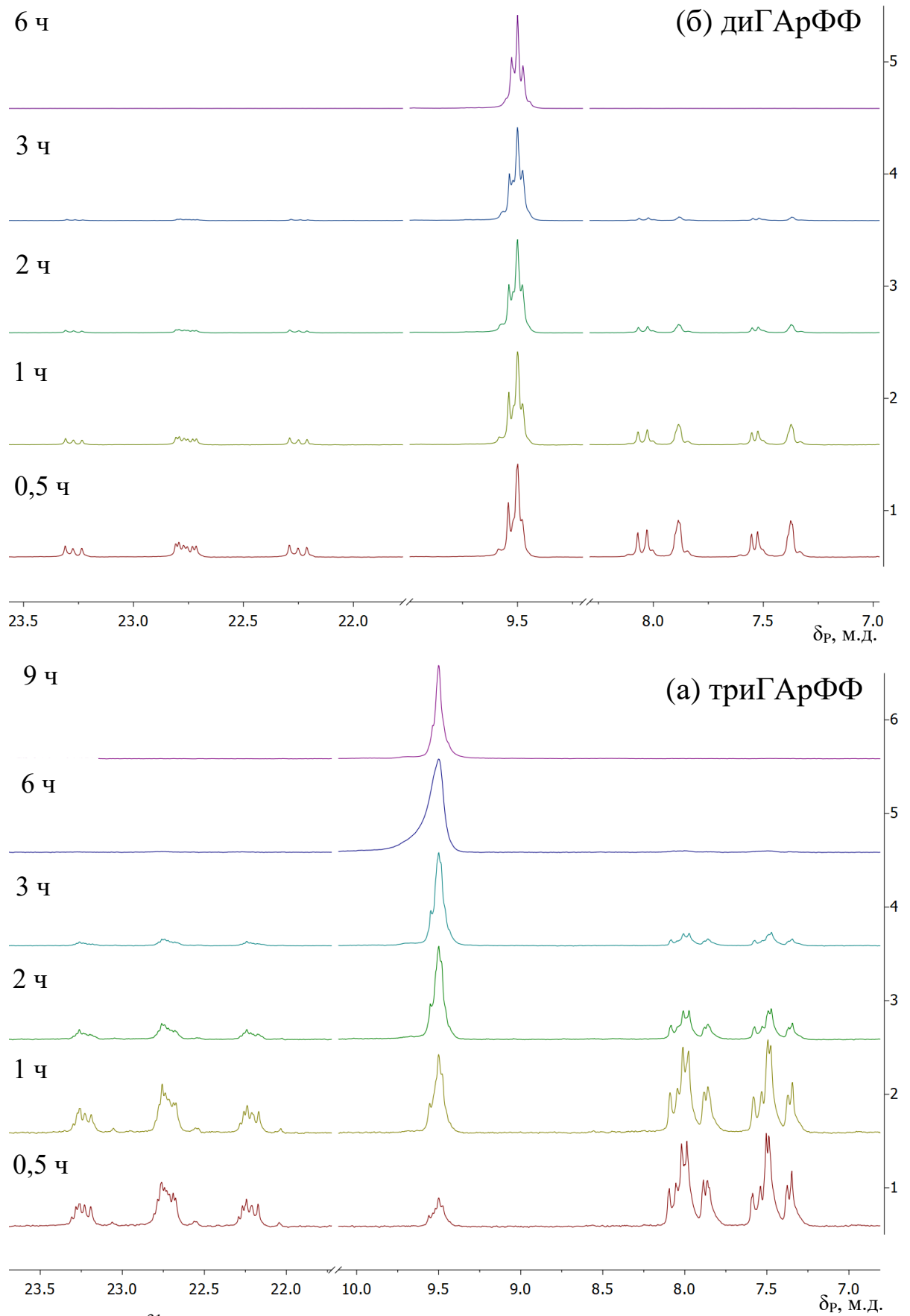


Рисунок 3.6 ^{31}P -ЯМР спектры по мере протекания реакции для синтеза образцов а) три-ГАрФФ, б) диГАрФФ, в) моноГАрФФ.

В зависимости от количества незамещённых атомов хлора в ФХФ время протекания синтеза составляло: для триГАрФФа – 12ч, для диГАрФФа – 12ч, для моноГАрФФа – 9ч.

На рисунке 3.7 представлены ^{31}P ЯМР-спектры финальных проб для смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов с функциональностью от 1 до 3 с избыточным бисфенолом А. На основании спектров синтезов моно-, ди- и триГАрФФов можно оценить полноту протекания реакции. Для каждой смеси наблюдается характерный синглет в области $\delta_{\text{P}} = 9,5$ м.д., что соответствует полному замещению атомов хлора в фосфазеновом кольце.

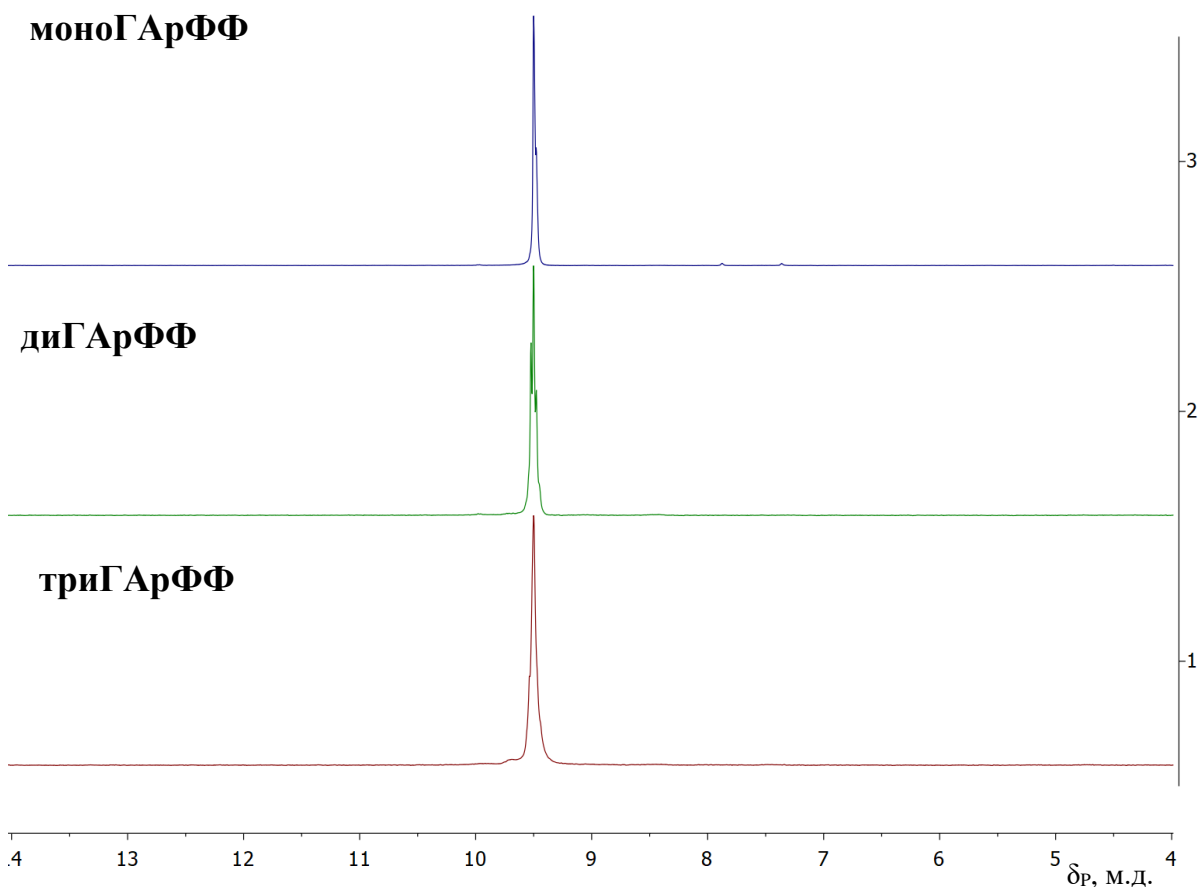


Рисунок 3.7 ^{31}P ЯМР-спектры образцов ГАрФФ по истечении времени проведения реакции.

Для подтверждения химического строения полученных соединений использовали ИК-спектроскопию. На рисунках 3.8-3.10 представлены ИК-спектры смеси ГАрФФ соответствующей функциональности с БФА. В области поглощения $3325\text{-}3425\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания ОН-

группы. Валентные колебания связи C-H - в ароматическом кольце расположены при 3063 см^{-1} и $3025\text{-}32 \text{ см}^{-1}$. Асимметричные и симметричные валентные колебания связи C-H_3 - находятся в области поглощения 2970 см^{-1} и $2870\text{-}2878 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания ароматического кольца для моноГАрФФ в области 1589 см^{-1} и 1489 см^{-1} , для диГАрФФ – 1597 см^{-1} и 1504 см^{-1} , для триГАрФФ – 1605 см^{-1} и 1504 см^{-1} . Область поглощения при 1443 см^{-1} и 1366 см^{-1} принадлежит асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связи C-H_3 -. Деформационные колебания связи C-O-N $1227\text{-}1234 \text{ см}^{-1}$. Характерная область поглощения для связи P-N расположена при значении 1173 см^{-1} для триГАрФФ и диГАрФФ, для моноГАрФФ – 1180 см^{-1} .

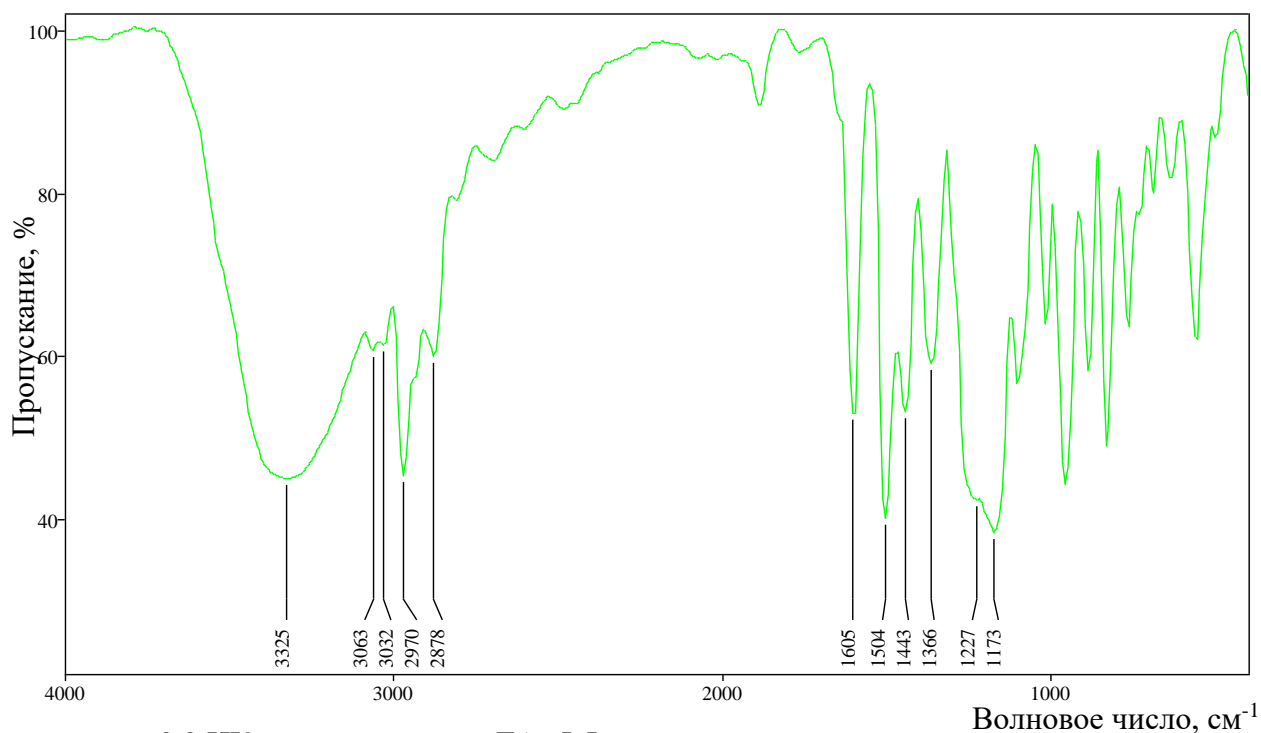


Рисунок 3.8 ИК-спектр смеси триГАрФФа.

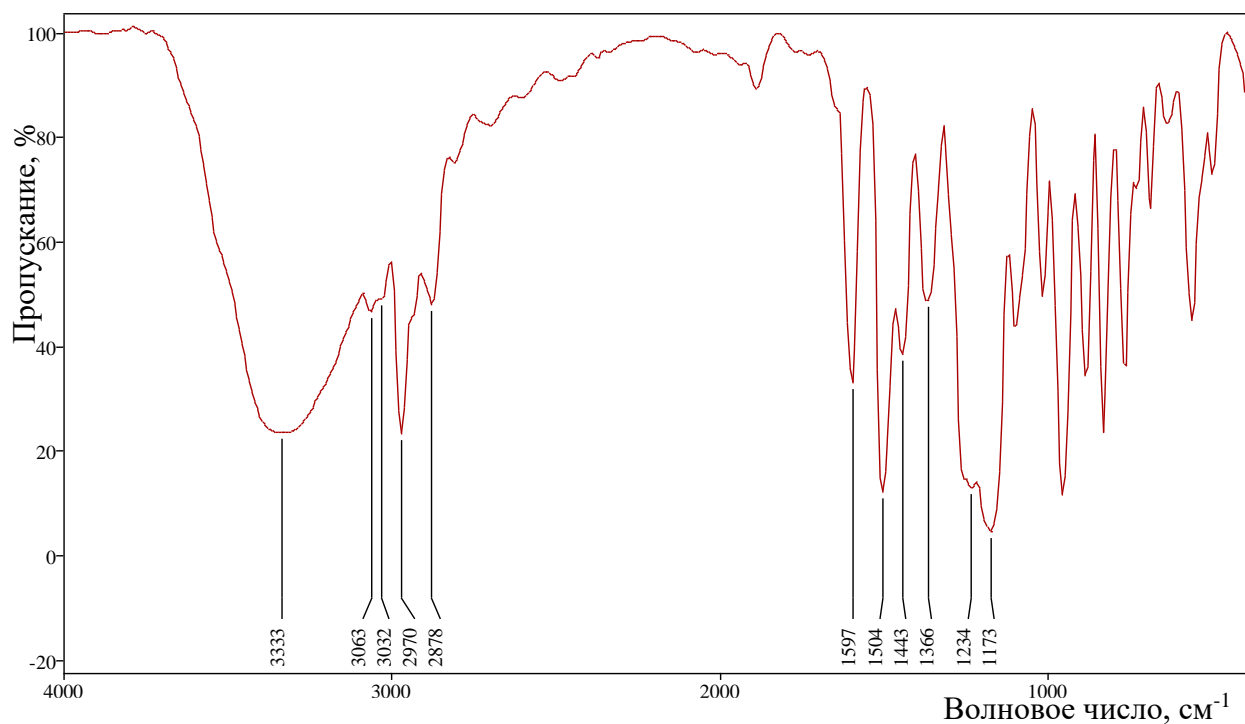


Рисунок 3.9 ИК-спектр диГАрФФа.

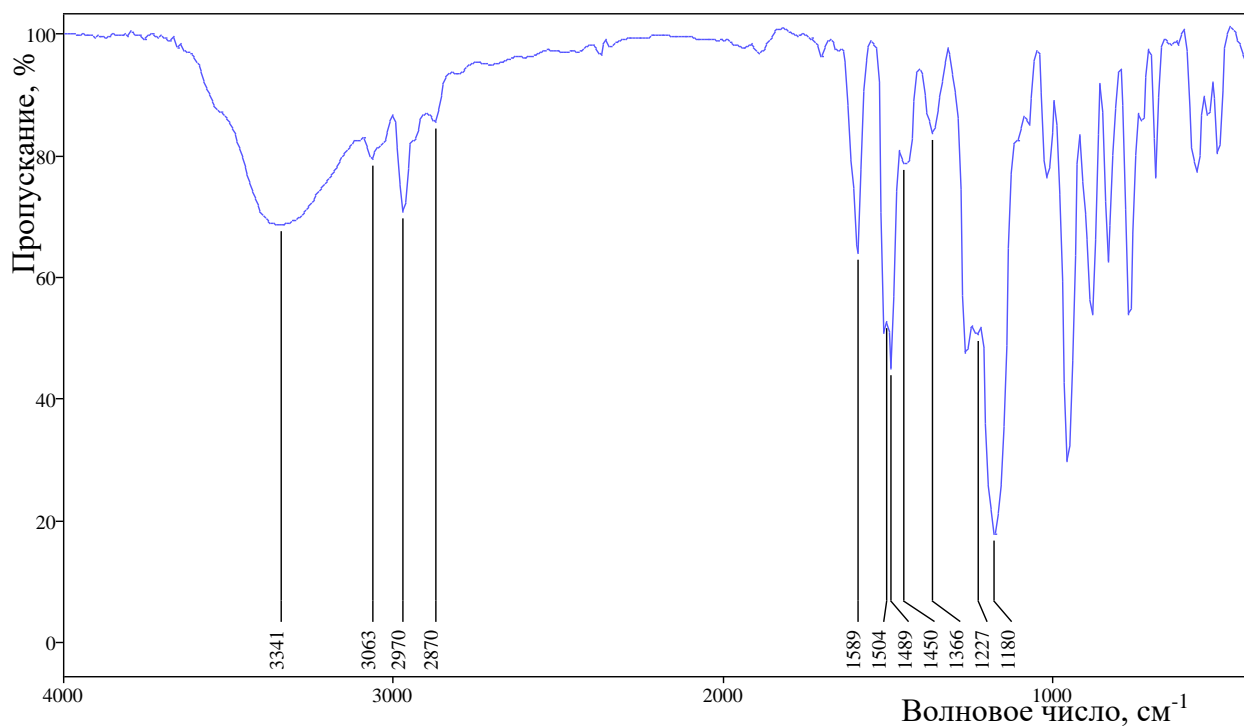


Рисунок 3.10 ИК-спектр моноГАрФФа.

В целях определения качественного состава полученных ГАрФФов проводили их анализ методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Анализ MALDI-TOF не является однозначно количественным методом без подтверждения его результатов другими методами, однако его можно использовать для определения качественного присутствия соединений и тенденций их образования в зависимости от условий. На MALDI-TOF масс-

спектре триГАрФФа сигнал с m/z равный 1096,55 соответствует целевому компоненту III триГАрФФ (рисунок 3.11). Сигналы m/z остальных компонентов смеси представлены в таблице 3.5. Важно отменить присутствие незначительного количества продуктов частичной олигомеризации V, VI в полученной смеси.

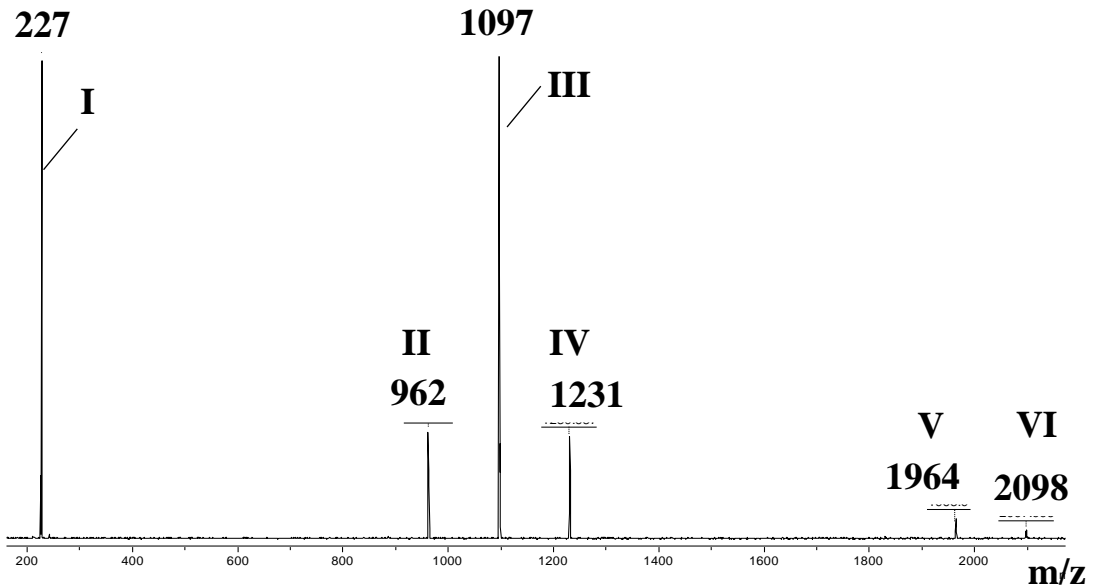


Рисунок 3.11 Масс-спектр MALDI-TOF триГАрФФ.

Таблица 3.5 Продукты реакции образования триГАрФФ по данным MALDI-TOF

Шифр	Название	Формула	m/z	Доля, %
I	Бисфенол А		226 227	3,2 26,9 = сумма 30,1
II	диГАрФФ		962	7,6
III	триГАрФФ		1097	48,3

Продолжение таблицы 3.5.

Шифр	Название	Формула	m/z	Доля, %
IV	тетраГАрФФ		1231	10,7
V	Олигомер		1964	2,6
VI	Олигомер		2098	0,7

На MALDI-TOF масс-спектре диГАрФФа сигнал с m/z равный 962 соответствует целевому компоненту IV диГАрФФ (рисунок 3.12). Остальные значения m/z подтверждают наличие избытка дифенилолпропана и образование три- и дифенокси-замещённых ГАрФФов.

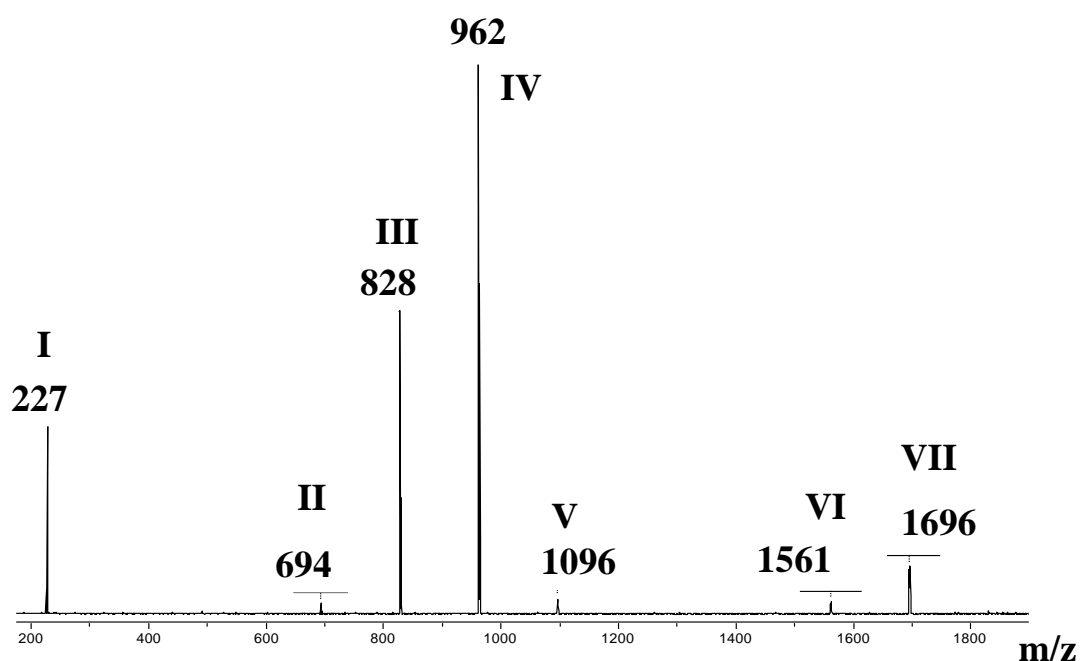
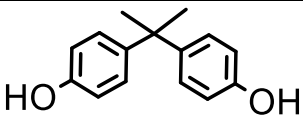
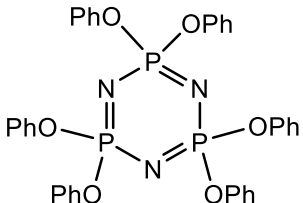
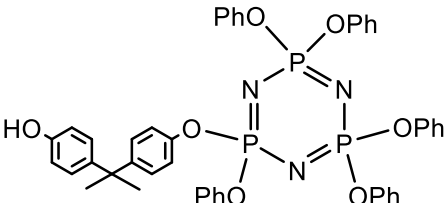
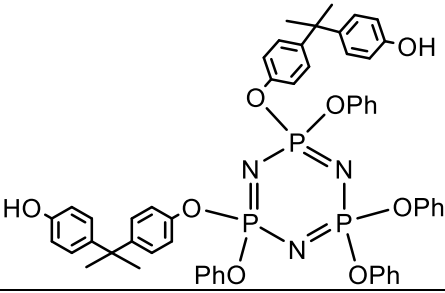
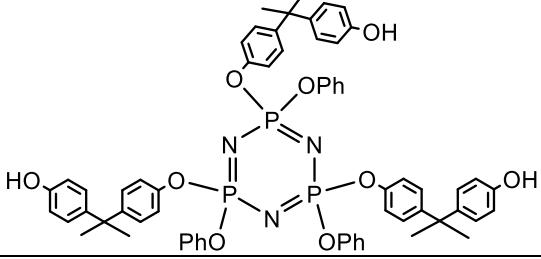
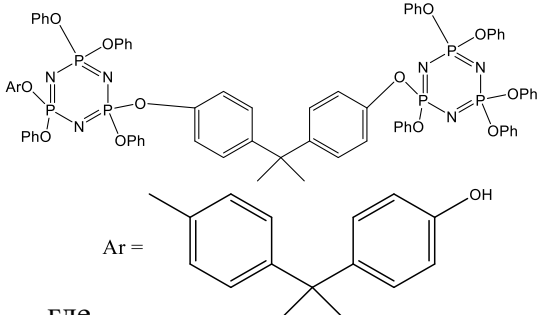
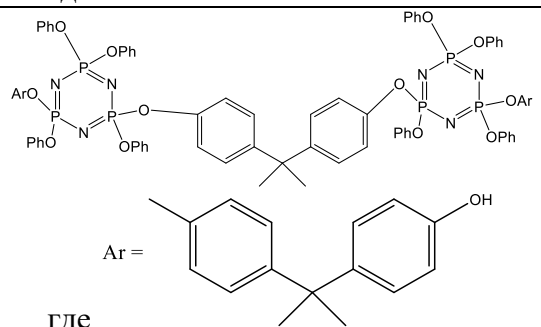


Рисунок 3.12 Масс-спектр MALDI-TOF диГАрФФа.

Таблица 3.6 Продукты реакции образования диГАрФФа по данным MALDI-TOF.

Шифр	Название	Формула	m/z	Доля, %
I	Бисфенол А		226 227	1,1 10,1 = сумма 11,2
II	ГФФ		694	0,6
III	моноГАрФФ		828	21,0
IV	диГАрФФ		962	53,6
V	триГАрФФ		1096	1,9
VI	Олигомер	 где	1561	2,5
VII	Олигомер	 где	1696	9,1

На MALDI-TOF масс-спектре моноГАрФФа сигнал с m/z равный 828 соответствует целевому компоненту III (рисунок 3.13). Расшифровка остальных компонентов смеси представлена в таблице 3.7.

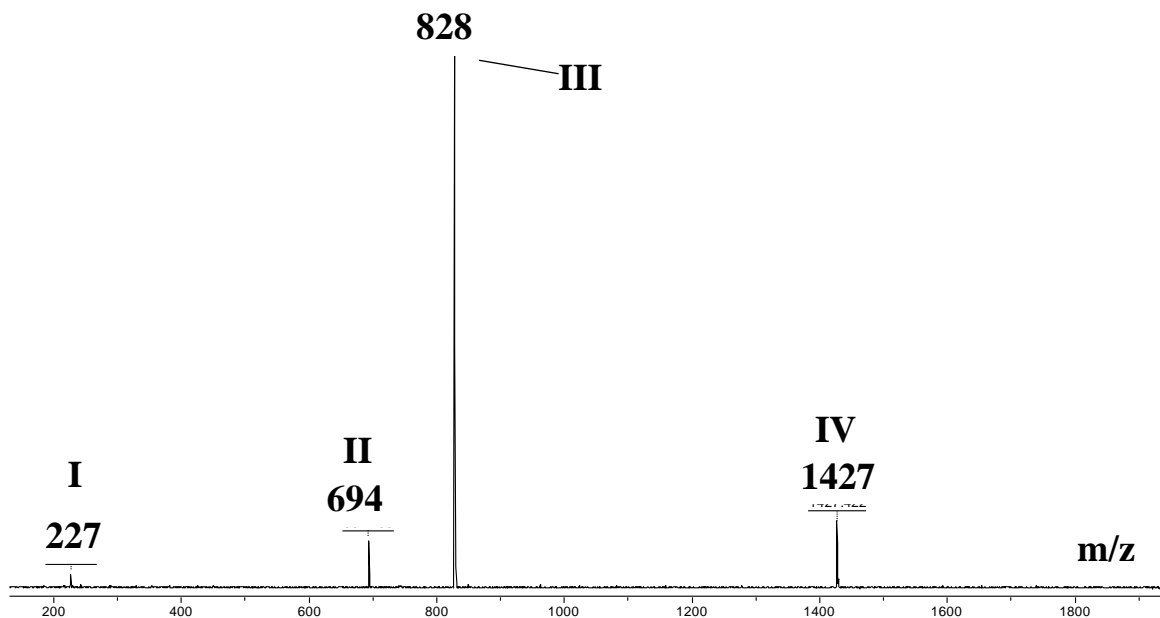


Рисунок 3.13 Масс-спектр MALDI-TOF моноГАрФФа.

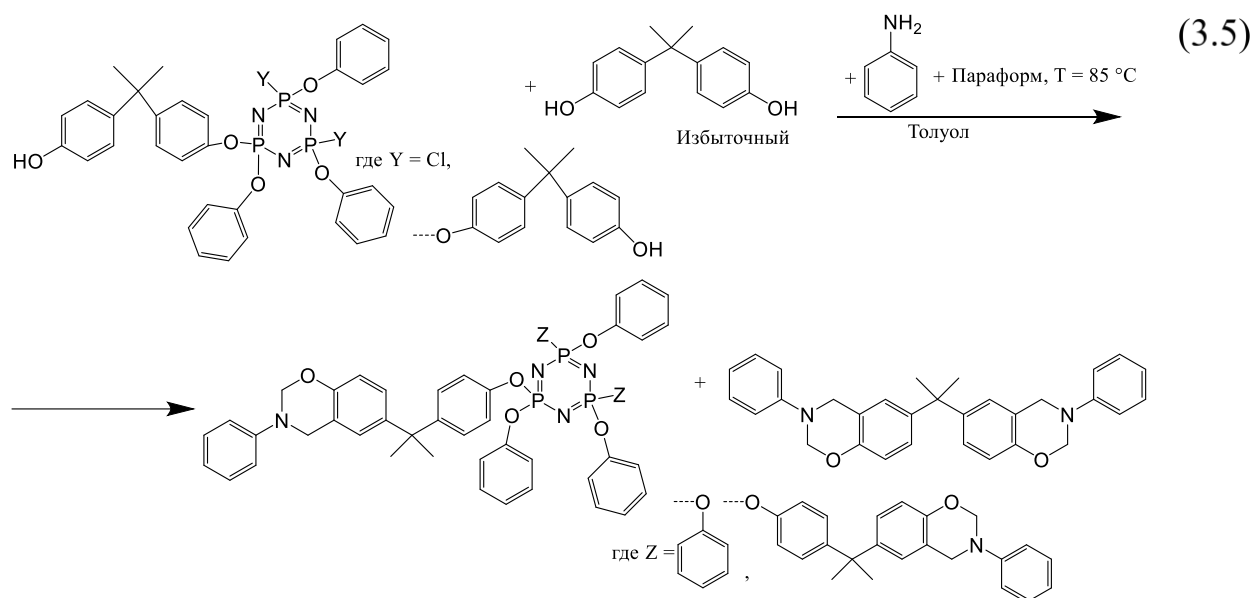
Таблица 3.7 Продукты реакции образования моноГАрФФ по данным MALDI-TOF.

Шифр	Название	Формула	m/z	Соотношение, %
I	Бисфенол А		227	1,5
II	ГФФ		694	4,7
III	моноГАрФФ		828	77,4
IV	Олигомер		1427	16,4

Основываясь на результатах проведенных экспериментов, можно сделать вывод о соответствии теоретической и экспериментальной функциональности полученных соединений.

3.1.4 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)

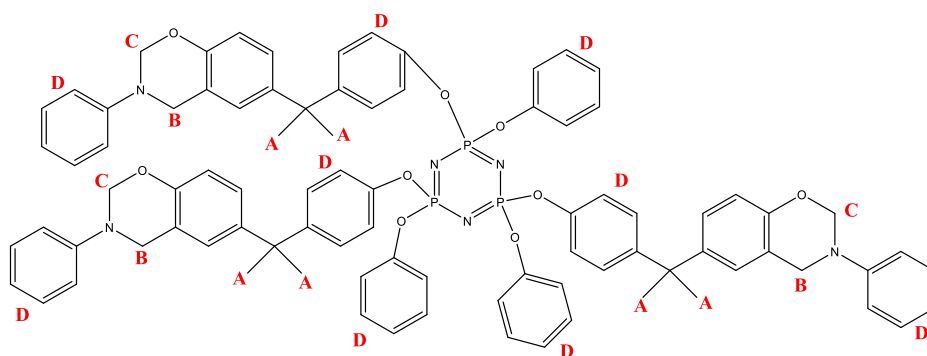
Синтез бензоксазиновых мономеров осуществляли взаимодействием смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов соответствующей функциональности с избыточным дифенилолпропаном, анилином и параформом в среде толуола (схема (3.5)).



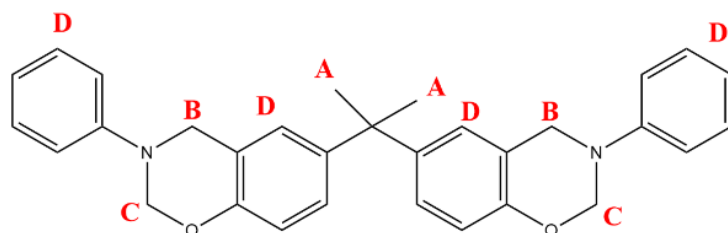
В результате были получены фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры с функциональностью фосфазенового компонента от 1 до 3 в смеси с бензоксазином на основе бисфенола А и анилина. Реакцию проводили в течение 15 часов. Были отобраны пробы каждого бензоксазина спустя 9 часов и 15 часов после начала реакции, образцы были высушены на роторном испарителе при температуре 80°C, растворены в дейтерированном хлороформе и проанализированы методом ^1H -ЯМР. По отсутствию отличий в протонных спектрах 9ти и 15ти часовых образцов можно сделать вывод о протекании реакции в течение 9ти часов.

В ^1H ЯМР-спектрах полученных продуктов (рисунок 3.14) система А соответствует сигналам протонов $-\text{CH}_3$ -групп при атоме углерода, связанного с бензольными кольцами в области $\delta\text{H} = 1,58$ м.д. Характерные сигналы метиленовых протонов оксаинового кольца В и С наблюдаются при химических сдвигах $\delta\text{H} = 4,59$ м.д. ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NPh}-$) для CH_2 -группы между атомом азота и бензольным кольцом и $\delta\text{H} = 5,34$ м.д. ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{NPh}-$) для $-\text{CH}_2-$ группы между атомом азота и кислородом соответственно. Сигналы D принадлежит протонам бензольного кольца в области $\delta\text{H} = 6,7-7,3$ м.д. Сигнал E соответствует пику растворителя – дейтерированного хлороформа $\delta\text{H} = 7,27$ м.д.

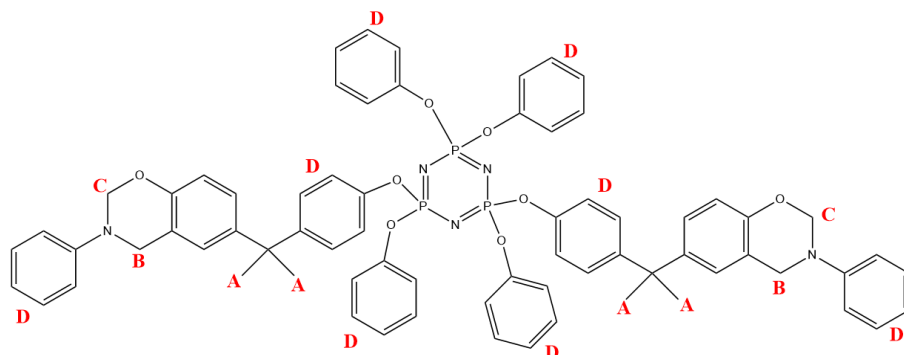
Аналогично спектрам Фз-триБА-а были получены и описаны спектры Фз-диБА-а и Фз-моноБА-а на основе.



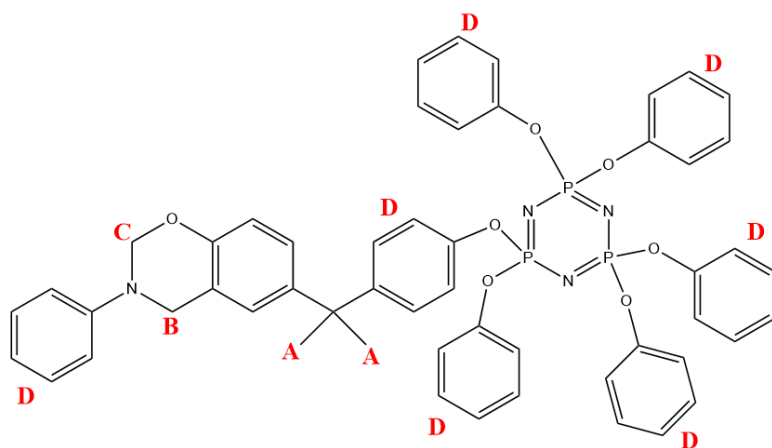
3-I
Фз-триБА-а



3-II
БА-а



3-III
Фз-диБА-а



3-IV
Фз-моноБА-а

Был проведён сравнительный анализ ^1H ЯМР-спектров полученных бензоксазиновых мономеров различной функциональности (моно-, ди-, три-замещённые) (рисунок 3.14). Малоинтенсивные сигналы протонов $\delta_{\text{H}} = 4,5$ м.д. соответствуют области частичного образования олигомеров с аминотиленовым мостиком Манниха. Сравнив спектры моно-, ди-, три-замещённых бензоксазинов можно отметить, что уменьшение функциональности фосфазенсодержащего компонента приводит к уменьшению сигналов В и С, принадлежащих протонам CH_2 -группы между атомом азота и бензольным кольцом $\delta_{\text{H}} = 4,6$ м.д. и между атомом азота и кислорода $\delta_{\text{H}} = 5,35$ м.д. в оксазиновом кольце соответственно. Также снижение функциональности приводит к уменьшению сигнала А, соответствующему $-\text{CH}_3$ -группам в бисфенольном мостике. Система I соответствует области бензольных колец.

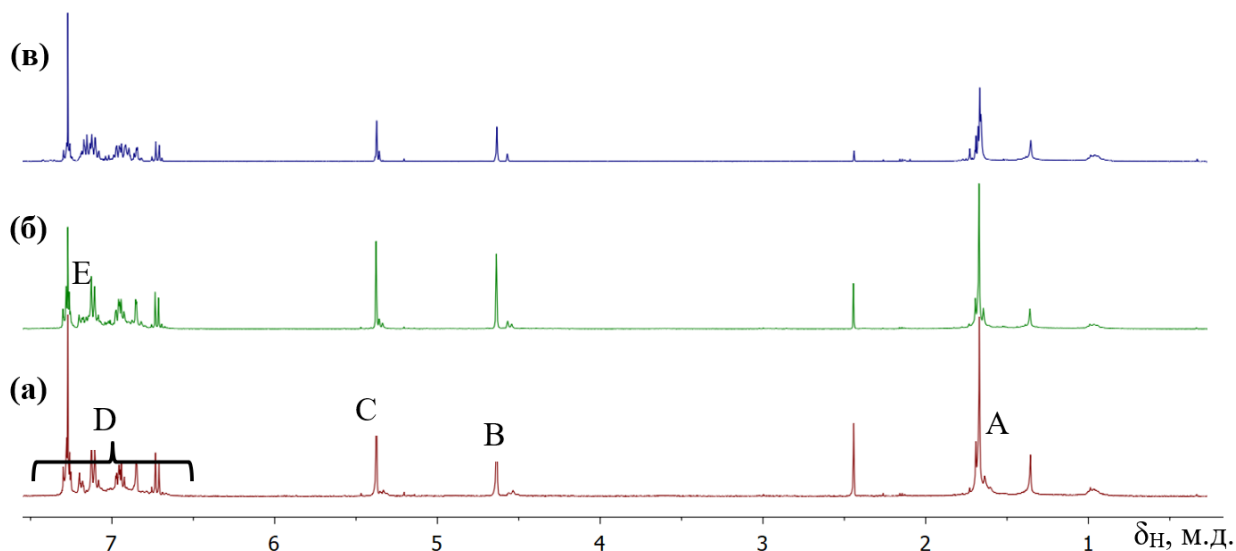


Рисунок 3.14 ^1H ЯМР-спектры а) Фз-триБА-а, в) Фз-диБА-а, д) Фз-моноБА-а через 9 часов после начала процесса.

Сигналы толуола в области $\delta_{\text{H}} = 2,35$ м.д, которые отображены на рисунке, связаны с остатками растворителя после отгонки на роторном испарителе. В случае наработки количеств, необходимых для проведения испытаний, полная отгонка растворителя затруднена образованием достаточно вязкой смеси. Для вычисления процентного содержания толуола в полученных образцах и наиболее точно определения выхода продукта были проведены расчёты.

По таблице загрузок 2.3 установлено соотношение фосфазенсодержащего мономера и базового ВА-а, результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 Теоретическое соотношение смеси бензоксазинов к толуолу 1:1 в качестве примера расчёта.

Шифр	Мольное соотношение	Содержание протонов	Соотношение интегральный интенсивностей в теор. примере
Фз-диБА-а	0,5	4 в (O-CH ₂ -NPh)·0,5 = 2	2
ВА-а	1	4 в (O-CH ₂ -NPh)	
Толуол	1	3 (CH ₃ -)	1

Для установления экспериментального соотношения компонентов на ^1H ЯМР-спектре Фз-диБА-а были найдены интегральные интенсивности для сигнала метиленовых протонов между кислородом и азотом и для сигнала CH_3 -группы в толуоле. Экспериментальное соотношение 3,15:1.

Таблица 3.9 Расчёты мольного соотношения толуол:БА-а:Фз-диБА-а на основе интегральных интенсивностей соответствующих сигналов ПМР-спектров.

Шифр	Эксп. соотношение интегральных интенсивностей	Эксп. соотношение интегральных интенсивностей	Эксп. соотношение кол-в вещ-ва (учитывая соотношение протонов)	Эксп. соотношение кол-в вещ-ва приведённое к 1 по БА-а
Фз-диБА-а	1,05	3,15	0,7875	0,5 = N_1
БА-а	2,1		1,575	1 = N_2
Толуол	1	1	1	0,635 = N_3

Расчёт массового содержания остаточного толуола в продукте производился на основании балансового уравнения (1) и уравнений (2)-(4), связывающих соотношение интегральных интенсивностей и количеств вещества компонентов, системы уравнений (3.6).

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{смеси}} = n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 + n_3 \cdot M_3 \quad (1) \\ k_{12} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2} = 0,5 \Rightarrow n_2 = \frac{n_1}{k_{12}} \quad (2) \\ k_{13} = \frac{n_1}{n_3} = \frac{N_1}{N_3} = 0,7874 \Rightarrow n_3 = \frac{n_1}{k_{13}} \quad (3) \\ k_{23} = \frac{n_2}{n_3} = \frac{N_2}{N_3} = 1,5748 \quad (4) \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Подставив выражения (2) и (3) в (1) и выразив n_1 найдём количество вещества Фз-диБА-а в смеси (3.7):

$$m_{\text{смеси}} = M_1 \cdot n_1 + n_1 \cdot \frac{M_2}{k_{12}} + n_1 \cdot \frac{M_3}{k_{13}}, \text{ откуда} \quad (3.7)$$

$$n_1 = \frac{m_{\text{смеси}}}{M_1 + \frac{M_2}{k_{12}} + \frac{M_3}{k_{13}}} = \frac{64,68}{1196,23 + \frac{462,59}{0,5} + \frac{92,14}{0,7874}} = 0,0289 \text{ моль}$$

через выражения для коэффициентов k_{12} и k_{13} найдём количества вещества n_2 и n_3 , а на их основе массы компонентов смеси продукта и их массовые доли (3.8):

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{n_1}{k_{12}} = \frac{0,0289}{0,5} = 0,0578 \text{ моль} \\ n_3 &= \frac{n_1}{k_{13}} = \frac{0,0289}{0,7874} = 0,0367 \text{ моль} \\ m_{\text{толуола}} &= n_3 \cdot M_3 = 0,0367 \cdot 92,14 = 3,38 \text{ г} \\ \omega(\text{толуол})_{\text{Фз-диБА-а}} &= \frac{m_{\text{толуола}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\% = \frac{3,38}{64,68} \cdot 100\% = 5,23\% \end{aligned} \quad (3.8)$$

Аналогично для Фз-триБА-а и Фз-моноБА-а были сделаны расчёты.

$$\omega(\text{толуол})_{\text{Фз-триБА-а}} = \frac{m_{\text{толуола}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\% = 6,05 \%$$

$$\omega(\text{толуол})_{\text{Фз-моноБА-а}} = \frac{m_{\text{толуола}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\% = 1,74 \%$$

Выведенная методика расчёта содержания толуола будет полезна при получении ФБ при наработке опытных партий для испытаний, т.к. даже при лабораторных синтезах наблюдается сложность в полной осушке продукта.

При расчёте выходов продуктов учитывалось содержание толуола в смеси по расчётам, представленным выше. Выходы продуктов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 Выходы смеси фосфазенсодержащих бензоксазинов с бензоксазином на основе бисфенола А и анилина.

Шифр	Выход, %	Выход, г
Фз-триБА-а	90	11,47
Фз-диБА-а	91	12,20
Фз-моноБА-а	97	15,20

Химическое строение бензоксазинов было также подтверждено ^{13}C ЯМР-спектроскопией (рисунок 3.15). Сигнал в области $\delta_c = 21$ м.д. соответствует остаткам толуола, после отгонки на роторном испарителе, для Фз-моноБА-а данный сигнал не наблюдается. Сигнал В принадлежит $-\text{CH}_3-$ группам при атоме углерода, связанного с бензольными кольцами в области

$\delta_H=30,6$ м.д. Сигнал С указывает на образование незначительного количества олигомеров с аминотиленовым мостиком Манниха $\delta_C=41,33$ м.д. Триплет Е соответствует сигналам дейтерированного хлороформа $\delta_C=41,33$ м.д. Сигналы D и F наблюдаются в области $\delta_C=50,2$ м.д. и $\delta_C=78,66$ м.д. для атомов углерода в оксазиновом кольце Ar-CH₂-NPh- и O-CH₂-NPh- соответственно. В области G находятся сигналы бензольных колец.

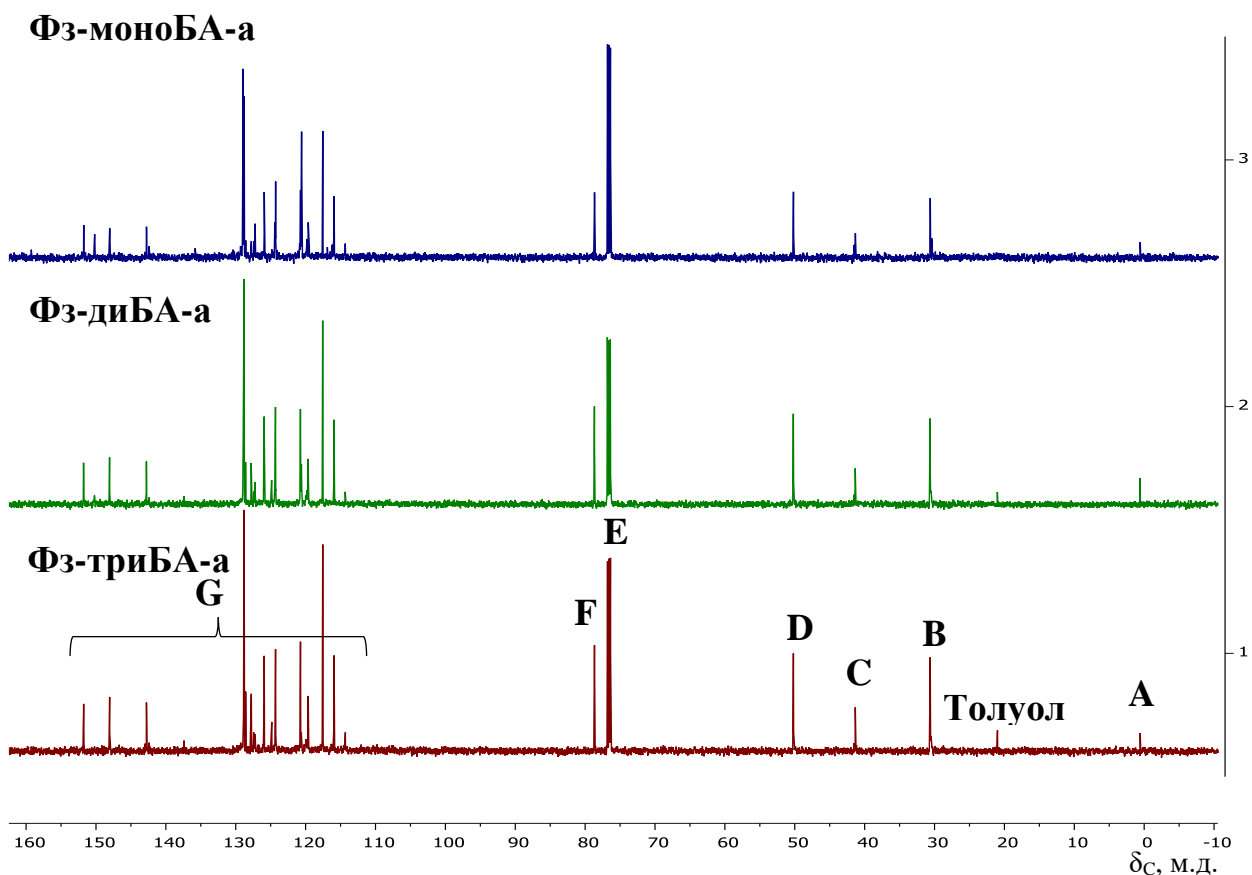
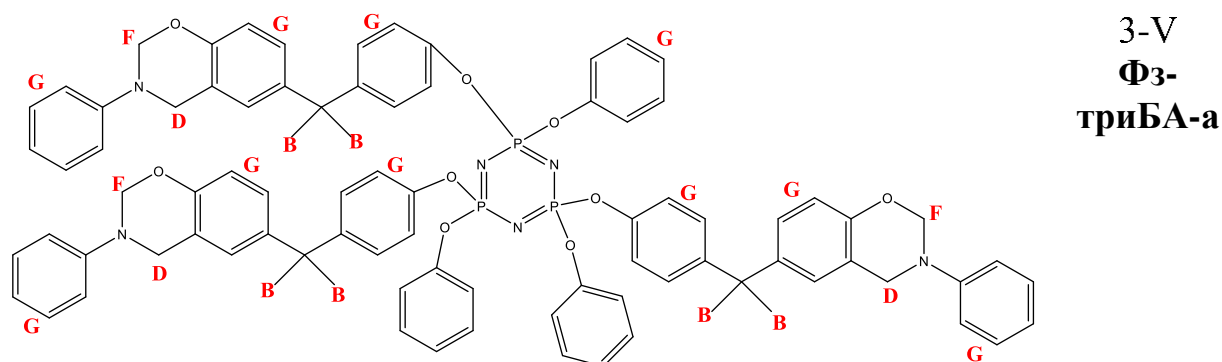


Рисунок 3.15 ¹³C ЯМР-спектры финальных проб полученных бензоксазинов при 15 часах

Для подтверждения функциональности полученных бензоксазиновых мономеров необходимо сравнить теоретическое и экспериментальное

соотношение протонов в каждой смеси. Для смеси Фз-триБА-а с БФА-а соотношение фосфазенсодержащего бензоксазина к бифункциональному БА-а составляет 1:3. Расчёт теоретического соотношения между протонами в данной смеси представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 Расчёт теоретического соотношения между протонами в смеси Фз-триБФА-а с БФА-а

Содержание протонов в бензольных кольцах	Содержание протонов в CH ₃	Содержание протонов в O-CH ₂ -NPh (1)	Содержание протонов в Ar-CH ₂ -NPh- (2)
18 · 3 (BA – a) + 54(Фз-триБА-а) = 108	6 · 3 (BA – a) + 18 (Фз-триБА-а) = 36	4 · 3 (BA – a) + 6 (Фз-триБА-а) = 18	4 · 3 (BA – a) + 6 (Фз-триБА-а) = 18
Ar : CH₃ : CH₂(1) : CH₂(2) = 108:36:18:18 = 6:2:1:1			

Экспериментальное соотношение между протонами находили по интегральным интенсивностям на ¹H ЯМР-спектре Фз-триБА-а.

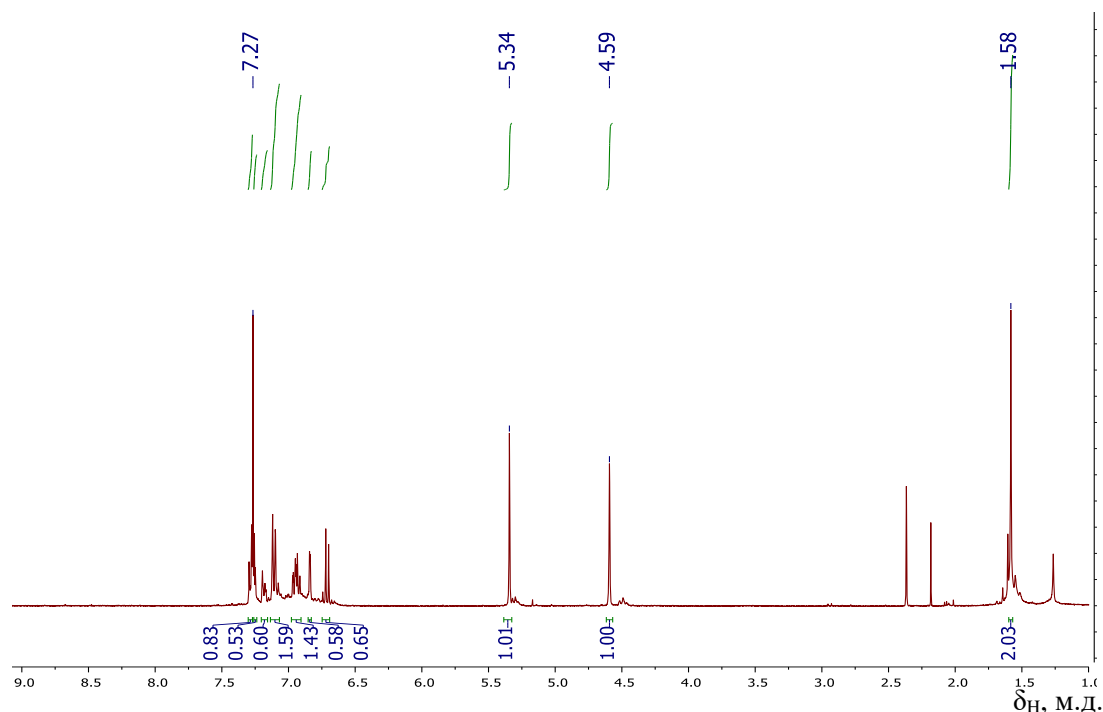


Рисунок 3.16 ¹H ЯМР-спектр Фз-триБА-а с указанными интенсивностями

Расчёт и результаты экспериментального соотношения указаны в таблице 3.12.

Таблица 3.12 Расчёт экспериментального соотношения между протонами в смеси Фз-триБА-а с БФА-а.

Содержание протонов в бензольных кольцах	Содержание протонов в CH ₃	Содержание протонов в O-CH ₂ - NPh (1)	Содержание протонов в Ar-CH ₂ -NPh- (2)
0,83 + 0,53 + 0,6 + 1,59 + 1,43 + 0,58 + 0,65 = 6,21	2,03	1,01	1,00
Ar: CH₃: CH₂ (1):CH₂ (2) = 6,2:2:1:1			

Аналогично для Фз-диБА-а и Фз-моноБА-а были сделаны расчёты. Результаты приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 Соотношения протонов в смеси бензоксазинов Фз-диБА-а и Фз-моноБА-а с БА-а.

Шифр	Теоретическое соотношение протонов	Экспериментальное соотношение протонов
Фз-диБА-а	Ar: CH ₃ : CH ₂ (1):CH ₂ (2) = 6,83:2:1:1	Ar: CH ₃ : CH ₂ (1):CH ₂ (2) = 7,07:2:1:1
Фз-моноБА-а	Ar: CH ₃ : CH ₂ (1):CH ₂ (2) = 9,33:2:1:1	Ar: CH ₃ : CH ₂ (1):CH ₂ (2) = =9,45:2,19:1:1

Предположительно различия между экспериментальным и теоретическим соотношением связаны с наличием остаточного толуола в продукте, а также образованием продуктов частичной олигомеризации.

Основываясь на ³¹P ЯМР-спектрах полученных бензоксазинов, можно утверждать, что фосфазеновое кольцо оставалось неизменным. Характерный синглет наблюдался в области δ_F= 9,5 м.д. (рисунок 3.17).

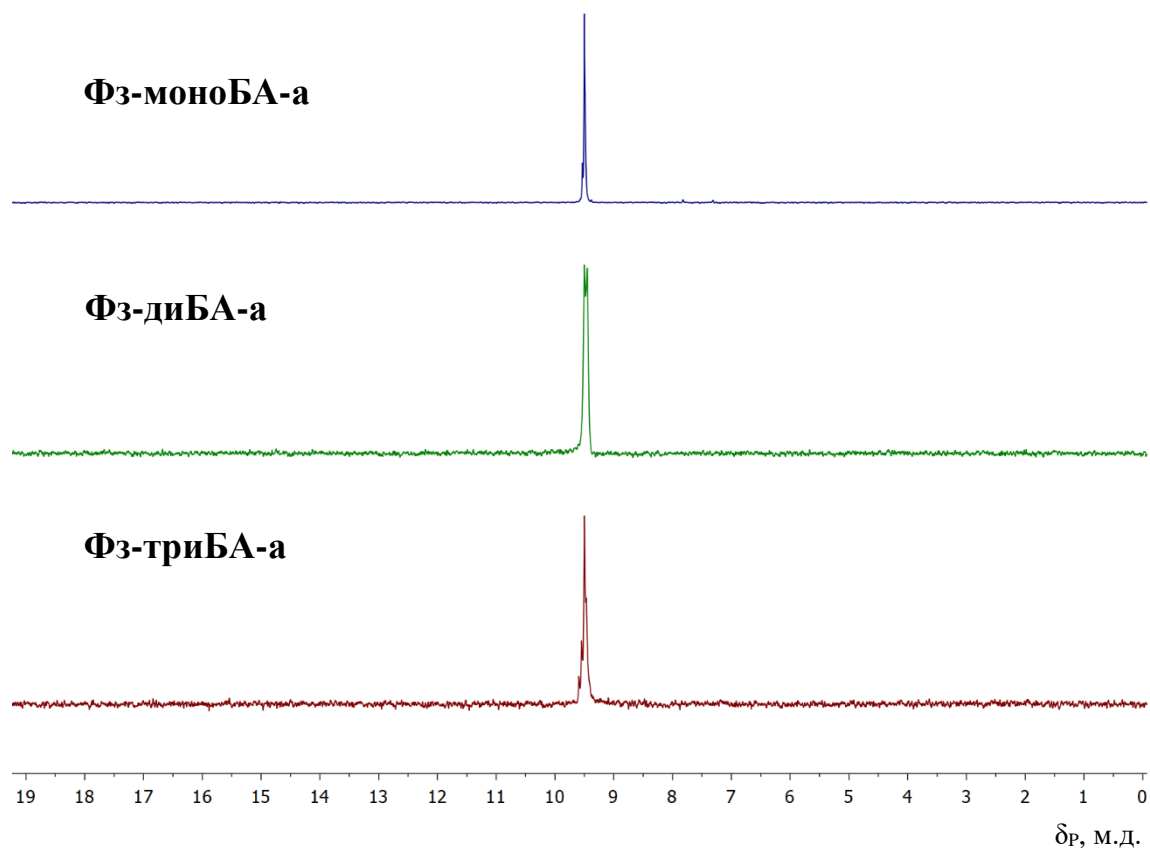


Рисунок 3.17 ^{31}P ЯМР-спектры фосфазенсодержащих бензоксазинов в смеси с БА-а

В ИК-спектрах полученных бензоксазинов (рисунок 3.18, 3.19, 3.20) наблюдаются характерные области поглощения, соответствующие колебаниям оксазинового кольца: валентные колебания при 949 см^{-1} и 826 см^{-1} характерны для связи С-N-C, также асимметричные и симметричные валентные колебания С-O-C расположены при 1234 и 1026 см^{-1} . Очень сильные и резкие полосы при 1497 см^{-1} и полосы средней интенсивности 1597 см^{-1} соответствуют связи С=C в ароматическом кольце. Пик $1173\text{-}1180\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи РN. Полосы 755 , $687\text{-}694\text{ см}^{-1}$ относят к внеплоскостным деформационным колебаниям СН в монозамещённом бензоле. Пик ОН наблюдается при $3310\text{-}3418\text{ см}^{-1}$, и это может быть связано с раскрытием структуры мономера бензоксазина в малом количестве. Полосы поглощения при $2963\text{-}2970\text{ см}^{-1}$ и 2870 см^{-1} относят к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связи СН_3 ,

деформационные колебания этой же связи наблюдаются при значениях 1450 см^{-1} и 1366 см^{-1} .

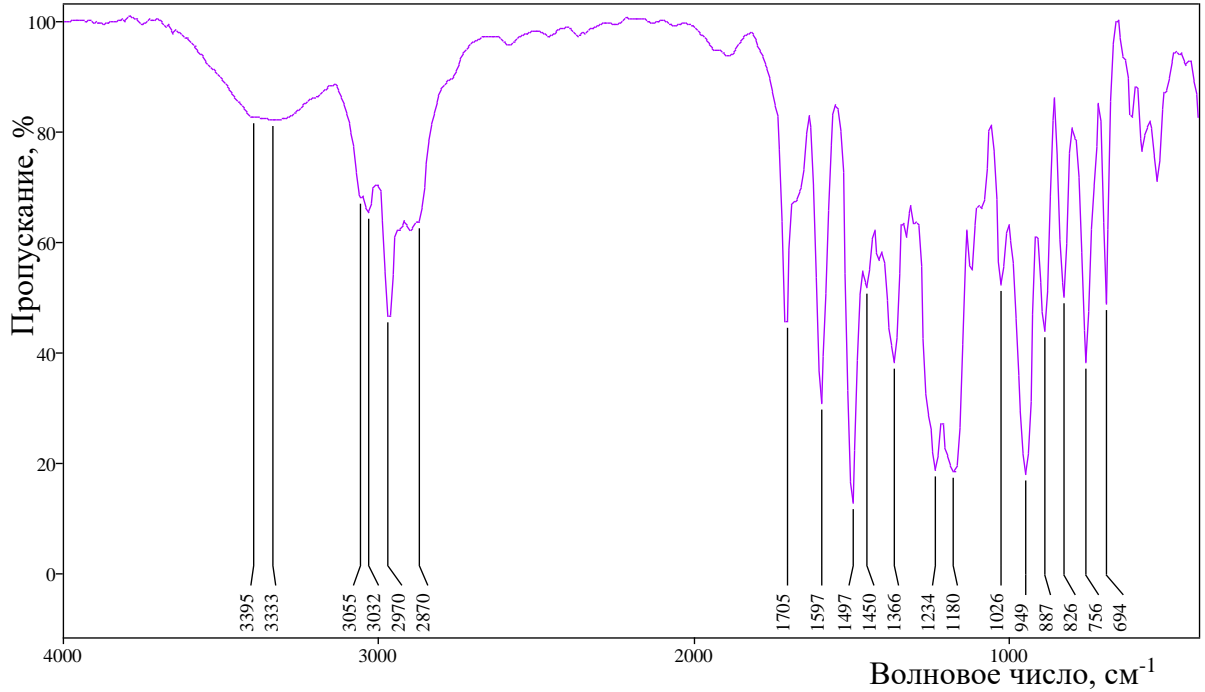


Рисунок 3.18 ИК-спектр Фз-триБА-а

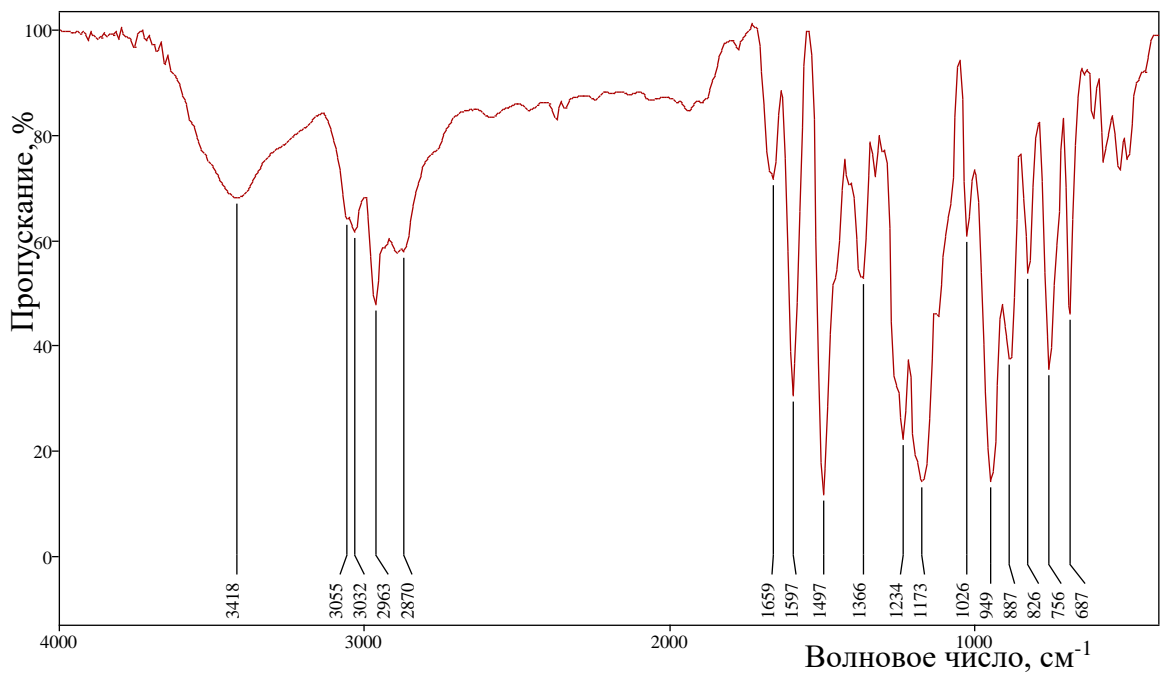


Рисунок 3.19 ИК-спектр Фз-диБА-а

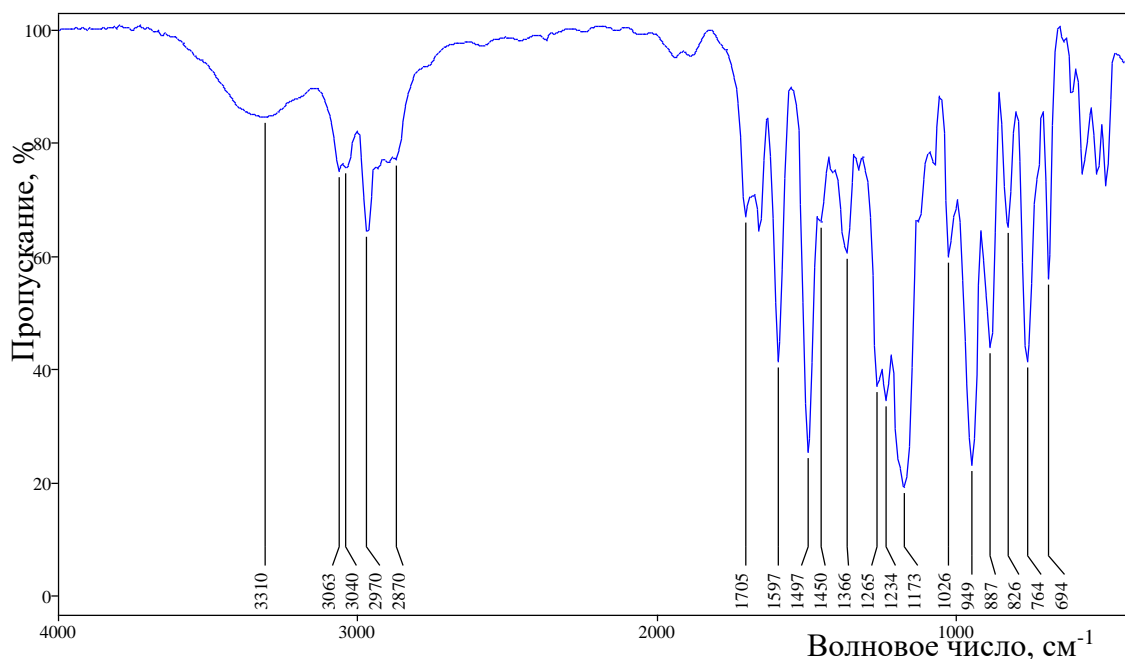


Рисунок 3.20 ИК-спектр Фз-моноБА-а

Установленные полосы поглощения в ИК-спектрах бензоксазинов соответствуют литературным данным [96], [97].

По результатам элементного анализа смеси фосфазенсодержащего бензоксазина соответствующей функциональности с БА-а (таблица 3.14) установлено пониженное содержание фосфора по сравнению с рассчитанным. Отсутствие атомов хлора в каждой из смесей означает полное замещение атомов хлора в фосфазеновом кольце.

Таблица 3.14 Сравнение теоретического и экспериментального содержания фосфора и хлора в полученных бензоксазинах.

Шифр	Теор. содержание Р, %	Экспер. содержание Р, %	Теор. содержание Cl, %	Экспер. содержание Cl, %
Фз-триБА-а	3,3	2,0	0	0
Фз-диБА-а	4,4	2,9	0	0
Фз-моноБА-а	6,6	4,4	0	0

Расчёт теоретического содержания фосфора приведен ниже.

Определив соотношение бензоксазинов Фз-триБА-а : БА-а = 1:3, рассчитаем количество фосфора, содержащегося в смеси бензоксазинов.

$$w(P)_{\text{Фз-триБА-а}} = \frac{n(P) \cdot M(P)}{1 \cdot M(\text{Фз-триБФА-а}) + 3 \cdot M(\text{БФА-а})} = \frac{3 \cdot 31}{1 \cdot 1447,56 + 3 \cdot 462,59} \cdot 100 = (3.9)$$

3,28%

Аналогично были сделаны расчёты для Фз-диБА-а и Фз-моноБА-

а:

$$w(P)_{\text{Фз-диБА-а}} = \frac{n(P) \cdot M(P)}{1 \cdot M(\text{Фз-диБА-а}) + 2 \cdot M(\text{БА-а})} = \frac{3 \cdot 31}{1 \cdot 1196,23 + 2 \cdot 462,59} \cdot 100 =$$

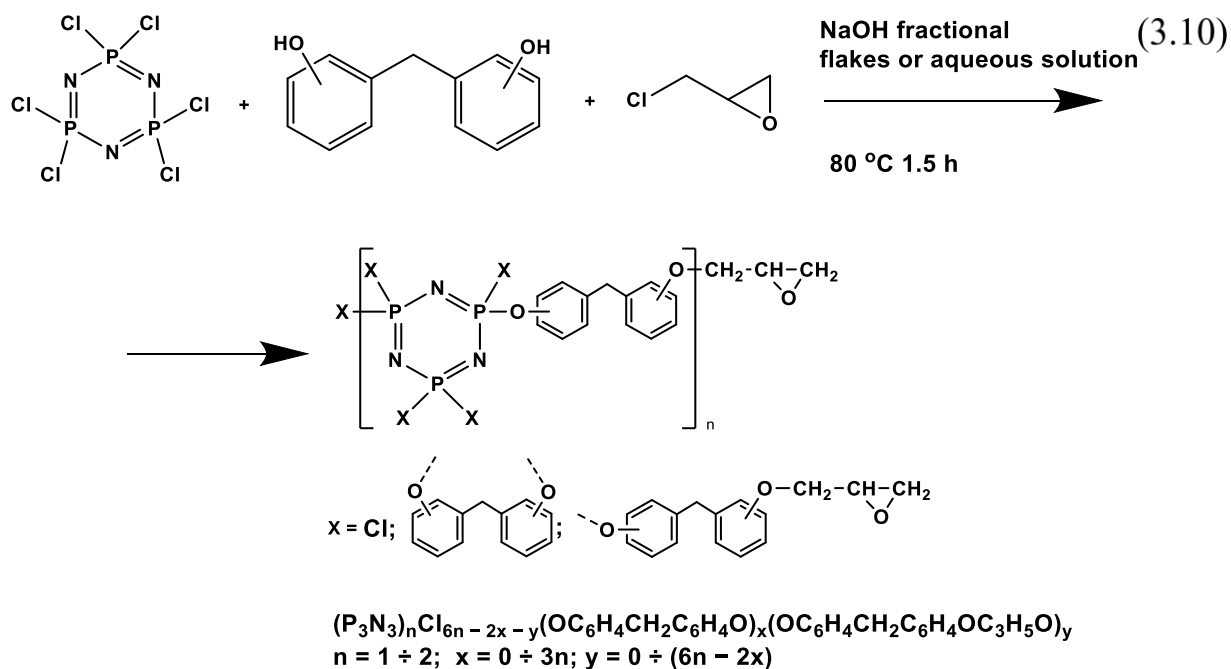
4,38%

$$w(P)_{\text{Фз-моноБА-а}} = \frac{n(P) \cdot M(P)}{1 \cdot M(\text{Фз-моноБА-а}) + 1 \cdot M(\text{БА-а})} = \frac{3 \cdot 31}{1 \cdot 944,9 + 1 \cdot 462,59} \cdot 100 =$$

6,61%

3.2 Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ)

ФЭС синтезировали одностадийным взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с 4,4'-, 2,2'- и 2,4'-изомерами бисфенола F, в среде эпихлоргидрина, выступающего одновременно и в качестве реагента, и в качестве растворителя, в присутствии щёлочи NaOH (дегидрохлорирующий агент) в твёрдой форме в одном случае, а в другом в виде водного раствора (схема (3.10)) [98].

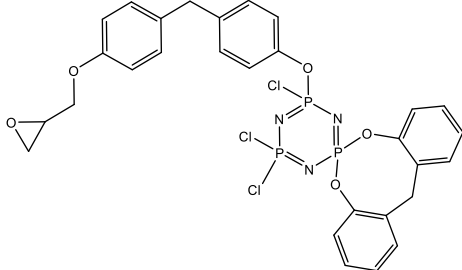
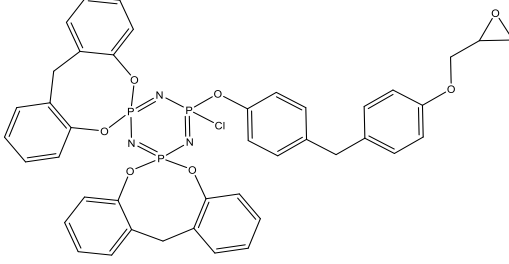
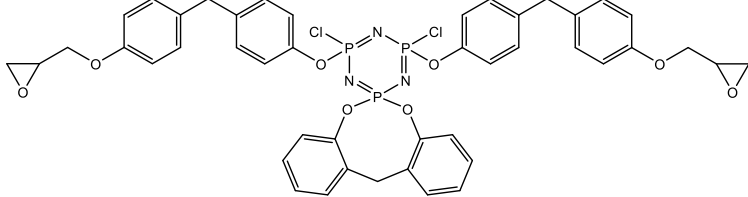
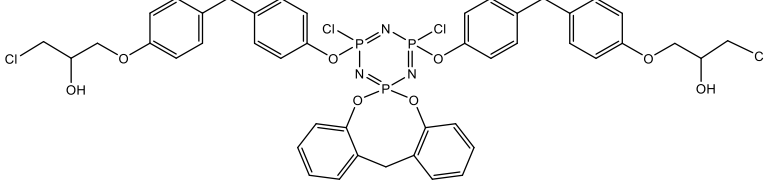


Анализ состава и структуры полученных ФЭС проводили при помощи MALDI-TOF спектрометрии и ^{31}P ЯМР спектроскопии.

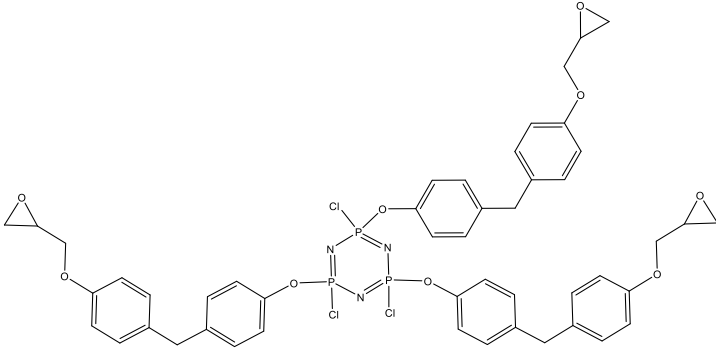
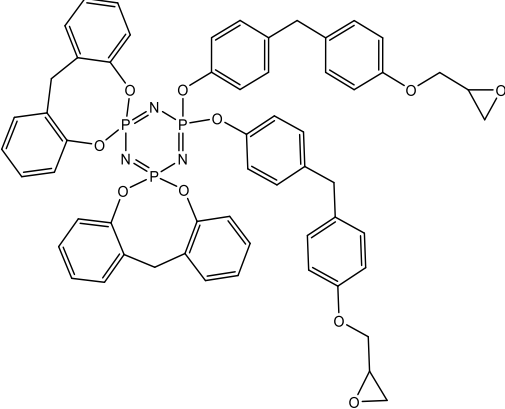
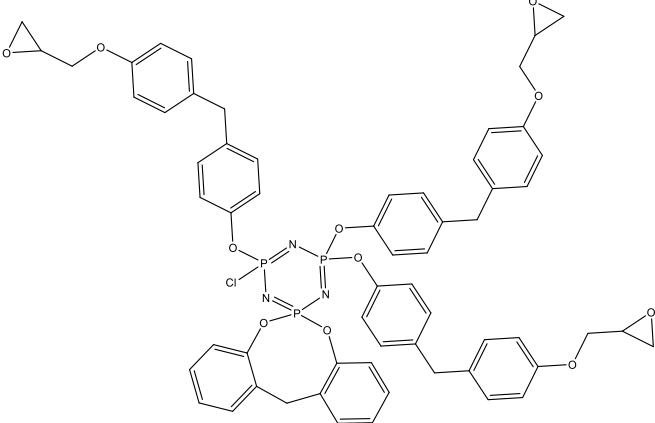
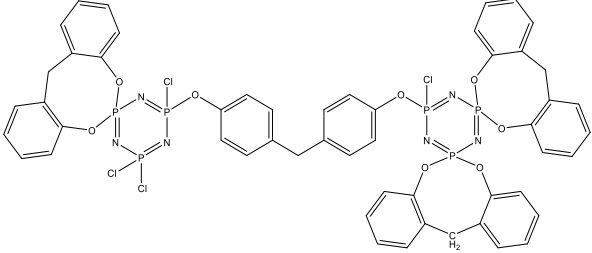
3.2.1 Синтез и характеристика ФЭС-БФФ

MALDI-TOF масс-спектрометрия показала наличие в продуктах соединений со значениями m/z и возможными структурами, представленными в таблице 3.15.

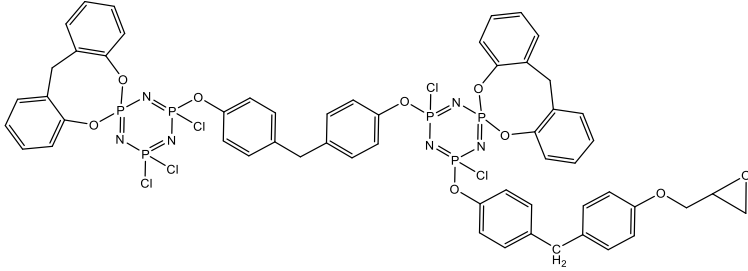
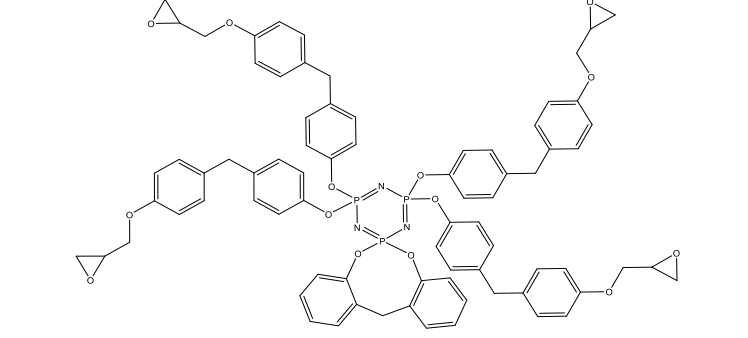
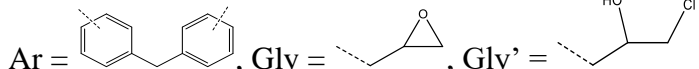
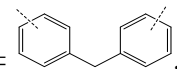
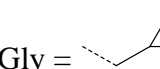
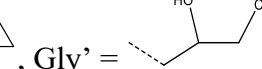
Таблица 3.15 – Возможные структуры и формулы основных соединений, образующихся при синтезе ФЭС-БФФ.

m/z	Структура и формула	№ Структуры
693	 <p style="text-align: center;">$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{OArO})(\text{OArOGly})$</p>	3-VI
822	 <p style="text-align: center;">$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArO})_2(\text{OArOGly})$</p>	3-VII
914	 <p style="text-align: center;">$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{OArO})(\text{OArOGly})_2$</p>	3-VIII
985	 <p style="text-align: center;">$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{OArO})(\text{OArOGly}')_2$</p>	3-IX

Продолжение таблицы 3.15.

m/z	Структура и формула	№ Структуры
1007	 <p style="text-align: center;">$P_3N_3Cl_3(OArOGly)_3$</p>	3-X
1043	 <p style="text-align: center;">$P_3N_3(OArO)_2(OArOGly)_2$</p>	3-XI
1135	 <p style="text-align: center;">$P_3N_3Cl(OArO)(OArOGly)_3$</p>	3-XII
1206	 <p style="text-align: center;">$(P_3N_3)_2Cl_4(OArO)_4$</p>	3-XIII

Продолжение таблицы 3.15.

m/z	Структура и формула	№ Структуры
1298	 <p style="text-align: center;">$(P_3N_3)_2Cl_5(OArO)_3(OArOGly)$</p>	3-XIV
1357	 <p style="text-align: center;">$P_3N_3(OArO)(OArOGly)_4$</p>	3-XV
	 <p>Ar = , Gly = , Gly' = </p>	

Обращает на себя внимание образование восьмичленных спироциклических фрагментов при атоме фосфора с участием 2,2'-изомера бисфенола F практически в каждом компоненте смеси продуктов. Это приводит к снижению средней функциональности смеси по сравнению с эпоксифосфазенами на основе бисфенола А и резорцина, что может благоприятно повлиять на жизнеспособность смол.

По результатам MALDI-TOF масс-спектрометрии, представленным в таблицах 3.16 и 3.17 и рисунках 3.21 и 3.22, наблюдаются выраженные экстремальные зависимости образования соединений структур 3-VI и 3-X с пиками при соотношении 1:12. Менее выраженное увеличение образования соединений 3-XI, 3-XIII и 3-XV и снижение соединений 3-VIII, 3-XII и 3-XIV наблюдалось с пиками при соотношении исходных реагентов 1:18. Количества соединений 3-VII и 3-IX колеблются без однозначных зависимостей. Экстремальные значения образования веществ характерны для синтеза 4 при соотношении 1:18.

Таблица 3.16 – Основные соединения, образующиеся при синтезе ФЭС БФФ, доля которых составляет более 4% хотя бы в одном из экспериментов [98].

№	m/z	Формула ¹	Содержание соединений (масс.%)				
			№ синтеза				
			1	2	3	4	5
3-VI	693	$P_3N_3Cl_3(OArO)(OArOGly)$	0	0	8	0	0
3-VII	822	$P_3N_3Cl(OArO)_2(OArOGly)$	7	9	8	10	9
3-VIII	914	$P_3N_3Cl_2(OArO)(OArOGly)_2$	6	5	3	2	4
3-IX	985	$P_3N_3Cl_2(OArO)(OArOGly')_2$	5	6	6	7	6
3-X	1007	$P_3N_3Cl_3(OArOGly)_3$	0	1	5	1	0
3-XI	1043	$P_3N_3(OArO)_2(OArOGly)_2$	3	3	7	10	7
3-XII	1135	$P_3N_3Cl(OArO)(OArOGly)_3$	21	16	14	10	15
3-XIII	1206	$(P_3N_3)_2Cl_4(OArO)_4$	2	3	4	7	5
3-XIV	1298	$(P_3N_3)_2Cl_5(OArO)_3(OArOGly)$	8	7	6	5	7
3-XV	1357	$P_3N_3(OArO)(OArOGly)_4$	2	2	3	5	4
Общее содержание основных соединений			54	52	64	57	57

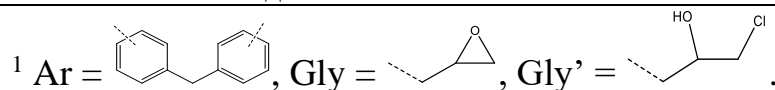
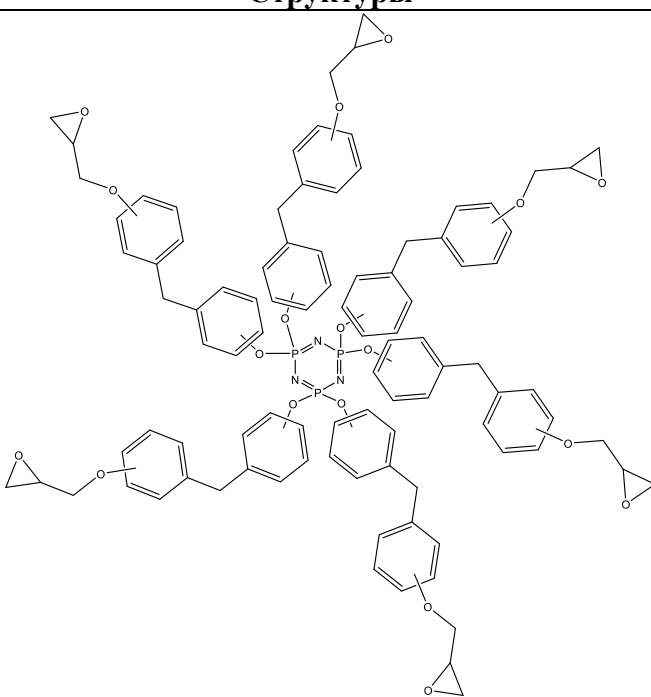
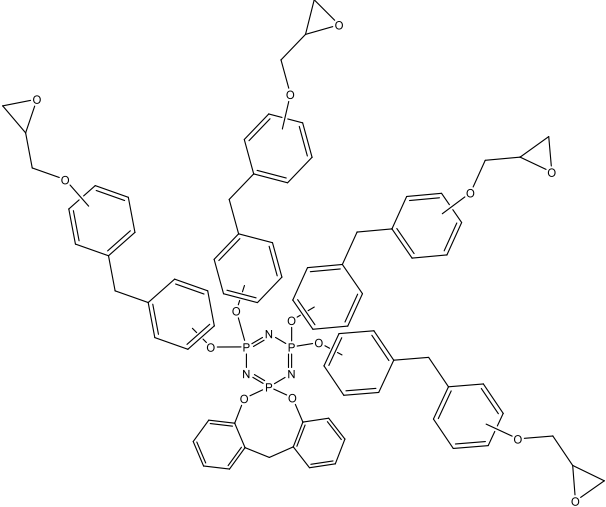
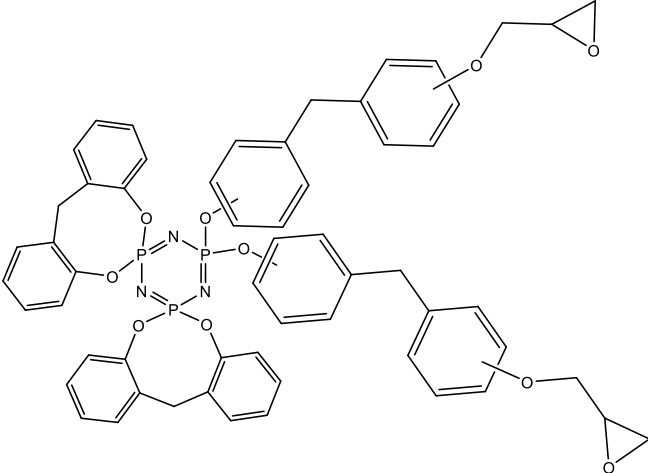
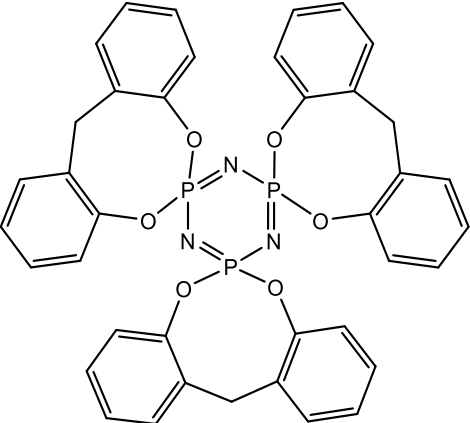


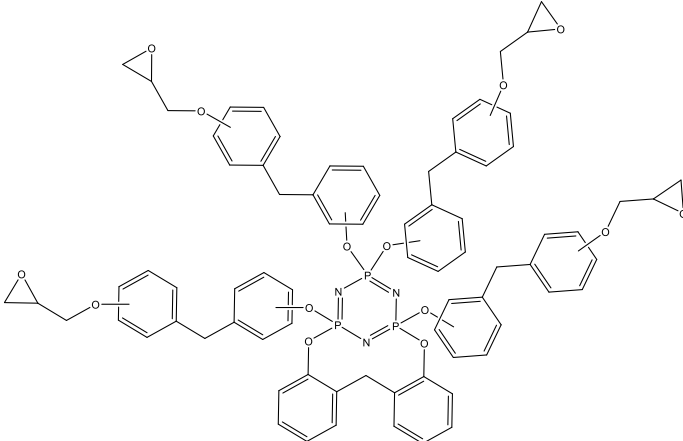
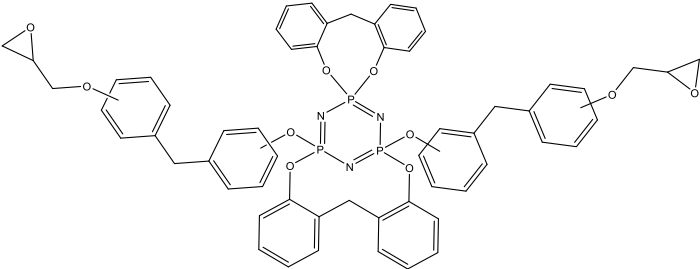
Таблица 3.17 – Возможные структуры гексазамещённых фосфазенов, образующихся при синтезе ФЭС-БФФ.

Структуры	№ структуры
	3-XVI

Продолжение таблицы 3.17.

Структуры	№ структуры
	3-XVII
	3-XVIII
	3-XIX

Продолжение таблицы 3.17.

Структуры	№ структуры
	3-XX
	3-XXI

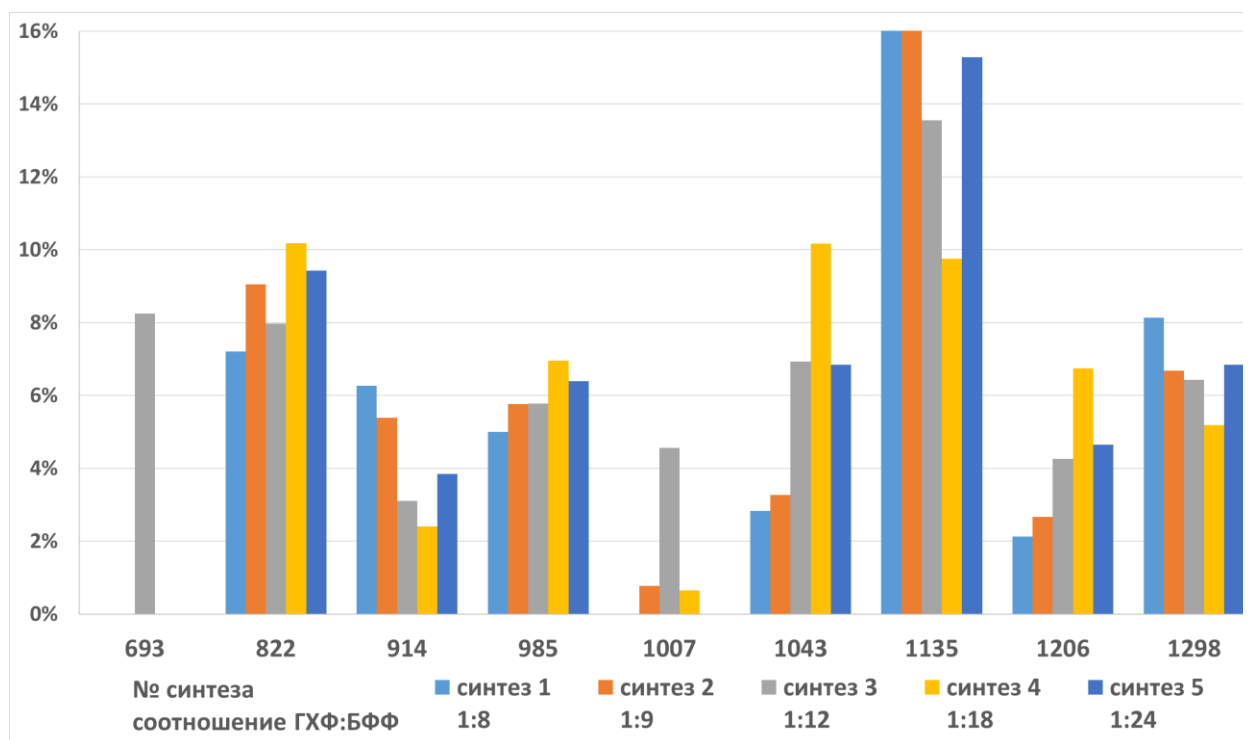


Рисунок 3.21 Содержание соединений 3-VI-3-XV (таблица 3.15) в продуктах синтезов 1-5

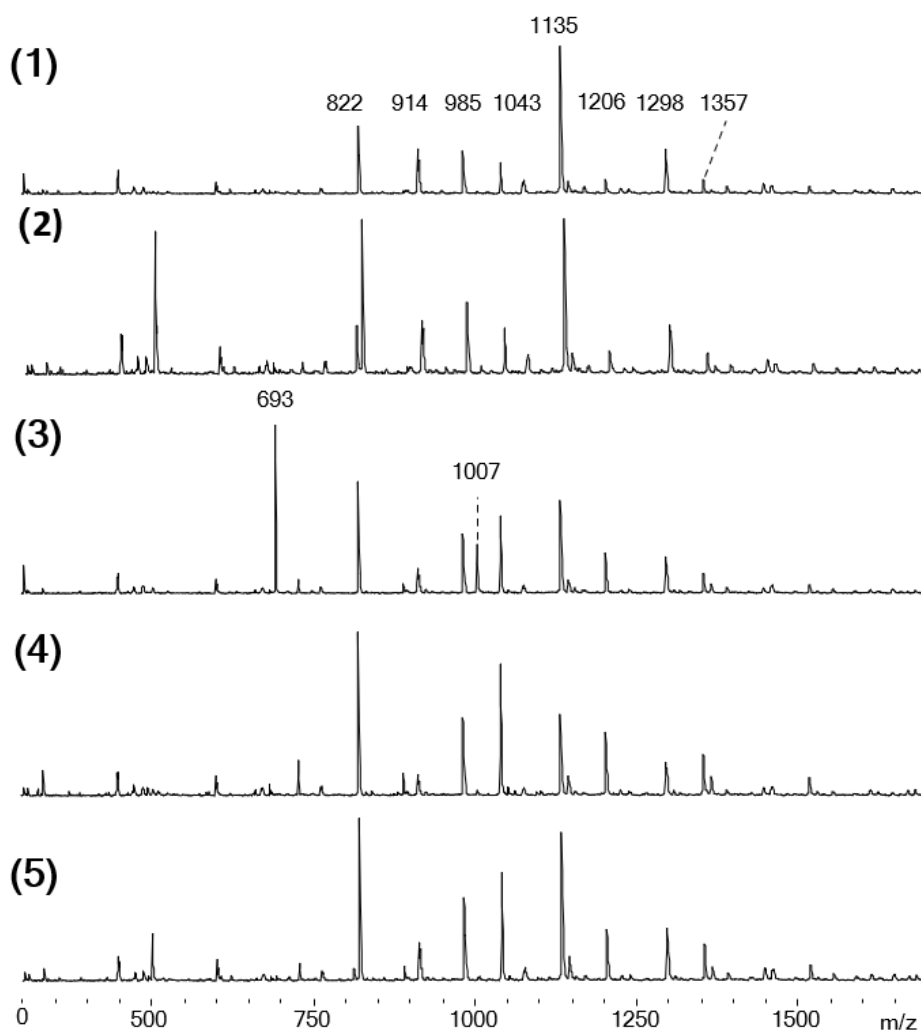


Рисунок 3.22 (1-5) MALDI-TOF спектры ФЭС-БФФ образцов 1÷5 (таблица 1). [98].

Спектры ЯМР ^{31}P конечного продукта (рисунок 3.23) свидетельствуют о неполном замещении и образовании смеси тетра-, пента- и гексапроизводных гексахлорциклотрифосфазена с преобладанием пентапроизводных. Благодаря наличию синглетных сигналов в районе 7,07; 7,51 и 8,08 м.д. можно предположить образование нескольких типов гексазамещённых трифосфазенов (таблица 3.17). Однако из-за стерических трудностей образование соединений 3-XIX, 3-XX и 3-XXI маловероятно; следовательно, три упомянутых выше сигнала, вероятно, соответствуют соединениям 3-XVI, 3-XVII и 3-XVIII. Присутствие соединения 3-XVIII также подтверждается MALDI-TOF-анализом и соответствует соединению 3-XI. С увеличением избытка БФФ выход гексозамещённых производных с синглетным сигналом 8,08 м.д. снижается, а выход гексозамещённых производных строения

увеличивается с сигналами 7,51 и 7,07. Пента-производное пента I соответствует дублетной (4,88–5,21 м.д.) и триплетной (20,08–20,75 м.д.) системам. Пента-производное пента II соответствует дублетной (5,64–5,99 м.д.) и триплетной (20,75–21,48 м.д.) системам. В пентапроизводных пента I и пента II триплетные пики в районе 20,78 м.д. перекрываются, что подтверждается значениями интегральных площадей — интегральная интенсивность под сигналом с перекрытием равна сумме площадей под пиками в районе 21,48 и 20,08 м.д. Тетразамещённый продукт соответствует триплетной (2,96 м.д.) и дублетной (19,41–19,74 м.д.) сигнальным системам. Производные гекса I, II, III и пента I и II могут представлять собой не отдельные вещества, а смесь производных с одинаковой степенью замещения, но с разными заместителями — эпоксидными, спироциклическими и мостиковыми, — которые дают сигналы в одном или близких интервалах, что может привести к их перекрытию.

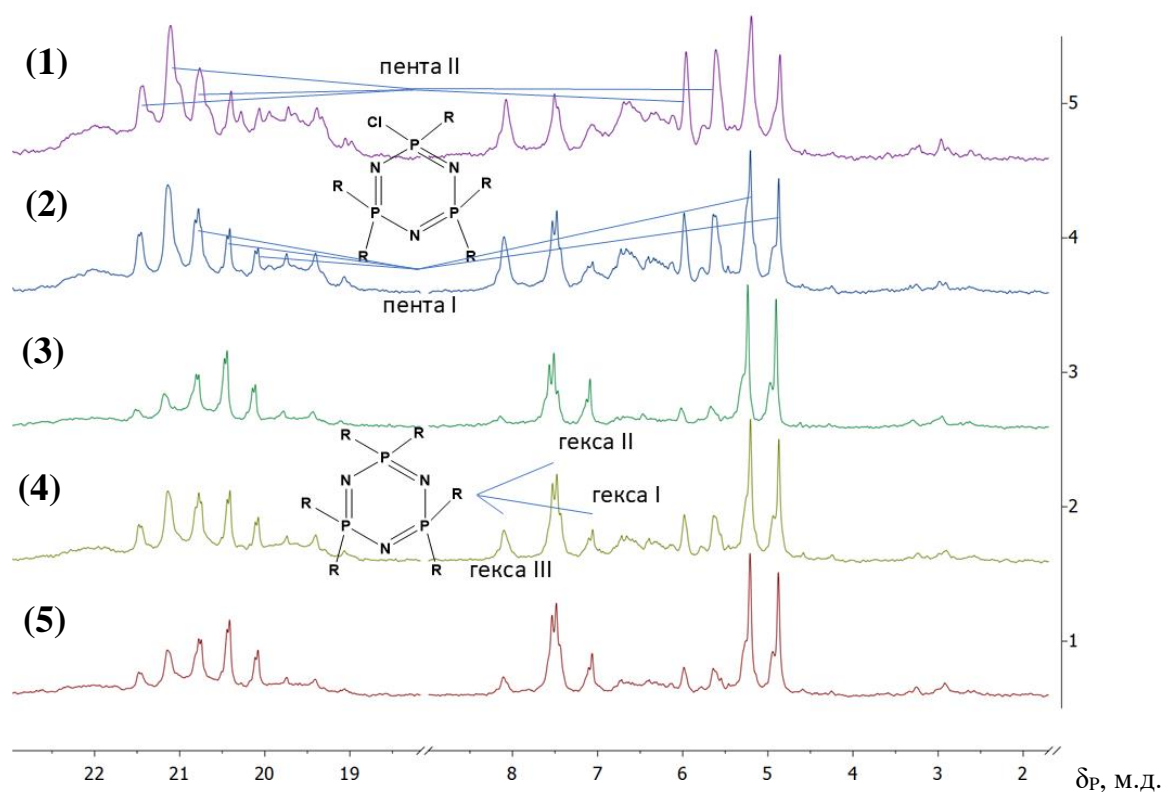


Рисунок 3.23 ^{31}P ЯМР спектры ФЭС-БФФ [98].

Спектры ЯМР ^1H полученных эпоксидных олигомеров (рисунок 3.24) аналогичны спектрам диановых эпоксидных смол (технические марки ЭД-20,

KER-828 и их аналоги); однако сигналы в области 3,55–3,95 м.д. указывают на наличие небольшого количества гликолевых концевых групп, образовавшихся в результате гидролиза эпоксидных групп, что, по-видимому, обусловлено наличием остаточной щёлочи в реакционной среде, которая не полностью расходуется за счет неполного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене. Результаты интеграции сигнальных систем согласуются с теоретическими расчётами.

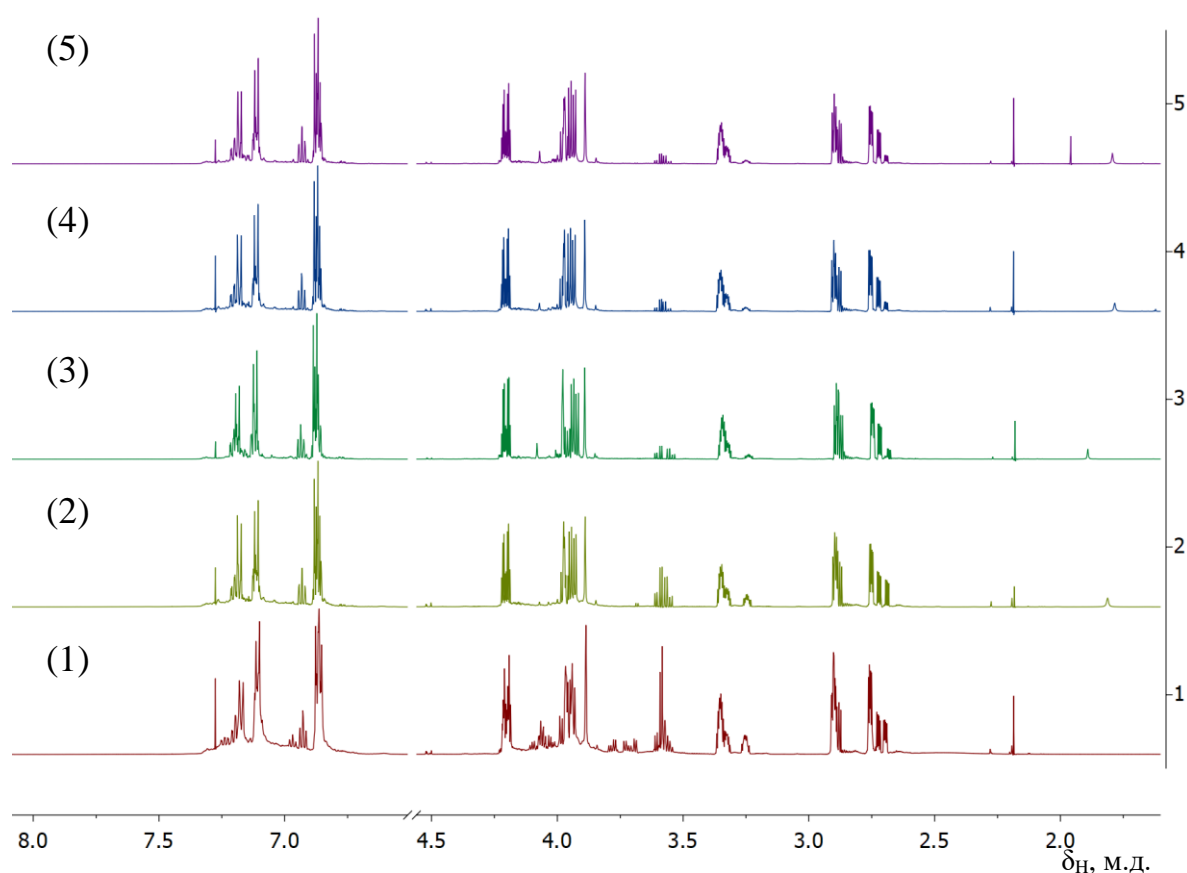


Рисунок 3.24 ПМР-спектры ФЭС-БФФ [98].

В табл. 3.18 приведены выходы ФЭС-БФФ в зависимости от соотношения исходных реагентов. Значения выходов синтезов 1–5 близки и связаны с потерями при фильтрации от солей в процессе выделения. Меньший выход при синтезе ФЭС-БФФ с добавлением щёлочи в виде раствора связан с образованием труднорастворимых олигомеров, которые осаждаются на фильтре вместе с солью в процессе фильтрации, что также влияет на отклонение эпоксидного числа.

Таблица 3.18 – Выходы полученных ФЭС [98].

Образец	Мол. соотношение реагентов ГХФ:БФФ	Выход	
		г	%
раствор NaOH	1:8	180	76,0
1	1:8	216	91,2
2	1:9	247	92,2
3	1:12	223	94,0
4	1:18	220	93,5
5	1:24	209	94,3

В таблице 3.19 представлены технологические характеристики различных базовых и фосфазенсодержащих эпоксидных смол. Среди всех пар базовых и фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе одних и тех же дифенолов наблюдается закономерность увеличения вязкости и уменьшения эпоксидного числа в ФЭС. Исключением можно считать ФЭС, полученную при взаимодействии ГХФ с БФА и фенолом. Благодаря использованию фенола этот тип смолы снижает вязкость и увеличивает содержание фосфора, что может улучшить огнестойкость. Однако при этом у этих смол значительно снижается эпоксидное число, что снижает плотность сшивок при отверждении и может ухудшить механические свойства. Описанная закономерность наблюдается в случае ФЭС на основе БФФ; сначала при появлении в составе эпоксифосфазенов механические свойства повышаются по сравнению с базовой смолой, затем при увеличении доли фосфазеновой фракции и уменьшении эпоксидного числа механические свойства либо остаются на прежнем уровне, или наблюдается падение (таблица 3.20 и 3.21).

Таблица 3.19 Сравнение технологических характеристик базовых и фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе основных дифенолов и содержания фосфора и хлора между различными ФЭС. Содержание Р и Cl мас.% в ФЭС, полученном в данной работе, определено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии [98].

Соотношение исходных реагентов	Средняя функциональности смеси	Содержание (мас. %)				Вязкость (Па*с) при температуре (°С)		
		ЭЧ (%)	Р	Cl	Фосфазеновая фракция ¹	20	40	70
		ДГЭБА						
	2,0	22,8	-	-	-	41,72	2,17	0,15
		ДГЭБФ						
	2,0	24,6–27,0	-	-	-	16,31	0,92	0,09
		ДГЭР						
	2,0	34,4–36,4	-	-	-	1,10	0,11	0,03
ГХФ:БФА	ФЭС, полученные взаимодействием ГХФ с БФА и ЭХГ							
1:8	2,5	17,1	3,1	2,7	49	-	220	3
1:9²	2,5	18,1	3,3	2,4	52	5855	85	2
1:12	2,3	20,0	1,8	1,5	30	-	130	2
1:16	2,2	21,4	1,5	1,3	25	440	78	2
ГХФ:Резорцин	ФЭС, полученные взаимодействием ГХФ с резорцином и ЭХГ							
1:12	2,4	21,0	4,0	4,4	43	8,33	6,15	0,36
1:16	2,3	28,6	3,0	2,4	32	2,43	1,94	0,15
1:24	2,2	29,6	2,0	1,9	21	1,71	0,45	0,05
ГХФ:Фенол:БФА	ФЭС, полученные взаимодействием ГХФ с БФА, фенолом и ЭХГ							
1:2:6	2,2	16,1	4,6	2,2	54	64,6	13,7	0,8
1:3:5	2,0	15,5	5,0	2,3	51	58,6	10,6	0,8
1:4:4	1,9	14,7	5,4	2,7	47	9,4	6,0	0,8
ГХФ:БФФ	ФЭС полученные взаимодействием ГХФ с БФФ и ЭХГ (эта работа)							
1:8 (p-p NaOH)	2,8	15,2	3,7	4,2	56	1942,00	38,68	0,73
1:8	2,8	18,1	3,9	2,1	59	2463,11	45,03	1,04
1:9	2,7	20,5	3,4	1,9	52	229,24	7,45	0,34
1:12	2,4	20,4	2,7	1,6	41	282,99	10,65	0,43
1:18	2,2	22,8	1,8	1,4	28	181,12	4,69	0,22
1:24	2,2	21,5	1,5	1,3	22	62,65	2,16	0,13

¹Значения для этой работы рассчитаны на основе содержания фосфора. ²Синтез при этом соотношении проводился в рамках данной работы.

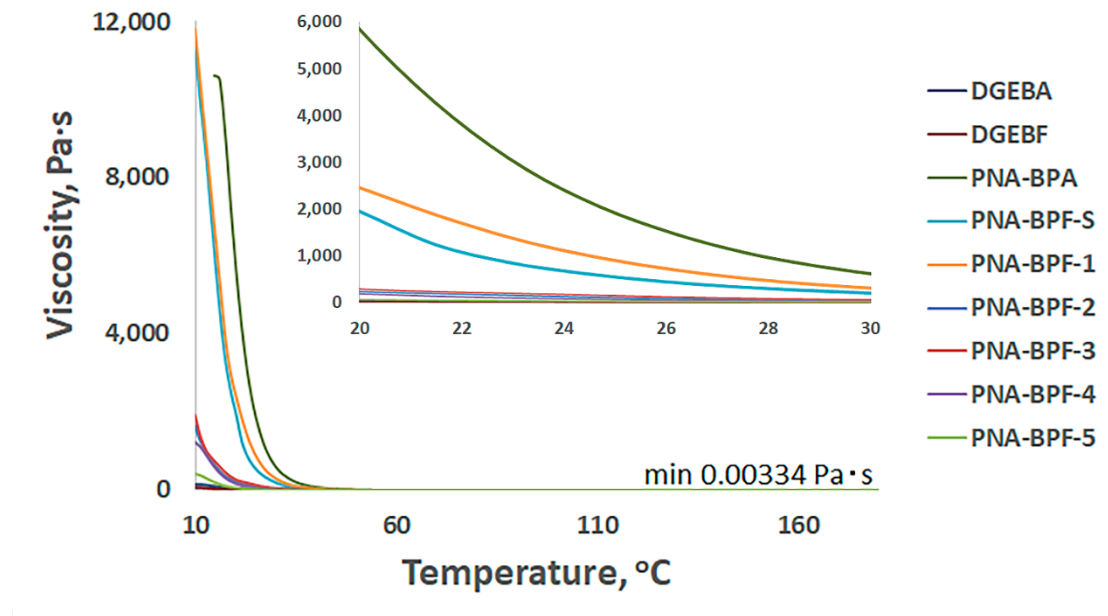
Таблица 3.20 Свойства при растяжении и ударе, а также температура стеклования отвержденных эпоксидных смол по сравнению с базовыми эпоксидными смолами [98].

Образцы (ГХФ:БФФ)	Прочность при растяж. (МПа)	Модуль упругости при растяж. (ГПа)	Относительные деформации до разрушения при растяж. (%)	Ударная вязкость по Изоду (кДж/м ²)	T _{ст} (°C)
ДГЭБА	69,8	2,6	4,1	2,1	169,2
ДГЭБФ	50,9	2,7	2,6	2,9	174,8
5 (1:24)	72,7	2,1	6,1	4,1	156,7
4 (1:18)	74,5	2,1	5,7	3,7	169,3
3 (1:12)	70,2	1,7	6,2	2,6	174,7
2 (1:9)	66,0	2,0	4,5	2,9	153,0
1 (1:8)	66,7	2,0	5,2	2,2	160,0
раствор NaOH (1:8)	29,4	2,6	1,2	1,4	141,8

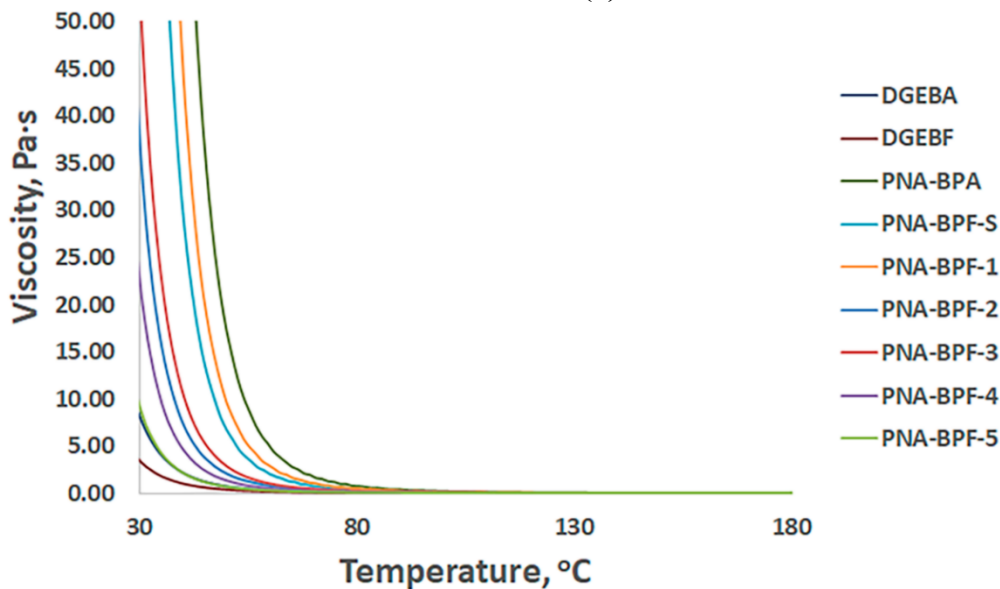
Таблица 3.21 Характеристики при изгибе отверждённых эпоксидных смол по сравнению с базовыми эпоксидными смолами.

Образцы (ГХФ:БФФ)	Прочность при изгибе (МПа)	Модуль упругости при изгибе (ГПа)	Относительные деформации до раз-рушения при изгибе (%)
ДГЭБА	125,6	3,02	6,99
ДГЭБФ	121,8	3,13	9,84
5 (1:24)	131,8	3,28	9,15
4 (1:18)	133,4	3,27	8,19
3 (1:12)	130,6	3,17	8,23
2 (1:9)	146,6	3,63	6,66
1 (1:8)	128,0	3,35	5,73
раствор NaOH (1:8)	108,3	4,28	2,68

На рисунке 3.25 показана температурная зависимость вязкости ФЭС по сравнению с базовыми эпоксидными смолами. С уменьшением содержания более высокомолекулярного фосфазенового компонента и заменой заместителя с бисфенола А на бисфенол F при получении ФЭС (таблица 3.19) вязкость также закономерно снижается.



(a)



(б)

Рисунок 3.25 Температурный профиль вязкости в зависимости от температуры полученных ФЭС: (а) от 10 до 180 °С и от 22 до 26 °С, (б) от 30 до 170 °С соответственно. PNA-PBA – эпоксидная смола, полученная по методу [15] при соотношении ГХФ:БФА, равном 1:9 [98].

3.2.2 Испытания отверждённых композиций ФЭС-БФФ

С увеличением степени замещения наряду с увеличением избытка бисфенола, что описывается интерпретацией спектров ЯМР ^{31}P (рисунок 3.23), и общим увеличением содержания фосфазена, динамика изменения физических и механических свойств отвержденных эпоксидных смол с 4,4'-диаминодифенилсульфоном при 180 °С в течение 8 ч также сложно коррелируют. Экстремальные зависимости образования ряда соединений и колебания их содержания, описанные в разделе 3.2.1 при интерпретации MALDI-TOF-спектров, могли повлиять на колебания значений механических свойств (таблицы 3.20, 3.21).

С увеличением доли фосфазена сначала наблюдалось увеличение прочности и эластичности отвержденных ФЭС при испытаниях на растяжение, затем присутствует тенденция к снижению модуля упругости (рисунок 3.26). При испытаниях на изгиб также наблюдалось увеличение прочности, при этом тенденции поведения упругости и модуля упругости при изгибе отличались от испытаний на растяжение: удлинение при изгибе при разрыве непрерывно уменьшалось с увеличением содержания фосфазеновой фракции, а модуль упругости при изгибе оставался неизменным (рисунок 3.27).

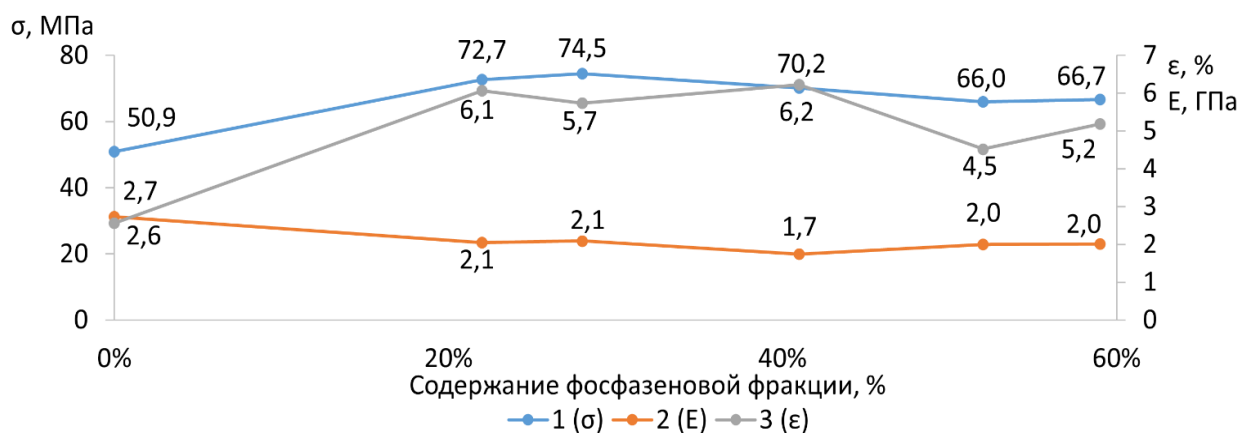


Рисунок 3.26 Свойства отверждённых композиций при растяжении. Синяя кривая – прочность при растяжении (МПа), оранжевая – модуль упругости (ГПа), серая – относительное удлинение (%) [98].

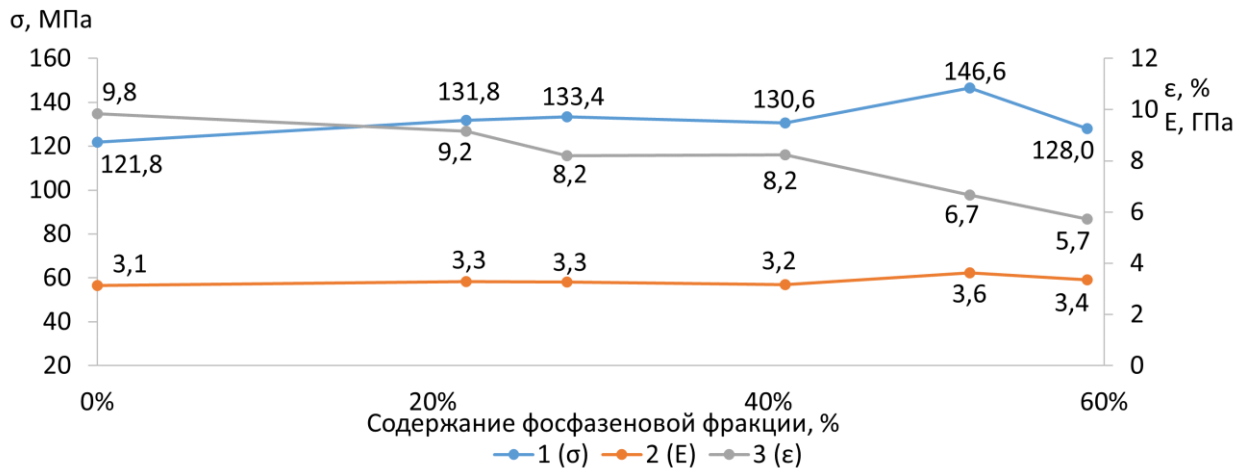


Рисунок 3.27 Свойства отверждённых композиций при изгибе. Синяя кривая – прочность при изгибе (МПа), оранжевая – модуль упругости (ГПа), серая – относительное удлинение (%) [98]

Подобные зависимости наблюдались и при испытаниях на ударную вязкость (рисунок 3.28). С уменьшением доли фосфазена ударопрочность увеличивалась до максимума в образце 5, но в то же время снова снижалась для эпоксидной смолы ДГЭБФ, не содержащей эпоксифосфазены. На основании этого можно говорить о существующем модифицирующем свойстве эпоксифосфазенов на основе бисфенола F по отношению к базовой смоле ДГЭБФ. Модифицирующий эффект, скорее всего, максимален при содержании фосфазеновой фракции в диапазоне 10–25%. Подобная зависимость наблюдалась ранее при исследовании свойств ФЭС на основе бисфенола А в работе [99].

Иной вид зависимости наблюдался для температуры стеклования. Ее значения снизились по сравнению с ДГЭБФ (таблица 3.20), с минимальным содержанием фосфазеновой фракции в образце 5, после чего прошли через максимум в PNA-BPF-3 с показателями на уровне базовых эпоксидных смол, а затем при увеличении содержания ФЭС продолжали существенно снижаться, чего не наблюдалось для ФЭС других типов [99].

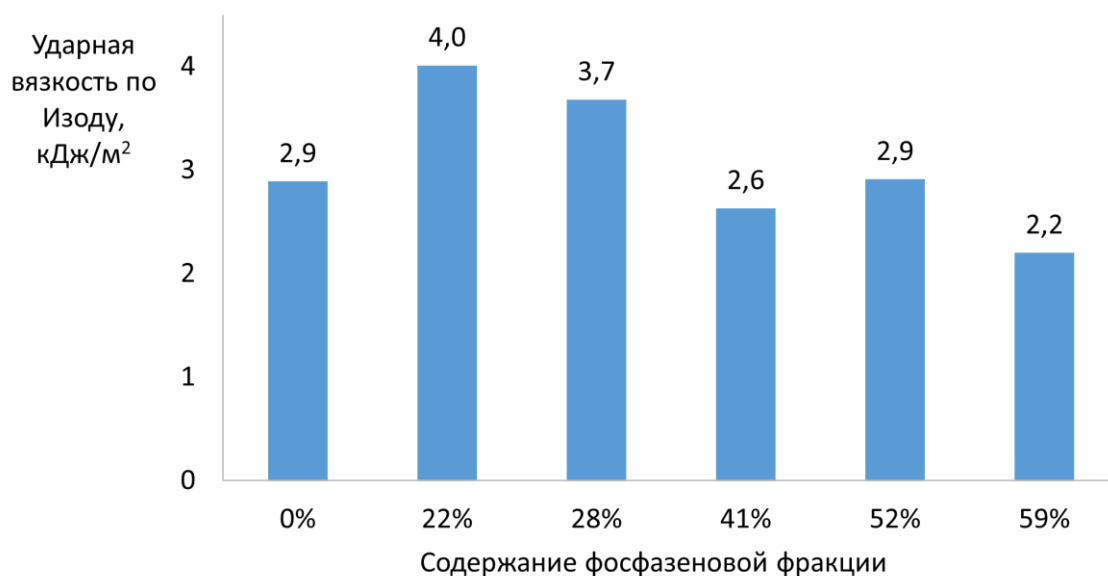


Рисунок 3.28 Ударная вязкость по Изоду [98].

Вероятно, что при дальнейшем уменьшении содержания фракции фосфазена температура стеклования возобновит рост, который может совпадать с максимумами значений ударной вязкости, упругости при растяжении и изгибе, вязкости, сохраняя при этом или демонстрируя некоторое увеличение свойств на растяжение и изгиб по сравнению с базовой смолой ДГЭБФ, которое наблюдалось для всех экспериментов при синтезе на твердой щелочи.

Несмотря на резко отличающийся состав образца 4, соответствующий содержанию фосфазена 28%, это не отразилось на физико-механических свойствах. Резкое изменение свойств наблюдалось сразу при минимальном содержании фосфазена 22%, затем свойства либо оставались на том же уровне, либо наблюдалась тенденция к снижению. Это может быть связано с двойным модифицирующим действием содержания фосфазена: фактор 1 – увеличение общего содержания фосфазена, фактор 2 – изменение соотношения различных образующихся эпоксифосфазенов (соединений 3-VI–3-XV) в зависимости от соотношения исходных реагентов. В комплексе можно говорить о важном влиянии на улучшение свойств соединений 3-VI и 3-XII, составляющих основную часть для всех синтезов. Для остальных соединений наблюдались более выраженные колебания и крайние зависимости содержания при

увеличении доли фосфазена, что могло повлиять на общую тенденцию постепенного или значительного снижения свойств с увеличением доли фосфазена после первоначального резкого увеличения. Трудность оценки фактора 2 заключается в необходимости получения индивидуальных веществ, образующихся при синтезе, а для этого необходимо разработать метод разделения полученной смеси эпоксифосфазеновых смол на индивидуальные вещества, после чего можно будет оценить модифицирующий эффект содержания каждого эпоксифосфазена. В данной работе представлена комплексная оценка влияния содержания фосфазена при производстве ФЭС одностадийным методом, что может представлять интерес с точки зрения промышленного производства. По результатам, полученным в ходе испытаний, для поиска наилучшего сочетания свойств стоит изучить ФЭС с содержанием 10–25%, полученных этим методом.

3.3 Синтез диановых фосфазеносодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА)

Задачи при синтезе диановых ФЭС заключались в масштабировании методики, её отработка и передача опытных образцов заинтересованным индустриальным партнёрам, в качестве которых выступали компании АО «Композит и НИУ МИЭТ.

В результате работы удалось собрать установку со связанными в пространстве технологическими узлами (рисунок 3.30), что значительно упростило и ускорило процесс получения ФЭС-БФА на всех стадиях, и производительностью до 1300 г ФЭС-БФА. Полный цикл состоит из 6 этапов:

1. Синтез (рисунок 3.29);
2. Фильтрация;
3. Отгонка растворителя;
4. Повторное растворение осадка и его фильтрация;
5. Отгонка растворителя;
6. Очистка установки.

Синтез осуществляли путём взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с 9-ти кратным избытком бисфенола А и с 16-ти кратным мольным избытком эпихлоргидрина, одновременно являющимся растворителем. Реакцию гидролиза предотвращали путём непрерывной отгонки, образующейся в воды в виде её равновесной смеси с эпихлоргидрином. В ходе реакции атомы хлора в молекуле ГХФ последовательно замещаются на молекулы БФА, образуя тетра- и пентазамещённые молекулы ГХФ, о чём свидетельствуют ЯМР ^{31}P спектры (рисунок 3.31). Таким образом, в результате проведения одностадийного синтеза фосфазенсодержащей эпоксидной смолы в течение 2,5 ч полное замещение атомов хлора на эпоксидный фрагмент не происходит.



Рисунок 3.29 – Фотография 10 л реактора в процессе синтеза.

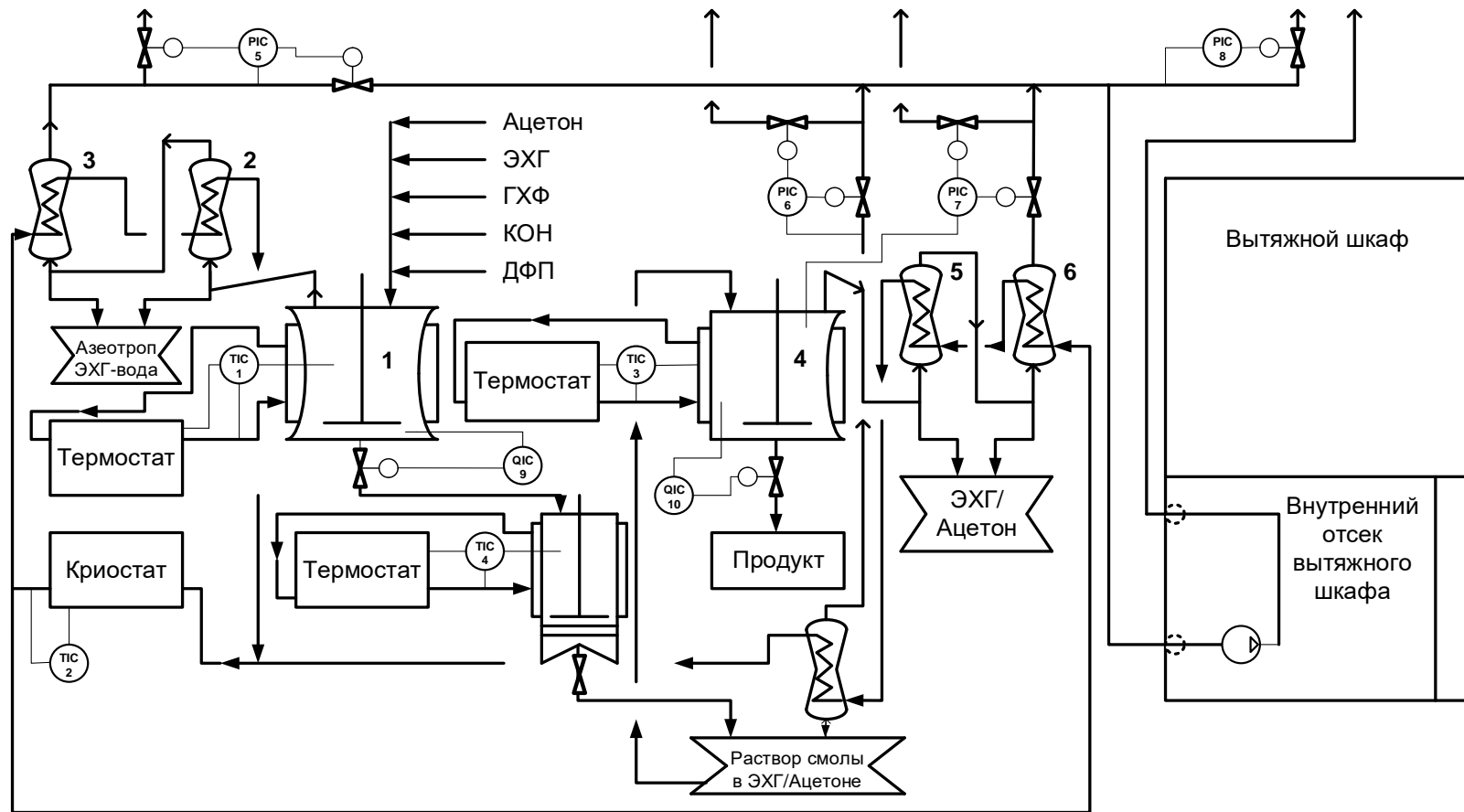


Рисунок 3.30 – Схема установки получения диановой фосфазенсодержащей эпоксидной смолы: 1 – реактор, 2 – конденсатор 1-ой ступени реакционного узла, 3 – конденсатор 2-ой ступени реакционного узла, 4 – приёмная ёмкость, 5 – нутч-фильтр, 6 – промежуточная приёмная ёмкость, 7 – обратный холодильник, 8 – отгонный куб, 9 – приёмная ёмкость продукта, 10 – конденсатор 1-ой ступени, 11 – конденсатор 2-ой ступени, 12 – приёмная ёмкость растворителя.

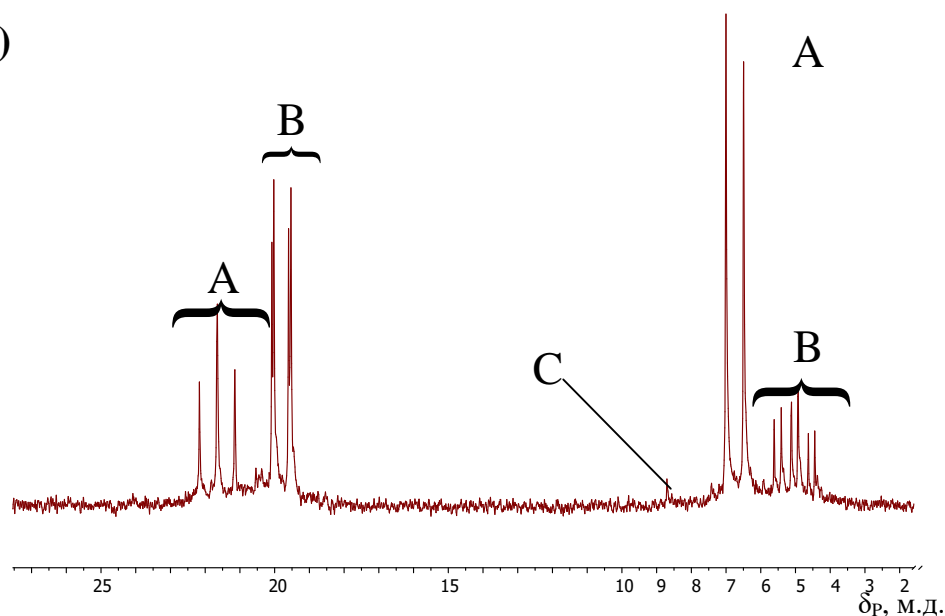
В рамках работы была проведена серия из пяти синтезов.

Загрузки реагентов составили: ГХФ – 150 г, БФА – 884,48 г, КОН – 434,48 г. Расчётные показатели процесса: вычисленный выход – 1290,95 г, вычисленное эпоксидное число – 18,95 %.

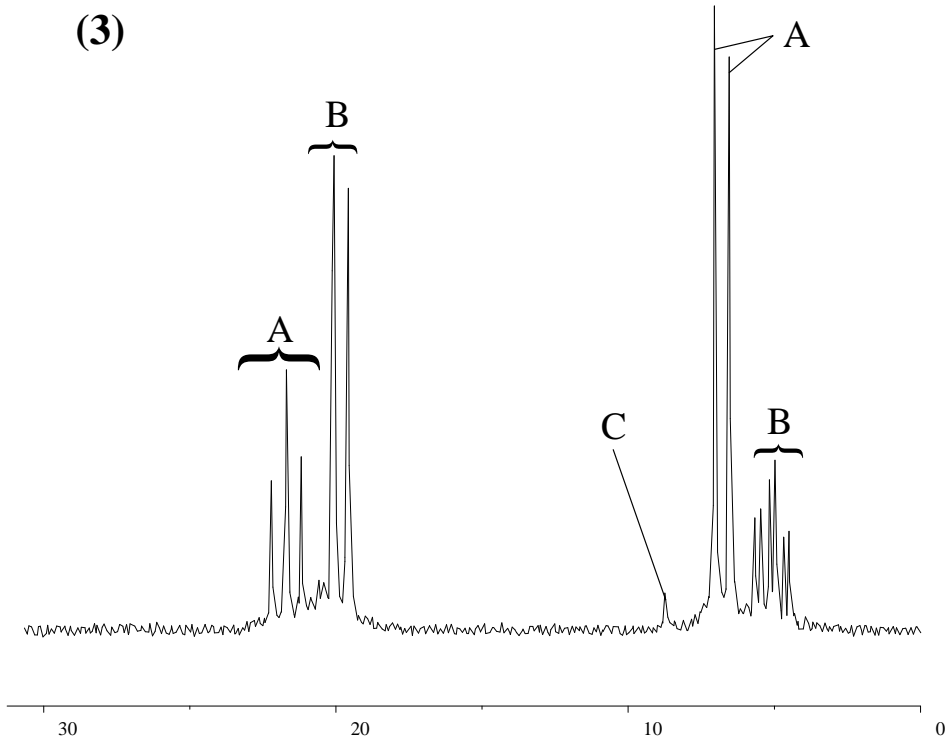
Таблица 3.22 Выходные характеристики серии опытов 1-4, подтверждающих воспроизводи-мость лабораторной технологии.

Опыт №	Т, °С	Время, мин	Выход, %	Выход, г	Эпоксидное число, %	Частота привода мешалки
1	80	150	88,77	1146	16,86	600
2			95,40	1231,6	18,11	900
3			95,04	1227	17,76	
4			94,04	1214	18,32	

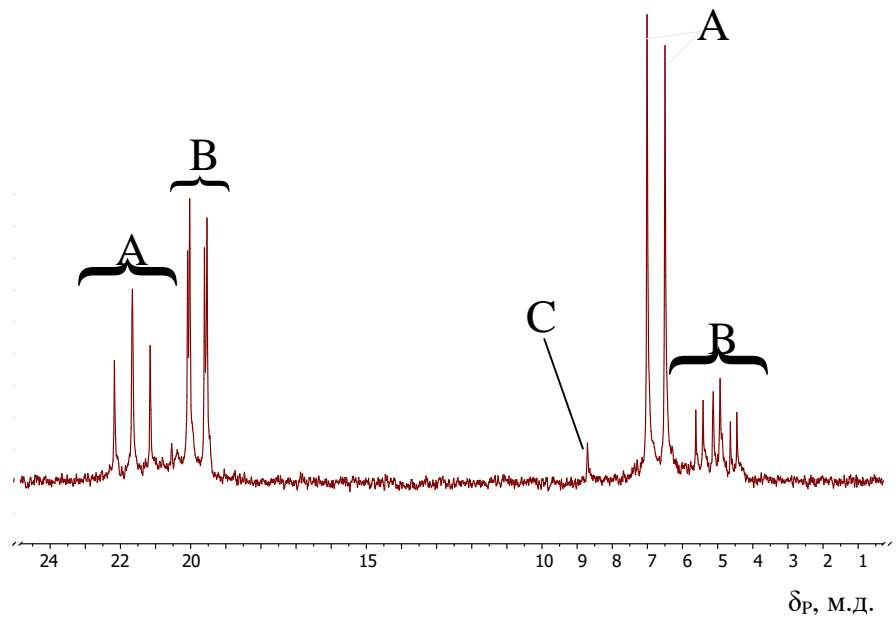
(4)



(3)



(2)



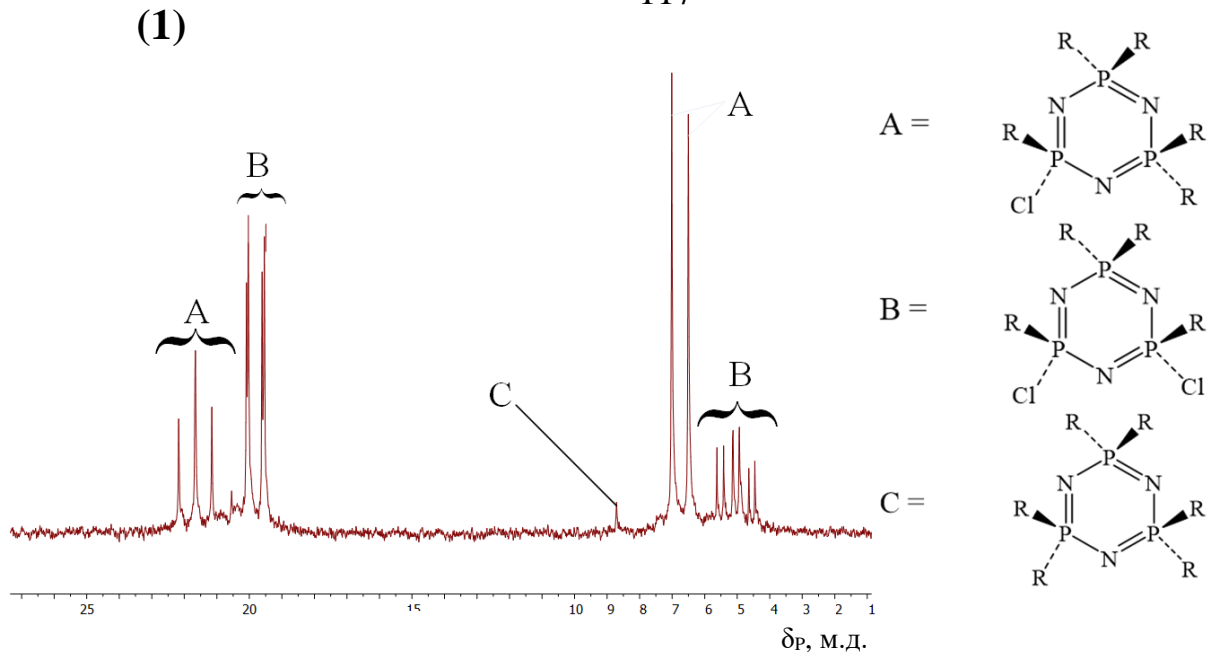
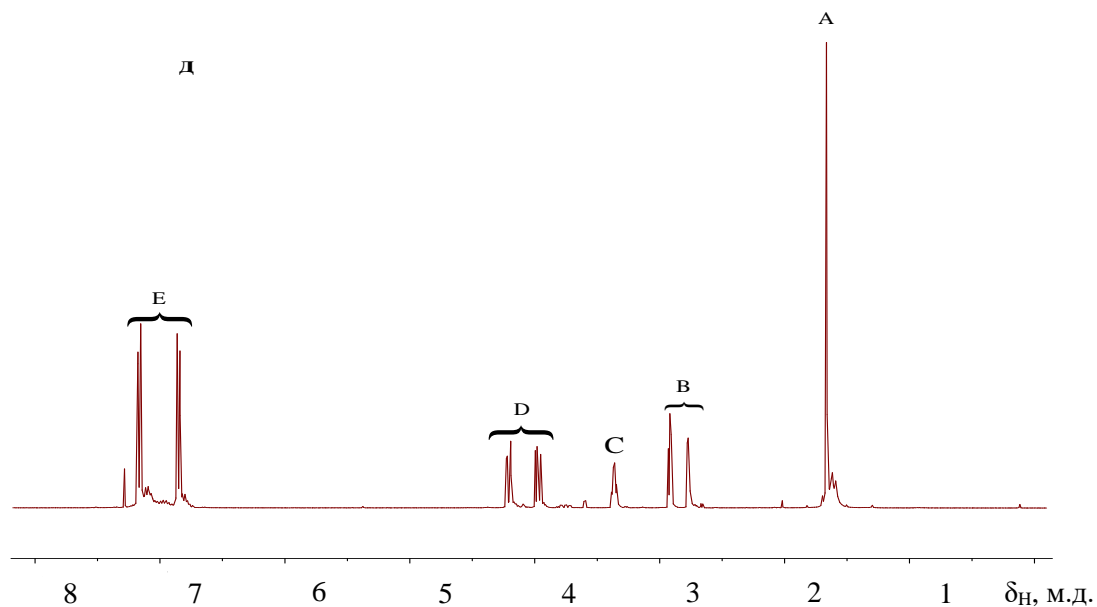
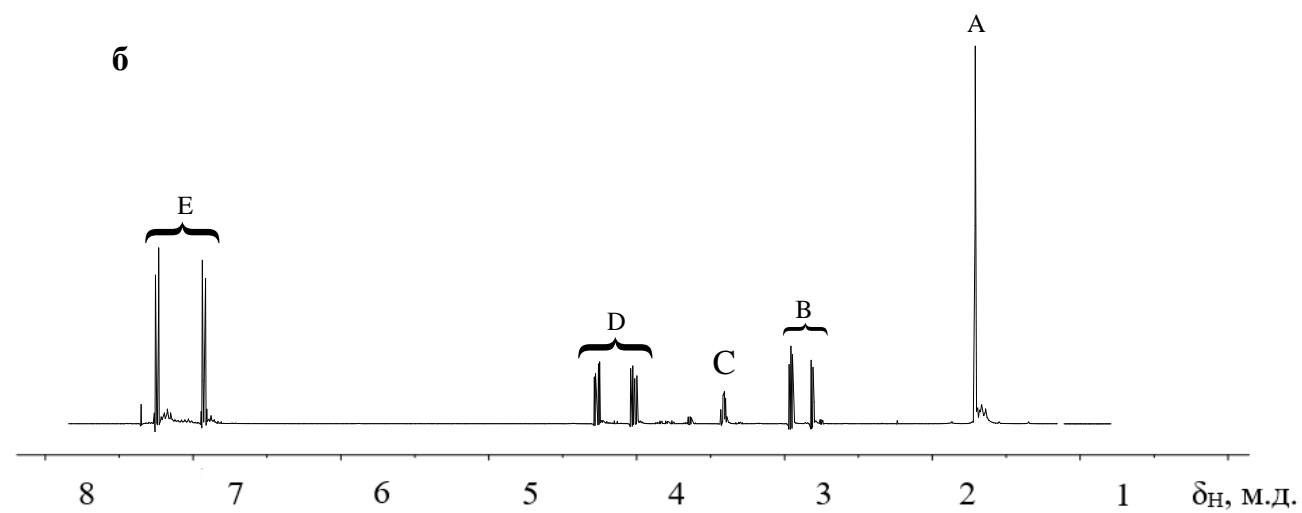
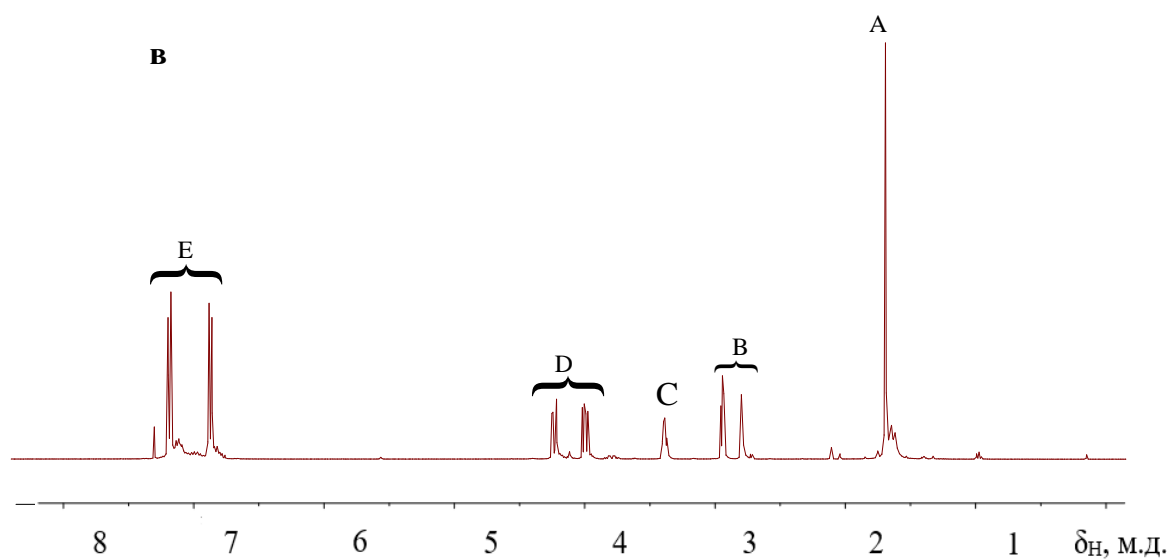
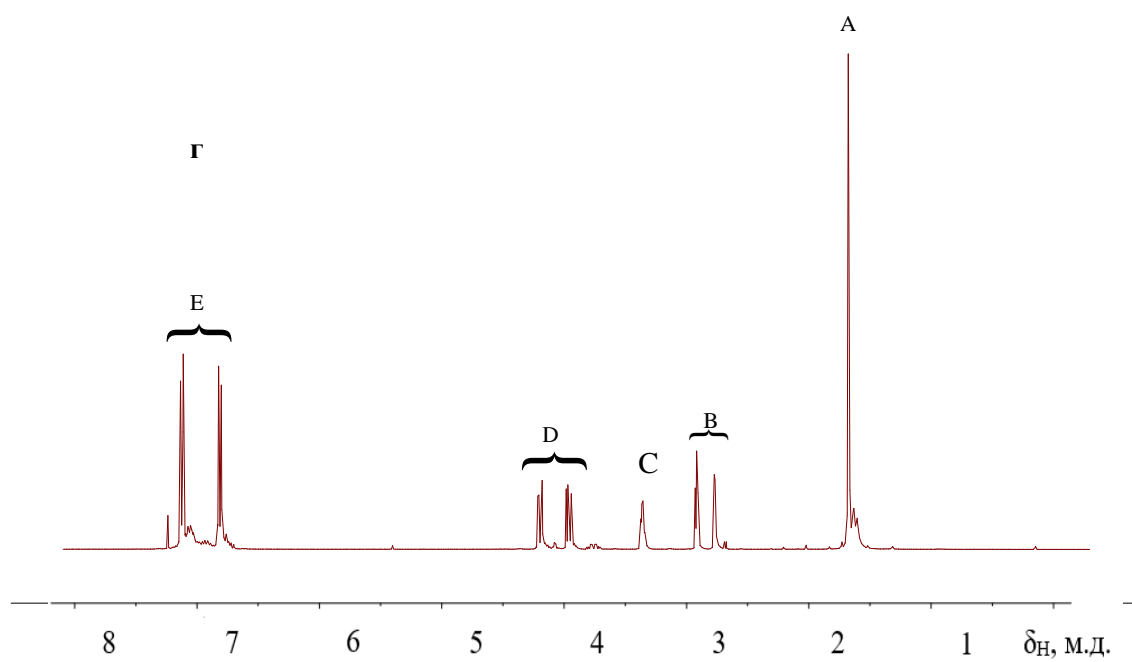


Рисунок 3.31 – ЯМР ^{31}P -спектры ФЭС-1 опытов 1-4, соответственно.

На ^1H ЯМР-спектре эпоксидной смолы опытов 1-5 присутствуют сигналы протонов $-\text{CH}_3-$ групп при атоме углерода, связанного с бензольными кольцами в области $\delta_{\text{H}} = 1,5$ м.д., сигналы протонов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$ эпоксидной группы в области $\delta_{\text{H}} = 2,7 - 2,95$ м.д. и $\delta_{\text{H}} = 3,4$ м.д. соответственно. Также присутствуют сигналы протонов $-\text{CH}_2-$ группы, связанной с атомом кислорода в области $\delta_{\text{H}} = 4 - 4,3$ м.д. и сигналы протонов $-\text{CH}-$ групп бензольных колец в области $\delta_{\text{H}} = 6,9 - 7,2$ м.д. Таким образом, наблюдается протекание реакции взаимодействия БФА с эпихлоргидрином.





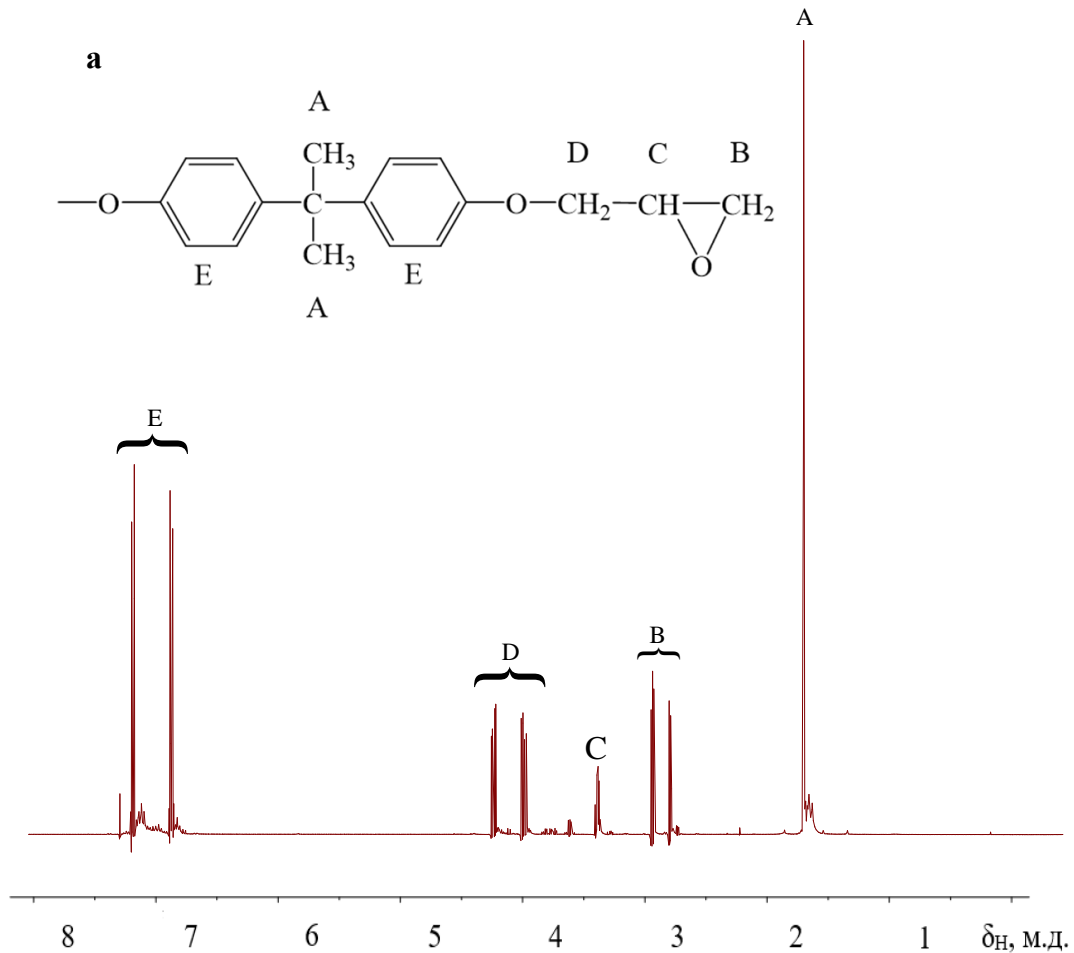


Рисунок 3.32 – ЯМР ^1H -спектры ФЭС-1, а-д – опыты 1-5, соответственно.

В целях изучения перспектив применения ФЭС-1 были проведены исследования физико-механических и термических свойств отверждённых композиций на их основе. В работе [100] показано, что модификация базовой смолы эпоксифосфазеном позволяет повысить устойчивость к нефтепродуктам и ударную вязкость, а также сохранить адгезионную прочность и ударную вязкость после воздействия нефтепродуктов.

Были проведены исследования влияния введения ФЭС-1 в смолу ЭД-20 на КЛТР и сдвиговую адгезионную прочность связующих и оценены перспективы применения ФЭС-1 для получения армированных полимерных композиционных материалов [101].

Также были проведены испытания для оценки остаточных напряжений в зависимости от содержания эпоксифосфазена в композиции [102].

Полученные смолы положительно зарекомендовали себя в испытаниях промышленных партнёров НИУ «МИЭТ» и АО «Композит». В дальнейшем планируется продолжить совместные прикладные исследования по доработке композиций на основе ФЭС-БФА, в том числе и совместных с ФЭС-Ф-БФА и ФзБА-а-Ф-БФА.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F с более 10%-содержанием фосфазеновой фракции могут выступать модификаторами традиционных эпоксидных смол, будучи совместимыми с ними, повышать ударопрочность и эластичность при сохранении других основных механических и технологических характеристик, а также могут использоваться в качестве связующего компонента для композиционных материалов, клеев и красок. ФЭС на основе бисфенола А являются перспективными компонентами модифицированных эпоксидных смол для их применения в электротехнике. ФзБА-а на основе фенола, бисфенола А и анилина могут являться перспективными компонентами связующих для ПКМ инженерного и других специальных назначений с возможностью гибко регулировать их функциональность.

1. С использованием гидроксикарбонилфеноксициклофосфазенов синтезированы и охарактеризованы новые фосфазенсодержащие бензоксазины с возможностью гибкого регулирования их функциональности.

2. Полученные в данной работе фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F имеют содержание эпоксидных групп 15,2–22,8 %, фосфора 1,5–3,9 %. С уменьшением содержания ГХФ в исходных реагентах наблюдалось повышение механических свойств отвержденных полученных эпоксидных смол. Наиболее успешными по эффективности оказались образцы с соотношением исходных реагентов ГХФ:БФФ 1:12–1:24. Они продемонстрировали увеличение ударной вязкости на 40–80 %, относительного удлинения при разрушении при растяжении и изгибе на 50–100 % при сохранении температуры стеклования, прочности на растяжение и изгиб по сравнению с базовыми эпоксидными смолами на основе бисфенолов А и F. Эти ФЭС при отверждении обычными отвердителями образуют пластик с механическими свойствами и термостойкостью выше базовых коммерческих

марок эпоксидных смол, а также потенциально более низкой горючестью из-за содержания фосфора.

3. Установлены оптимальные условия одностадийного метода синтеза эпоксифосфазенов (ГХФ:БФА:ЭХГ = 1:9:16, $T = 70$ °С, продолжительность 150 минут), в которых достигается средняя степень замещения атомов хлора в ГХФ 5,2 и содержание хлора 1,5%.

4. Осуществлено масштабирование процесса синтеза ФЭС на основе бисфенола А одностадийным методом, достигнута сходящаяся воспроизводимость качества продукта, разработана технологическая схема и создана опытная установка.

5. Выпущены опытные партии фосфазенсодержащих эпоксидных смол, переданные для испытаний в ряд учреждений в качестве компонента полимерных композиционных материалов с повышенной термостойкостью.

Вероятные цели дальнейших исследований заключаются в:

- Проведении механических и термических испытаний пластиков на основе отверждённых композиций из фосфазенсодержащих эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров;
- Продолжение совместных испытаний с промышленными партнёрами ФЭС на основе бисфенола А;
- Проведение совместных испытаний с промышленными партнёрами ФЭС-БФФ, ФЭС-Ф-БФА, ФБ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БФА	–	Бисфенол А
БФФ	–	бисфенол F
ГАрФ	–	гексаарилоксифосфазены
ГАрФФ	–	гидроксиарилоксифеноксифосфазены
ГФФ	–	гексафеноксциклотрифосфазен
ГХФ	–	гексахлорциклотрифосфазен
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДФП	–	дифенилолпропан
МИБК	–	метилизобутилкетон
МТГФА	–	изометилтетрагидрофталевый ангидрид
ОХФ	–	октахлорциклотетрафосфазен
ПБз	–	полибензоксазины
ПДХФ	–	полидихлорцосфазен
ПОСС	–	полиэдрический олигомерный силсесквиоксан
$T_{\text{кип.}}$	–	температура кипения
$T_{\text{пл.}}$	–	температура плавления
T_c	–	температура стеклования
ФБ	–	фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры
Фз-БА-а	–	фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и анилина
ФХФ	–	Феноксихлорфосфазены
ФЭО	–	фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры
ФЭС	–	фосфазенсодержащие эпоксидные смолы
ФЭС-БФА	–	фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола А
ФЭС-БФФ	–	фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F

ХГЭ	–	хлоргидриновые эфиры
ХЦФ	–	хлорциклофосфазены
ЭГ	–	эпоксидная группа
ЭО	–	эпоксидные олигомеры
ЭС	–	эпоксидные смолы
ЭФ	–	эпоксифосфазены
ЭХГ	–	эпихлоргидрин
ЯМР	–	ядерный магнитный резонанс
ВА-35х	–	бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и 3,5-ксилидина
ВА-а	–	бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина
ВА-mt	–	бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и м-толуидина
CAS	–	уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Chemical Abstracts Service
DOPO	–	9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид
d-DMCO	–	дейтерированный диметилсульфоксид
FST	–	технология пожарной безопасности, включающая в себя такие характеристики, как огнестойкость, низкое дымообразование, нетоксичность
MM	–	молекулярная масса
MALDI-TOF	–	матричная лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия
oMBA-35x	–	бензоксазиновый мономер на основе о-метил бисфенола А и 3,5-ксилидина

оМВА-а	–	бензоксазиновый мономер на основе о-метил бисфенола А и анилина
pKa	–	показатель константы кислотности
UL-94	–	стандарт для испытаний на воспламеняемость и противопожарную безопасность пластиковых материалов
V-0	–	класс огнестойкости
ρ	–	плотность

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петракова В.В. Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров: кандидат наук // ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». – 2023. – С. 95.
2. Старокадомский Д. Длинный век эпоксидки [Electronic resource]. URL: <http://www.nkj.ru/archive/articles/32969/> (accessed: 13.06.2020).
3. Pham H.Q., Marks M.J. Epoxy resins // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2005. – P. 156-238.DOI:10.1002/14356007.a09_547.
4. Галкина Ю.В. Защитные покрытия на основе эпоксидных смол // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 5. – С. 14-15.
5. Sorokin V.P., Bobylev V.A., Eselev A.D. Epoxy resins based on resorcinol and its derivatives // Polym. Sci. Ser. C. – 2007. – Vol. 49, № 3. – P. 272–275.
6. Бу С.Ш. МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОЛИГОФОСФАЗЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. 104 p.
7. Коршак В.В. Технология пластических масс. Третье, переработанное и дополненное. Москва: Химия, 1985. 560 p.
8. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Москва: Энергия, 1973.
9. Бригаднов К.А. Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами // Высокомолекулярные соединения. – 2016. – Ч. 58, № 5. – С. 387-393
10. DURAIRAJ, Raj, B., TACKIE, Michael, N. SUBSTITUTED RESORCINOL-BASED EPOXY RESINS: pat. PCT/US94/00556 USA. № 15.01.1993 US 3987.

11. Сорокин В.П., Бобылев В.А., Еселев А.Д. Эпоксидные смолы на основе ре-зорцина и его производных // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – С. 6.
12. Gleria M. Fluorine containing phosphazene polymers // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2004. – Vol. 125, № 2. – P. 329–337.
13. Биличенко Ю.В. Функциональные производные олигомерных и полимерных фосфазенов: канд. хим. наук. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 119 p.
14. Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров: дис. канд. хим. наук: 05.17.06, 02.00.06. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 159 p.
15. Sirotin I.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // *Polymer Science Series B*. – 2014. – Vol. 56, № 4. – P. 471-476.
16. Sirotin I.S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // *Polymer Science Series B*. – 2013. – Vol. 55, № 5–6. – P. 241-251.
17. Gleria M. Cyclophosphazenes as versatile substrates in polymer chemistry // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2004. – Vol. 179, № 4–5. – P. 827-830.
18. Bertani R. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epox-ide groups // *Designed Monomers and Polymers*. – 2003. – Vol. 6, № 3. – P. 245-266.
19. Киреев В.В. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифос-фазеновых производных // *Высокомолекулярные соединения*. – 2008. – Ч. 50, № 6. – С. 951–958.
20. Scaffaro R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90, № 2. – P. 234-243.
21. Fantin G. Functionalization of poly(organophosphazenes) III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups // *European Polymer Journal*. – 1993. – Vol. 29, № 12. – P. 1571-1579..

22. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. Москва: Мир, 1976. 563 р.
23. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Солодухин А.Н., Киреев В.В., Бузин М.И., Борисов Р.С. Эвгенольные производные высших хлорциклофосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе // Высокомолекулярные соединения. – 2013. – Ч. 55, № 5. – С. 551-561.
24. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 103. – P. 96-112.
25. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 109. – P. 240–248.
26. Terekhov I. V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Hal-ogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, № 10. – P. 1600-1604.
27. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S. Synthesis and modification of oligo (aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4, 4'-dihydroxydiphenyl-2, 2-propane // Polymer Science. – 2011. – Vol. 53, № 7–8. – P. 412-419.
28. Liu J., Tang J., Wang X., Wu D. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance // RSC Advances. – 2012. – Vol. 2, № 13. – P. 5789-5799.
29. Орлов А.В. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров для получения теплостойких полимерных композитов: маг. дис. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 88 р.
30. Скороделов В.А. Синтез функциональных арилоксифосфазенов: бак. вкр. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 69 р.

31. ZHENG Y., Song S. Blended thermoplastic compositions with improved impact strength and flow: pat. WO2014195874A1 USA. 2014.
32. Zhou C., Avakian R.W. Completely non-halogenated flame retardant polycarbonate compounds: pat. US20160122534A1 USA. 2016.
33. Pan M., Zhang C., Zhai X., Qu L. Effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene combined with octapropylglycidylether polyhedral oligomeric silsesquioxane on thermal stability and flame retardancy of epoxy resin // High Performance Poly-mers. – 2014. – Vol. 26, № 7. – P. 744-752.
34. Serizawa S., Kiuchi Y., Iji M. Flame-retardant polylactic acid based resin composition, molded article thereof and method for producing molded article: pat. US8779042B2 USA. 2014.
35. He Y., Su S. Halogen-free flame retardant resin composition and the use thereof: pat. US9745464B2 USA. 2017.
36. Guo M. et al. Polycarbonate based thermally conductive flame retardant polymer compositions: pat. US9096785B2 USA. 2015.
37. 宋伟国 et al. 一种磷腈类化合物、包括该磷腈类化合物的组合物、包含其的阻燃剂以及应用: pat. WO2020019596A1 USA. 2020.
38. -Halogen Free Flame-retardant Epoxy Resin-Other epoxy resin-KUKDO Chemical (Kunshan) Co., Ltd. [Electronic resource]. URL: http://en.kukdo.com.cn/products_detail/productId=40.html (accessed: 17.06.2020).
39. Fink J.K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers. William Andrew, 2013. 559 p.
40. Papaspyrides C.D., Kiliaris P. Polymer Green Flame Retardants. Newnes, 2014. 943 p.
41. Hsiue G.-H., Liu Y.-L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy. P. 7.

42. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia et al. POLYMERIC BENZOXAZINES – A NEW TYPE OF HIGH TEMPERATURE POLYMER RESINS (review) // PVIAM. 2019. № 2. P. 43–57.
43. Holly F.W., Cope A.C. Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxybenzylamine // Journal of the American Chemical Society – 1944. – Vol. 66, № 11. – P. 1875-1879.
44. Burke W.J. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-substituted phe-nols with n,n-dimethylolamines // Journal of the American Chemical Society – 1949. – Vol. 71, № 2. – P. 609-612.
45. Riess G. et al. Ring Opening Polymerization of Benzoxazines — A New Route to Phenolic Resins // Advances in Polymer Synthesis / ed. Culbertson B.M., McGrath J.E. Boston, MA: Springer US, 1985. P. 27–49.
46. Synthesis and characterization of a polybenzoxazine from a difunctional amine and a trifunctional phenol | AVESİS [Electronic resource]. URL: <https://avesis.metu.edu.tr/yonetilen-tez/0952e3ad-5d2c-4e5d-8309-52fe724ed0c0/synthesis-and-characterization-of-a-polybenzoxazine-from-a-difunctional-amine-and-a-trifunctional-phenol> (accessed: 04.10.2023).
47. Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1994. – Vol. 32, № 6. – P. 1121-1129.
48. Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // Polymer. – 1995. – Vol. 36, № 16. – P. 3151-3158.
49. Ishida H., Rodriguez Y. Catalyzing the curing reaction of a new benzoxazine-based phenolic resin // Journal of Applied Polymer Science. – 1995. – Vol. 58, № 10. – P. 1751-1760.
50. В. В. Хмельницкий, А. А. Шимкин. Высокомолекулярные бензоксазины - новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор). Труды ВИАМ 2019.

51. Lochab B. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 8. – P. 1260.
52. Ishida H., Agag T. *Handbook of Benzoxazine Resins*. Elsevier, 2011. 709 p.
53. Sirotin I.S., Petrakova V.V., Kireev V.V. Polybenzoxazine binders for polymer-ic composite materials // *Plastičeskie massy*. – 2022. – Vol. 1, № 5-6. – P. 4-12.
54. Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C. Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: Electronic effects // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46, № 10. – P. 3353-3366.
55. Ishida H., Allen D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1996. – Vol. 34, № 6. – P. 1019-1030.
56. Kim H.D., Ishida H. Model compounds study on the network structure of polybenzoxazines // *Macromolecules*. American Chemical Society. – 2003. – Vol. 36, № 22. – P. 8320-8329.
57. Wirasate S., Dhumrongvaraporn S., Allen D. J., Ishida H. Molecular origin of unusual physical and mechanical properties in novel phenolic materials based on benzoxazine chemistry // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 70, № 7. – P. 1299-1306.
58. Iguchi D. Development of Hydrogen-Rich Benzoxazine Resins with Low Polymerization Temperature for Space Radiation Shielding // *ACS Omega*. American Chemical Society. – 2018. – Vol. 3, № 9. – P. 11569-11581.
59. Сиротин И.С., Петракова В.В., Киреев В.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов // *Пластические массы*. – 2022. – Vol. 1, № 5-6. – P. 4-12.
60. Wu X., Zhou Y., Liu S.Z. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52, № 4. – P. 1004-1012.

61. Alhwaige A.A., Ishida H., Qutubuddin S. Carbon aerogels with excellent CO₂ adsorption capacity synthesized from clay-reinforced biobased chitosan-polybenzoxazine nanocomposites // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 4, № 3. – P. 1286-1295.

62. Hao G.-P. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO₂ capture sorbents // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133, № 29. – P. 11378-11388.

63. Ding H., Wang X., Song L., Hu Y. Recent advances in flame retardant bio-based benzoxazine resins // *JRM. Tech Science Press*. – 2021. – Vol. 10, № 4. – P. 871-895.

64. Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: pat. US5543516A USA. 1996.

65. Burke W.J., Hammer C.R., Weatherbee C. Bis-m-oxazines from hydroquinone1 // *The Journal of Organic Chemistry American Chemical Society*. – 1961. – Vol. 26, № 11. – P. 4403-4407.

66. Brunovska Z., Liu J., Ishida H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine – active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – P. 1745-1752.

67. Lin C.H. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 5. – P. 1220-1229.

68. Ishida H., Low H.Y. Synthesis of benzoxazine functional silane and adhesion properties of glass-fiber-reinforced polybenzoxazine composites. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – P. 2559-2567.

69. Wang Y.-X., Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40, № 16. – P. 4563-4570.

70. Liu C., Chen Q.-Y. Chapter 2 - catalytic accelerated polymerization of benzoxazines and their mechanistic considerations // *Advanced and emerging polybenzoxazine science and technology*. – 2017. – P. 9-21.

71. Wang Y.-X., Ishida H. Synthesis and properties of new thermoplastic polymers from substituted 3,4-dihydro-2 H-1,3-benzoxazines // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, № 8. – P. 2839-2847.

72. Chutayothin P., Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines: Mechanistic study using model compounds // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43, № 10. – P. 4562-4572.

73. Agag T., Takeichi T. Novel benzoxazine monomers containing *p*-phenyl pro-pargyl ether: Polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – P. 7257-7263.

74. Agag T., Takeichi T. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36, № 16. – P. 6010-6017.

75. Kuo S., Liu W. Synthesis and characterization of a cured epoxy resin with a benzoxazine monomer containing allyl groups // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 117, № 6. – P. 3121-3127.

76. Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C. Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: Electronic effects // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46, № 10. – P. 3353-3366.

77. Ghosh N.N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines – New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties // *Progress in polymer science*. – 2007. – Vol. 32, № 11. – P. 1344-1391.

78. Dueramae I. High thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled polybenzoxazine nanocomposites with fumed silica // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – Vol. 56. – P. 197-206.

79. Su W.-C., Kuo S.-W. Reversible surface properties of polybenzoxazine/silica nanocomposites thin films // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-12.

80. Dong H., Xin Z., Lu X., Qu L. Surface properties and thermal stability of a novel low-surface-energy polybenzoxazine/clay nanocomposites // *Polymer composites*. – 2012. – Vol. 33, № 8. – P. 1313-1320.

81. Wu Y., Jin H., Hou S., Zeng M. Effects of glass-to-rubber transition on the temperature, load and speed sensitivities of nano-ZrO₂ reinforced polybenzoxazine // *Wear*. – 2013. – Vol. 297, № 1–2. – P. 1025–1031.

82. Wu C.-S., Kao T.H., Li H.-Y., Liu Y.-L. Preparation of polybenzoxazine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles through in situ Diels–Alder polymerization for high performance magnetic polybenzoxazine/Fe₃O₄ nanocomposites // *Composites Science and Technology*. – 2012. – Vol. 72, № 13. – P. 1562-1567.

83. Wang Y.-H., Chang C.-M., Liu Y.-L. Benzoxazine-functionalized multi-walled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive polybenzoxazines // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53, № 1. – P. 106-112.

84. Vengatesan M.R., Devaraju S., Dinakaran K., Alagar M. Studies on thermal and dielectric properties of organo clay and octakis (dimethylsiloxypopylglycidylether) silsesquioxane filled polybenzoxazine hybrid nanocomposites // *Poly-mer Composites*. – 2011. – Vol. 32, № 11. – P. 1701-1711.

85. Hu W.H., Huang K.W., Chiou C.W., Kuo S.-W. Complementary multiple hydrogen bonding interactions induce the self-assembly of supramolecular structures from heteronucleobase-functionalized benzoxazine and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45, № 22. – P. 9020-9028.

86. Wu X., Liu S.Z., Tian D.T., Qiu J.J., Liu C.M. Well-defined organic–inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: Synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52, № 19. – P. 4235-4245.

87. Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Y., Kireev V.V. Synthesis of phosphazene-containing, bisphenol a-based benzoxazines and properties of corresponding polybenzoxazines // *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2020. – Vol. 12, № 6. – P. 1225.

88. Огнестойкость полимерных материалов - UL 94 [Electronic resource]. URL: <https://www.bopla.de/ru/tekhnicheskie-dannye/tekhnicheskie-dannye/plastmassy/ognestoikost-polimernykh-materialov-ul-94>.

89. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing [Electronic resource]. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/18/3111#metrics> (accessed: 11.11.2024).

90. Соколик В.Н. et al. Бензоксазинсилоксаны в качестве модификаторов эпоксидных смол для покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 10. P. 29–32.

91. Исследование полимеризации монофункционального бензоксазинового мономера на основе фенола и анилина и его сополимеризации с эпоксидными смолами | Сарычев | Пластические массы [Electronic resource]. URL: <https://www.plastics-news.ru/jour/article/view/599/544> (accessed: 11.11.2024).

92. Synthesis and application of a benzoxazine-type phosphorus-containing monomer on epoxy/benzoxazine copolymer: Thermal stability and compatibility with liquid oxygen // *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier, 2018. Vol. 157. P. 131–142.

93. Rimdusit S. et al. Highly processable ternary systems based on benzoxazine, epoxy, and phenolic resins for carbon fiber composite processing // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 111, № 3. P. 1225–1234.

94. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy // *Polymer*. Elsevier, 1996. Vol. 37, № 20. P. 4487–4495.

95. Wang H. et al. The effect of curing cycles on curing reactions and properties of a ternary system based on benzoxazine, epoxy resin, and imidazole.

96. Dunkers J., Ishida H. Vibrational assignments of 3-alkyl-3,4-dihydro-6-methyl-2H-1,3-benzoxazines in the fingerprint region // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1995. № V.51, № 6. P. 1061–1074.

97. Das D. et al. Synthesis, Characterization, Curing And Thermal Decomposition Kinetics Of Bisphenol-A Based Polybenzoxazine // International Journal of Scientific & Technology Research. 2013.

98. Tarasov I.V., Oboishchikova A.V., Borisov R.S., Kireev V.V., Sirotin I.S. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol f with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 21. – P. 4547.

99 Onuchin D.V., Sirotin I.S., Sarychev I.A., Bornosuz N. Physicochemical properties of epoxy composites modified with epoxyphosphazene // Polymer Science Series B – 2019. – Vol. 61, № 3. – P. 286-293.

100. С. С. Малаховский, И. В. Тарасов, Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, Т. П. Кравченко, И. Ю. Горбунова Исследование химической стойкости и огнестойкости эпоксидных связующих модифицированных эпоксифосфазеном. «Клеи. Герметики. Технологии», 2024 - №6. С. 11-17.

101. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г. В. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпоксифосфазеновый модификатор. «Химическая промышленность сегодня», 2023 .- № 2 .- С. 26 – 32. <https://on-demand.eastview.com/browse/doc/90281969>.

102. Малаховский С. С., Тарасов И. В., Костромина Н. В., Олихова Ю. В., Горбунова И. Ю., Онучин Д. В., Малышева Г. В. Свойства связующих на основе фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера. «Химическая промышленность сегодня», 2024 - №3. с. 57 – 62. <https://on-demand.eastview.com/browse/doc/97780734>.