

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2024

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

Научный руководитель: **Сиротин Игорь Сергеевич** доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Белова Лия Олеговна** профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет"

**Солодухин Александр Николаевич** кандидат химических наук, менеджер по разработкам и исследованиям общества с ограниченной ответственностью «Уралхим Инновации»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова»

Защита состоится 26 декабря 2024 года в 16:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 в конференц-зале (ауд. 443) Миусского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

и на сайте [https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.05  
кандидат химических наук, доцент Ю.В. Биличенко



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время проводится всё больше работ по синтезу специальных мономеров фосфазеновой природы, в первую очередь на основе гексахлорциклотрифосфазена, в том числе и фосфазеносодержащих 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 фосфазеносодержащих эпоксидных смол, на данный момент пока остаются малоизученными 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 полимерных композиционных материалов (ПКМ), особенно для ответственных областей применения, являются актуальными исследования по усовершенствованию методов синтеза бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол фосфазеновой природы, изучение их влияния на технологические свойства связующих и физико-механические, а также термические характеристики материалов, получаемых на их основе, с возможностью их регулирования без ухудшения эксплуатационных и технологических характеристик.

Объектом исследования являются синтез модификаторов и модификация эпоксидных и бензоксазиновых связующих для полимерных материалов.

В работе использованы модифицированные фосфазеносодержащие бензоксазиновые мономеры (ФБ) и эпоксидные смолы (ФЭС) на основе гексахлорциклотрифосфазена.

**Степень разработанности темы.** В ряде работ были проведены исследования, посвящённые проблемам повышения эффективности и технологичности методов синтеза эпоксифосфазенов, изучению способов синтеза фосфазеносодержащих бензоксазиновых мономеров и свойств их полимеров, изучению связующих на основе фосфазеносодержащих эпоксидных смол и их свойств. Однако в трудах учёных не был рассмотрен ряд методов получения фосфазеносодержащих 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 работы.** 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 феноксихлорфосфазенов с возможностью технологично получать гидроксиарилоксифеноксифосфазены на их основе;

2. Разработка методики синтеза модельных систем гидроксиарилоксифеноксифосфазенов;

3. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров (ФБ) на основе гидроксиарилоксифеноксифосфазена, 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  $^{31}\text{P}$  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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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 А с регулируемой функциональностью.

С использованием ЯМР  $^{31}\text{P}$  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 фосфазеносодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола А 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии (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 гидроксиарилоксифеноксциклотрифосфазенов;

- Установление оптимальных условий при синтезе модельных систем феноксихлорфосфазенов и гидроксиарилоксифеноксифосфазенов 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** проанализированы научные работы и патенты по теме диссертации, обобщены современные представления о подходах к синтезу и модификации эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров.

**Во второй главе** приведены физико-химические характеристики исходных веществ, способы их очистки, методики синтеза, разработанные в данной работе и использованные методы анализа и испытаний материалов.

**В третьей главе** представлены основные результаты и итоги проделанной работы.

### **1. Фосфазенсодержащие бензоксазины на основе феноксиарилоксициклотрифосфазенов, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а)**

Синтез бензоксазиновых мономеров осуществляли взаимодействием смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов соответствующей функциональности с избытком бисфенола А, анилином и параформом в среде толуола. В ходе исследования были разработаны методики получения бензоксазинов по общей схеме, представленной на рисунке 1.

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.

Фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры получали в три стадии.

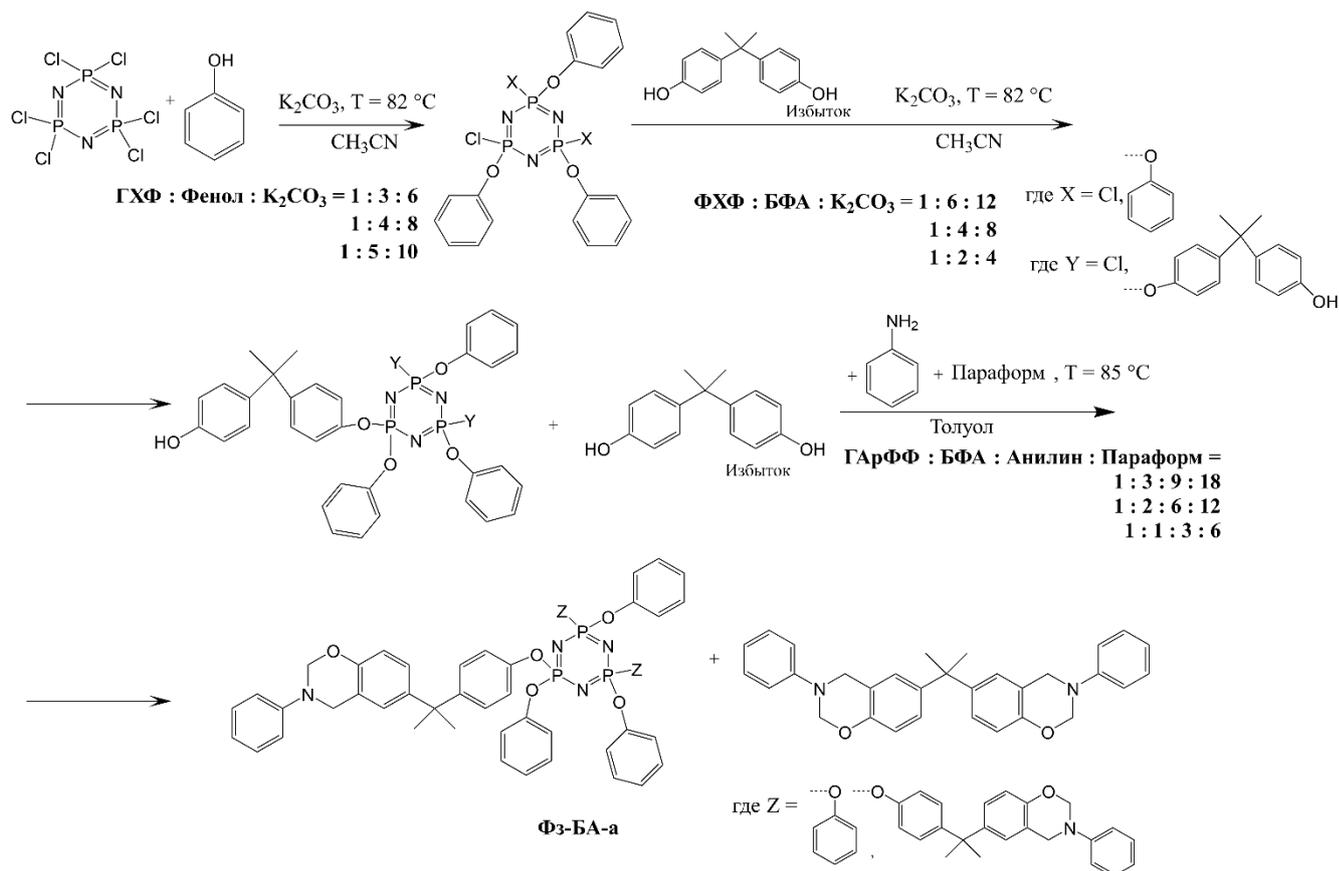
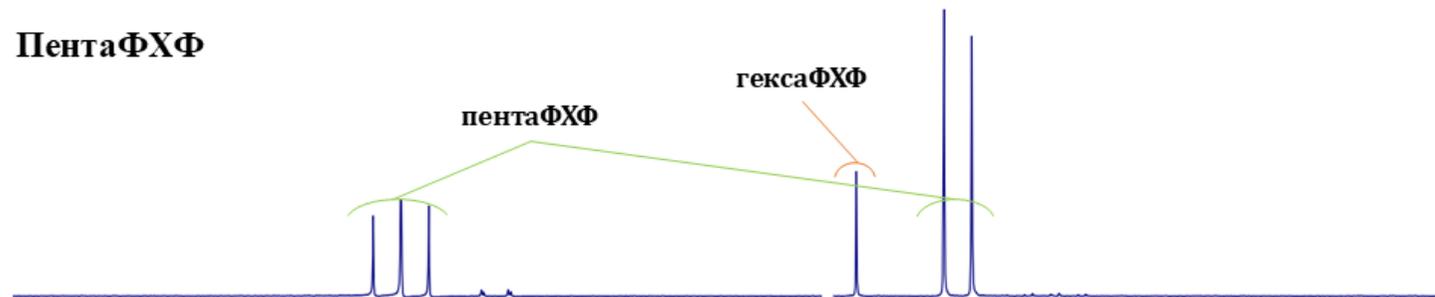


Рисунок 1 – Общая схема получения фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров с различной функциональностью

На первой стадии получали феноксихлорфосфазены соответствующей функциональности. Синтез проводили без последующего выделения продукта. Для оценки времени протекания реакции и динамики замещения хлоров на фенокси-группы в процессе синтеза отбирались пробы. Степень замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене фенокси-группами определяли с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. На рисунке 2 показаны спектры продуктов после завершения соответствующих реакций. На рисунке 3 показаны спектры, отображающие динамику замещения хлоров в ГХФ при синтезе трифенокситрихлорциклотрифосфазена (триФХФ). Спектры при синтезе тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена (тетраФХФ) и пентафеноксимонохлорциклотрифосфазена (пентаФХФ) представлены в диссертации.

Расчёты на основе обработки интегральных интенсивностей соответствующих сигналов  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектров показали, что значения средней степени замещения. продуктов синтеза триФХФ равно 2,83, тетраФХФ – 4,13, пентаФХФ – 5,05, что близко к теоретическим.

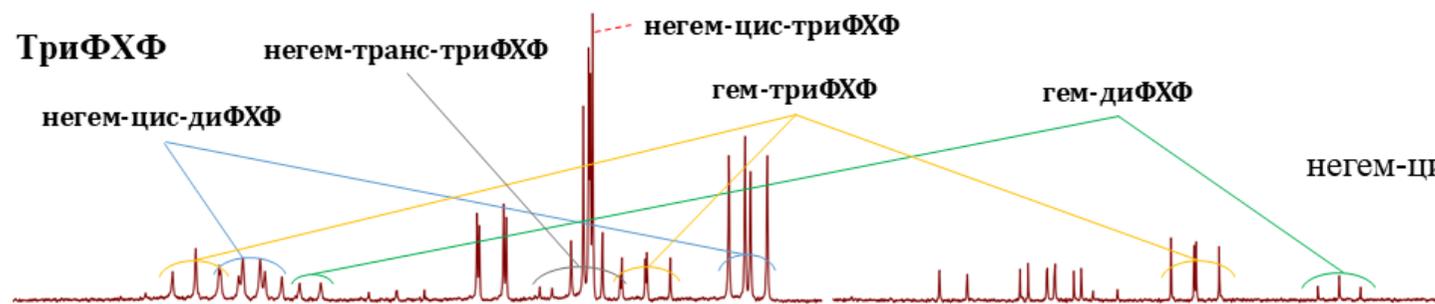
ПентаФХФ



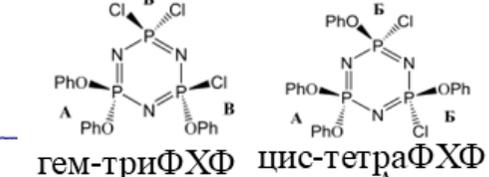
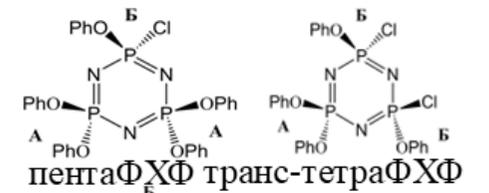
ТетраФХФ



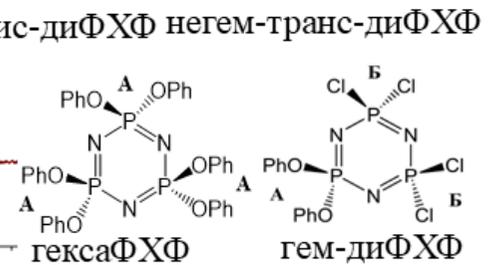
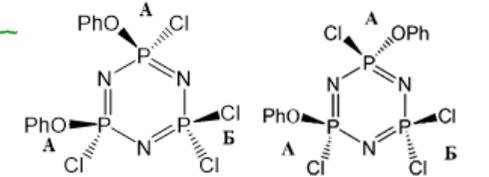
ТриФХФ



28 27 26 25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1 -2  
 $\delta_P$  (м.д.)  $\delta_P$ , м.д.



негем-триФХФ цис- и транс- изомеры

Рисунок 2 –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры три-, тетра-, пента- замещенных феноксихлорциклотрифосфазенов

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.

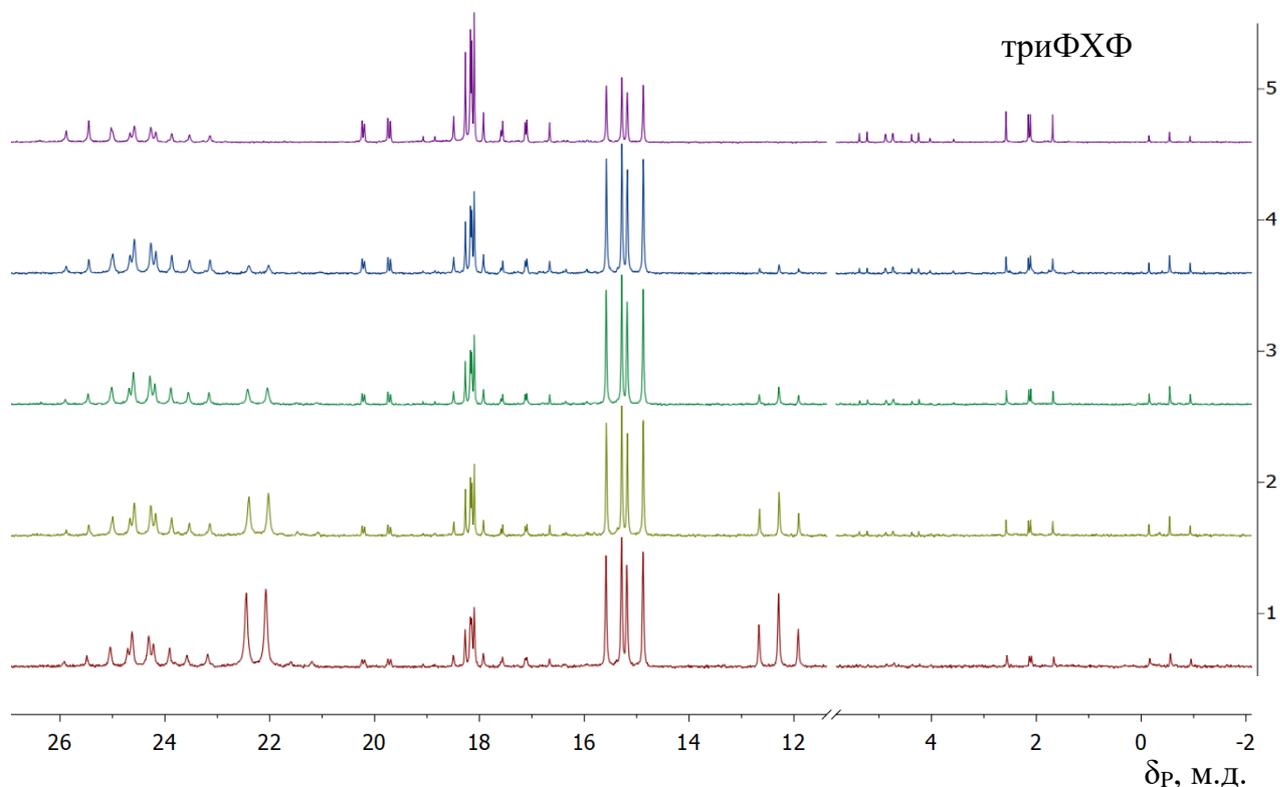


Рисунок 3 –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры по мере образования триФХФ

На второй стадии синтеза ФзБА-а получали гидроксиарилоксифеноксифосфазены (ГАрФФ) путём добавления расчётных количеств бисфенола А и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  к полученному на первой стадии ФХФ. 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.

По  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектрам было определено, что при заданных условиях проведения синтеза ГАрФФ, при отношении количества БФА к замещаемым атомам С1 равному 2:1 для тригидроксиарилокситрифеноксициклотрифосфазена (триГАрФФ) время синтеза составляет 9 ч (рисунок 4), для дигидроксиарилокситетрафеноксициклотрифосфазена (диГАрФФ) – 6 ч, моногидроксиарилоксипентафеноксициклотрифосфазена

(моноГАрФФ) – 6 ч. Гексазамещённое фиксируется уже через 0,5 ч после начала синтеза, и уже спустя 6-9 ч от начала реакции других замещённых продуктов не наблюдается.

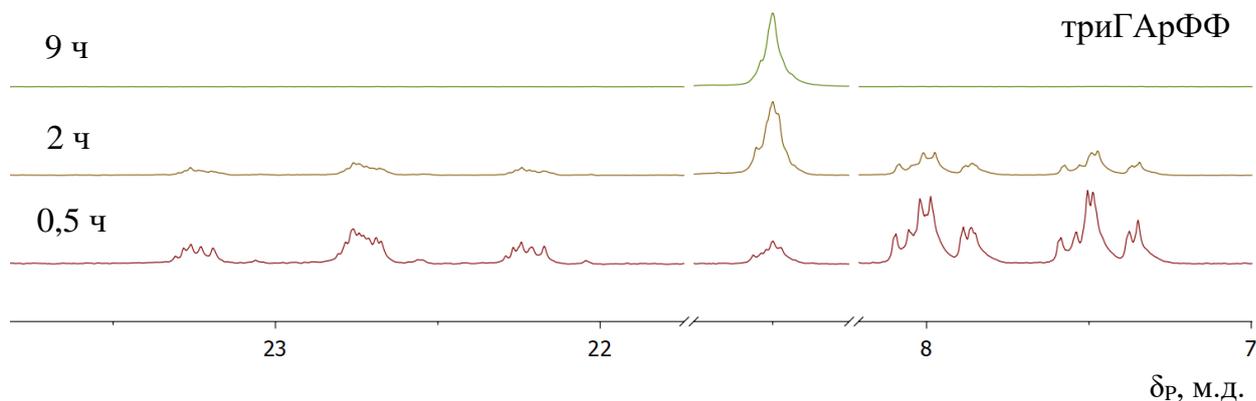
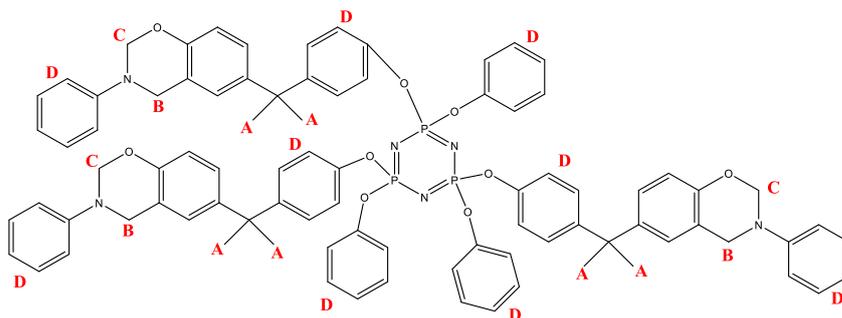


Рисунок 4 –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры по мере протекания реакции для синтеза образцов триГАрФФ

Третьей и завершающей стадией являлся синтез целевых фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров с заданной функциональностью. Реакцию проводили в течение 15 часов. Были взяты пробы каждого бензоксазина спустя 9 часов и 15 часов после начала реакции. Образцы были высушены на роторном испарителе при температуре 80 °С и были проанализированы методом ПМР в  $\text{CDCl}_3$  (рисунок 6), где Фз-триБА-А – фосфазенсодержащий бензоксазин на основе триГАрФФ, Фз-диБА-а – на основе диГАрФФ, Фз-моноБА-а – на основе моноГАрФФ.

На ПМР-спектрах полученных продуктов (рисунки 5 и 6) сигнал 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 оксазинового кольца В и С наблюдаются при химических сдвигах  $\delta_{\text{H}} = 4,59$  м.д. ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NPh}-$ ) для  $\text{CH}_2$ -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 кислорода соответственно. Сигналы D принадлежат 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.



(a)

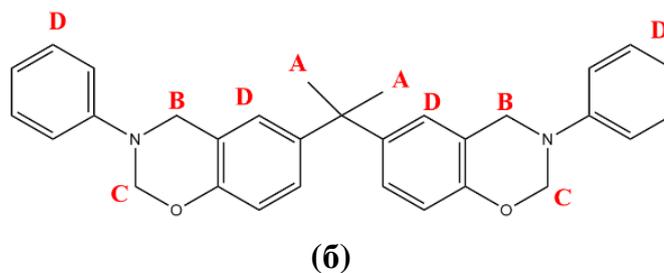


Рисунок 5 – Структурные формулы а) тризамещенного фосфазенсодержащего бензоксазинового мономера, б) бензоксазинового мономера на основе бисфенола А и анилина

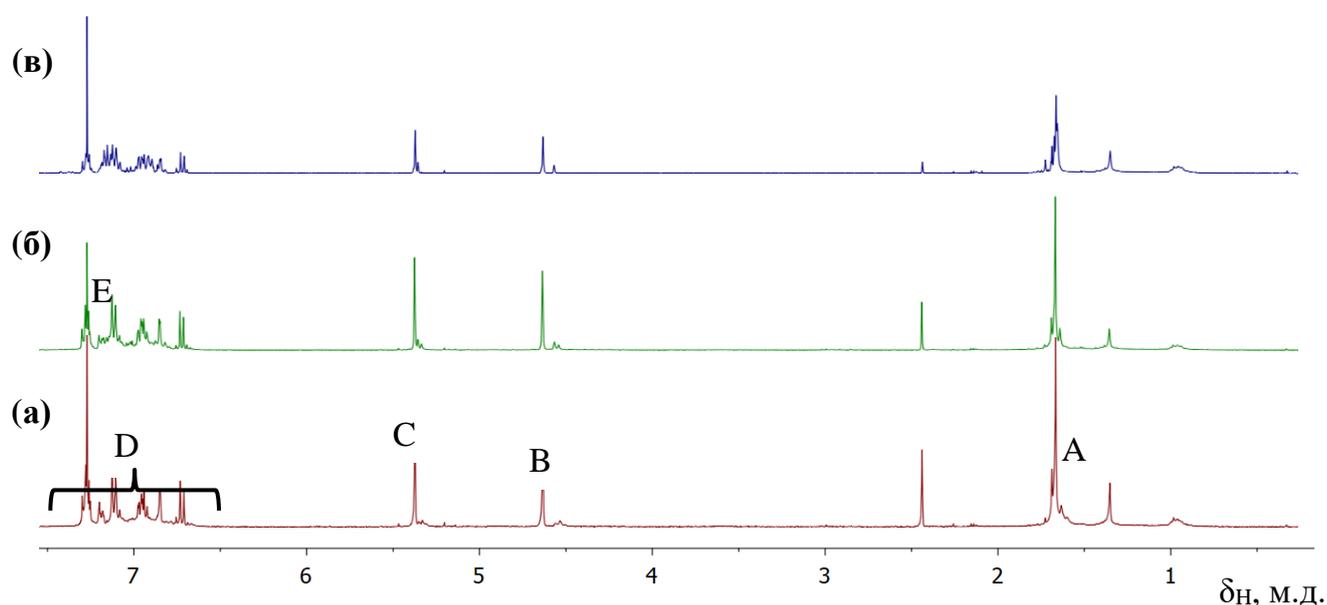


Рисунок 6 – ПМР-спектры а) Фз-триБА-а, б) Фз-диБА-а, в) Фз-моноБА-а спустя 9 часов после начала синтеза

## 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 (рисунок 7).

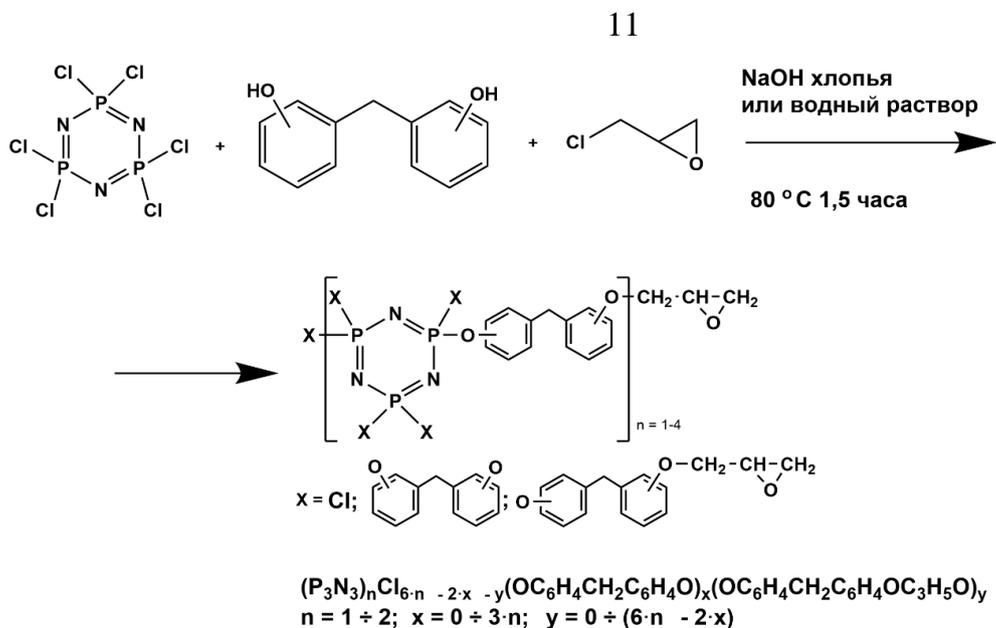


Рисунок 7 – Схема получения ФЭС на основе бисфенола F

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

MALDI-TOF масс-спектрометрия может быть использована для определения качественного присутствия соединений и тенденций их образования в зависимости от условий. По результатам MALDI-TOF масс-спектрометрии, представленным в таблице 1 и на рисунке 8, наблюдаются экстремальные зависимости образования соединений структур I и V с пиками при соотношении 1:12 (синтез 3). Особенно экстремальные значения образования веществ характерны для синтеза 4 при соотношении 1:18.

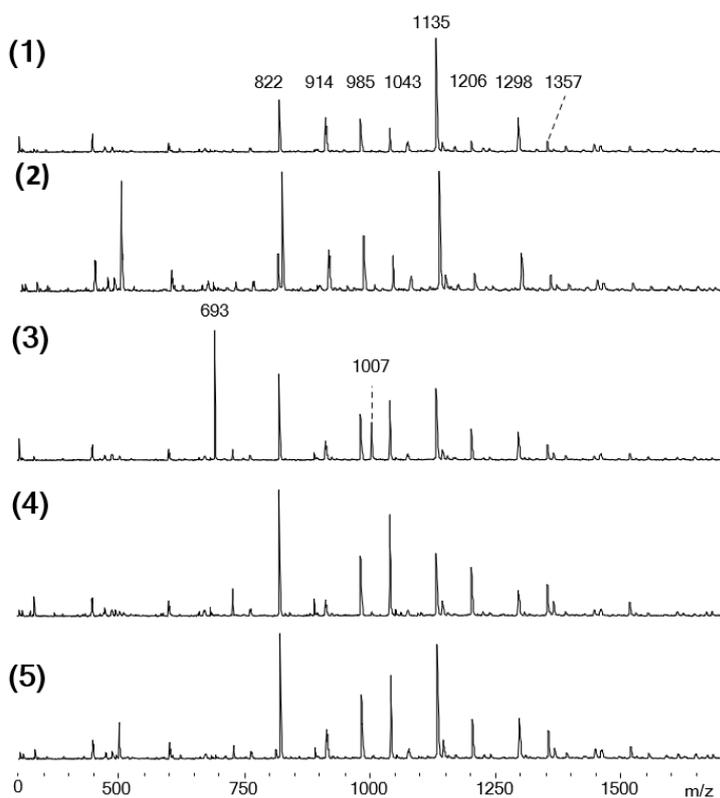
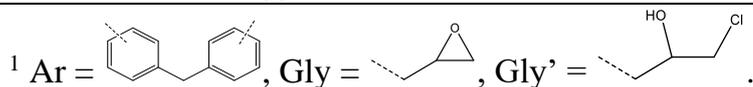


Рисунок 8 – (1-5) MALDI-TOF спектры ФЭС образцов 1÷5 (таблица 1)

Таблица 1 – Основные соединения, образующиеся при синтезе ФЭС-БФФ, доля которых составляет более 4% хотя бы в одном из экспериментов

№	m/z	Формула <sup>1</sup>	Содержание соединений (доля %)				
			№ синтеза				
			1	2	3	4	5
I	693	$P_3N_3Cl_3(OArO)(OArOGly)$	0	0	8	0	0
II	822	$P_3N_3Cl(OArO)_2(OArOGly)$	7	9	8	10	9
III	914	$P_3N_3Cl_2(OArO)(OArOGly)_2$	6	5	3	2	4
IV	985	$P_3N_3Cl_2(OArO)(OArOGly')_2$	5	6	6	7	6
V	1007	$P_3N_3Cl_3(OArOGly)_3$	0	1	5	1	0
VI	1043	$P_3N_3(OArO)_2(OArOGly)_2$	3	3	7	10	7
VII	1135	$P_3N_3Cl(OArO)(OArOGly)_3$	21	16	14	10	15
VIII	1206	$(P_3N_3)_2Cl_4(OArO)_4$	2	3	4	7	5
IX	1298	$(P_3N_3)_2Cl_5(OArO)_3(OArOGly)$	8	7	6	5	7
X	1357	$P_3N_3(OArO)(OArOGly)_4$	2	2	3	5	4
Общее содержание основных соединений			54	52	64	57	57



Спектры ЯМР <sup>31</sup>P конечного продукта (рисунок 9) свидетельствуют о неполном замещении хлора и образовании смеси тетра-, пента- и гексапроизводных гексахлорциклотрифосфазена с преобладанием пентапроизводных. По наличию синглетных сигналов в районе 7,07; 7,51 и 8,08 м.д. можно предположить образование нескольких типов гексазамещённых трифосфазенов. С увеличением избытка БФФ выход гексазамещённых производных с синглетным сигналом 8,08 м.д. снижается, а выход гексазамещённых производных гекса I и II с сигналами 7,51 и 7,07 увеличивается. Пентапроизводное 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 II триплетные пики в районе 20,78 м.д. перекрываются, что подтверждается значениями интегральных интенсивностей — интегральная интенсивность под пиком 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, внутримолекулярными циклическими и мостиковыми,

— которые дают сигналы в одном или близких интервалах, что может привести к их перекрытию.

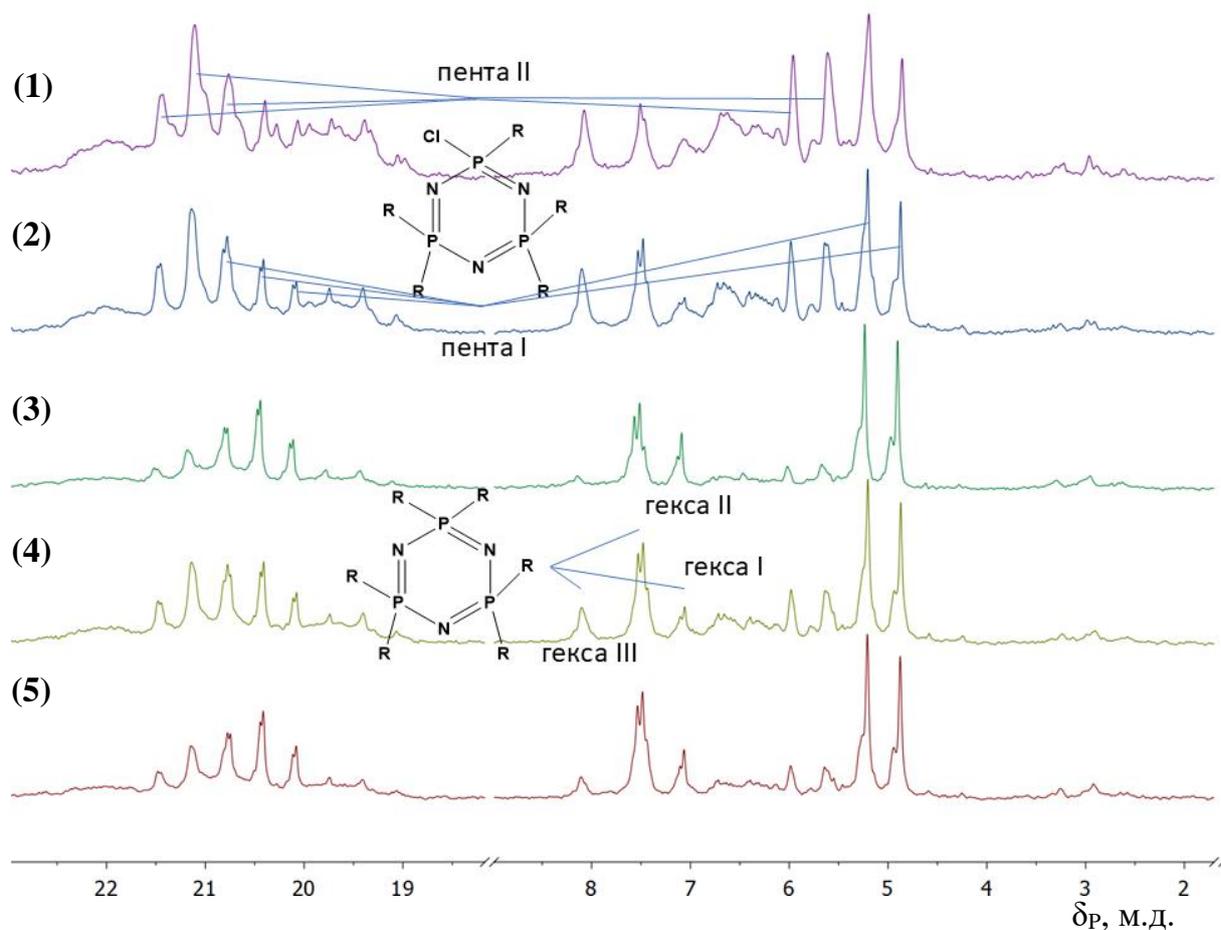


Рисунок 9 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры ФЭС продуктов синтезов 1-5

С увеличением степени замещения наряду с увеличением избытка бисфенола F, что установлено на основании спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ , и общим увеличением содержания фосфазена, динамика изменения физических и механические свойства отвержденных эпоксидных смол с 4,4'-диаминодифенилсульфоном при 180 °C в течение 8 ч также неоднозначно коррелируют. Экстремальные зависимости образования ряда соединений и колебания их содержания, описанные при интерпретации MALDI-TOF-спектров, могли повлиять на изменения значений механических свойств (рисунок 10, таблица 2).

С увеличением доли фосфазена сначала наблюдалось увеличение прочности и эластичности отвержденных ФЭС при испытаниях на растяжение, затем присутствует тенденция к снижению модуля упругости (рисунок 10а). При испытаниях на изгиб также наблюдалось увеличение прочности, при этом тенденции 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 11б).

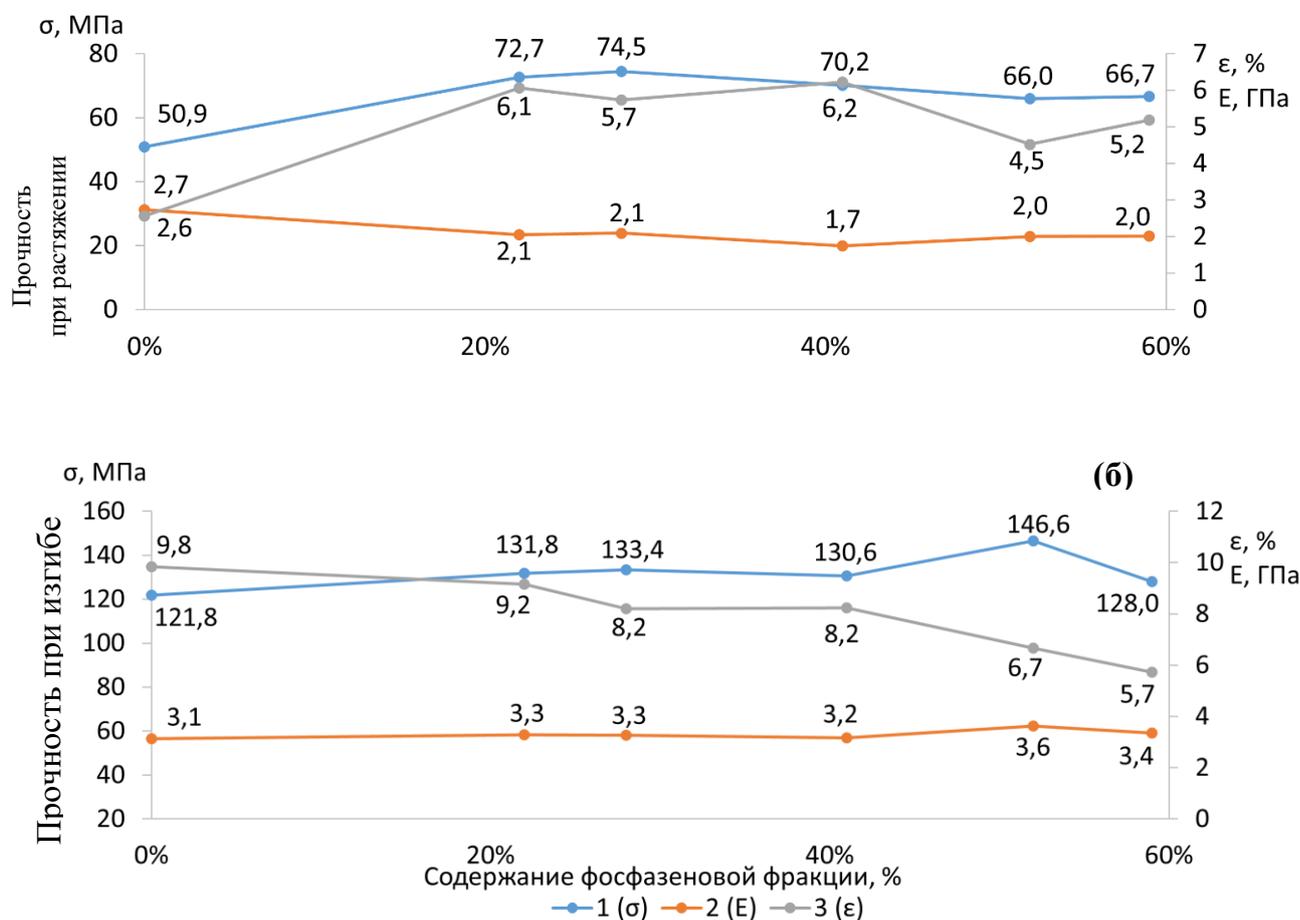


Рисунок 10 – Свойства отверждённых композиций при растяжении (а) и при изгибе (б). 1 – прочность при растяжении (а), прочность при изгибе (б), 2 – модуль упругости (ГПа), 3 – относительное удлинение (%)

Подобные зависимости наблюдались и при испытаниях на ударную вязкость (таблица 2). С уменьшением доли фосфазена ударопрочность увеличивалась до максимума при синтезе 5 ФЭС-БФФ, но в то же время снова снижалась для эпоксидной смолы, не содержащей эпокси фосфазены. На основании этого можно говорить о существующем модифицирующем свойстве эпокси фосфазенов на основе бисфенола F по отношению к базовой эпоксидной смоле. Модифицирующий эффект максимален при содержании фосфазеновой фракции в диапазоне 10–25%. Подобная зависимость наблюдалась ранее при исследовании свойств ФЭС на основе бисфенола А.

Таблица 2. Ударная вязкость по Изоду ФЭС-БФФ

Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	2,9	4,0	3,7	2,6	2,9	2,2
Содержание фосфазеновой фракции, мас. %	0	22	28	41	52	59

### 3. Синтез диановых фосфазеносодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА)

Задачи при синтезе диановых ФЭС заключались в масштабировании методики, её отработке и передаче опытных образцов заинтересованным промышленным партнёрам, в качестве которых выступали компании АО «Композит» и НИУ МИЭТ.

В результате работы удалось собрать установку со связанными в пространстве технологическими узлами (рисунок 11), что значительно упростило и ускорило процесс получения ФЭС-БФА на всех стадиях, и позволило производить до 1300 г ФЭС-БФА за 1 цикл. Полный цикл состоит из 6 этапов: 1) Синтез, 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 являющегося растворителем. Реакцию гидролиза предотвращали путём непрерывной отгонки образующейся воды в виде её равновесной смеси с эпихлоргидрином. В ходе реакции атомы хлора в молекуле ГХФ последовательно замещаются на молекулы БФА, образуя тетра- и пента-замещённые молекулы ГХФ, о чём свидетельствует ЯМР <sup>31</sup>P спектр (рисунок 12). Таким образом, в результате проведения одностадийного синтеза фосфазеносодержащей эпоксидной смолы в течение 2,5 ч полное замещение атомов хлора на эпоксидный фрагмент не происходит.

В рамках работы была проведена серия из 4 синтезов, результаты которой подтверждают воспроизводимость методики (таблица 3).

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

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

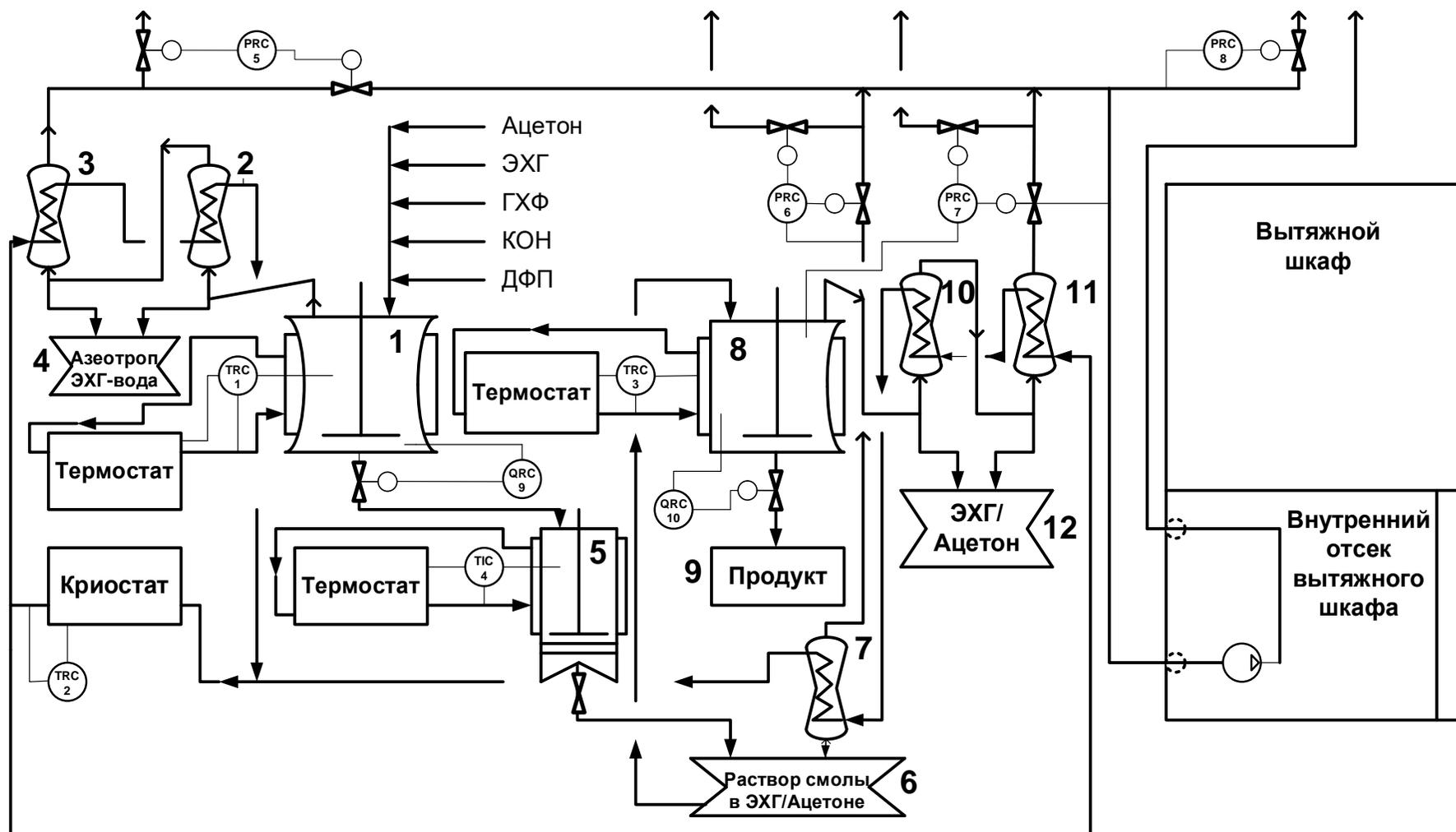


Рисунок 11 – Схема установки получения диановой фосфазенсодержащей эпоксидной смолы: 1 – реактор, 2 – конденсатор 1-ой ступени реакционного узла, 3 – конденсатор 2-ой ступени реакционного узла, 4 – приёмная ёмкость, 5 – нутч-фильтр, 6 – промежуточная приёмная ёмкость, 7 – обратный холодильник, 8 – отгонный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

Таблица 3 – Выходные характеристики серии опытов 1-4, подтверждающих воспроизводимость лабораторной технологии

Опыт №	T, °C	Время, мин	Выход, %	Выход, г	Эпоксидное число, %	Частота привода мешалки
1	80	150	89	1146	16,9	600
2			95	1231,6	18,1	
3			95	1227	17,8	900
4			94	1214	18,3	

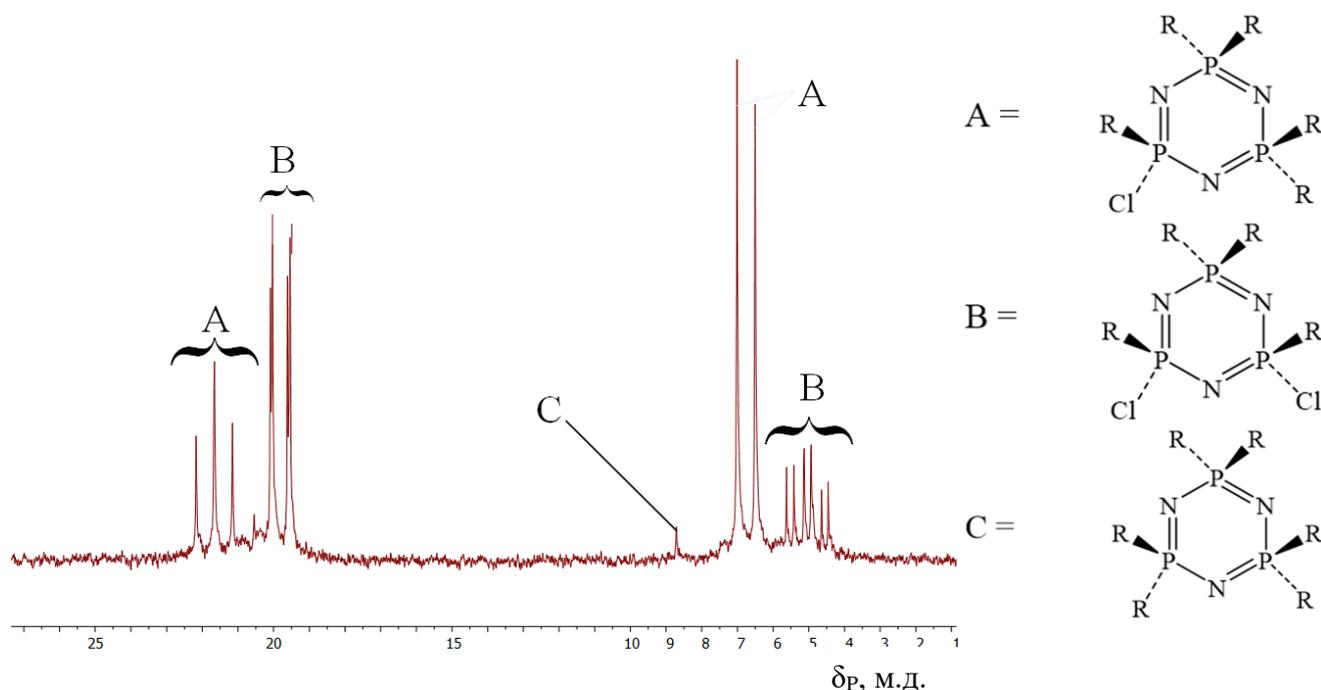


Рисунок 12 – ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектр ФЭС-1, опыт 4

## 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.

**Выводы:**

1. С использованием в качестве исходных реагентов гидроксиариллоксифеноксциклофосфазенов 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 °C, 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 с реактором объемом 10 л.

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

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:****Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:**

1. 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, 14, 4547. <https://doi.org/10.3390/polym14214547> (**Web of Science, Scopus**);

2. 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> (**CAS**);

3. 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> (**CAS**).

#### **Публикации в рецензируемых журналах:**

1. 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 (**ВАК**).

#### **Публикации в сборниках материалов и тезисов научных конференций:**

1. Малышев А.М., Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидиановых олигомеров с пониженной вязкостью // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 4 – 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 193-193;

2. Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю. Исследования влияния эпоксифосфазенового модификатора на свойства эпоксидного связующего // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 191-191;

3. Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Свойства фосфазенсодержащего эпоксидного связующего // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 158-158;

4. Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Малышев А.М., Сиротин И.С. Разработка методик синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, бисфенола А и анилина // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 146;
5. Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Фосфазенсодержащие эпоксидные связующие // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры-2024": сборник тезисов, место издания Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1-3 июля 2024 г. – Россия, г. Москва – С. 506-506;
6. Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Сиротин И.С. Синтез бензоксазинов с функциональными гидроксигруппами // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры-2024": сборник тезисов, место издания Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1-3 июля 2024 г. – Россия, г. Москва – С. 500-500;
7. Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Малышев А.М., Доренский Н.Ю., Сиротин И.С., Перспективы разработки композиций на основе фосфазенсодержащих эпоксидных смол // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). 16-18 апреля 2024 года, Россия, г. Нижний Новгород – С. 684-684;
8. Тарасов Илья Витальевич, Полуниин С.В., Соболева Л.А., Константинова А.Н., Жуков Р.О., Сиротин И.С. Одностадийный синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола f // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых учёных, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Сборник тезисов докладов. 29 марта – 2 апреля 2021 г. – Россия, г. Казань – С. 163-165;
9. Тарасов И.В., Ткаченко М.Н., Павлов Н.В., Жуков Р.О., Константинова А.О. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020». 10-27 ноября 2020 г. – Россия, г. Москва – Секция 40. Химия – Подсекция 13. Химическая технология и новые материалы – С. 196
10. Тарасов И.В., Пичугин А.Ю., Сарычев И.А. Синтез эпоксирезорциновых фосфазенсодержащих олигомеров // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019». 8-12 апреля 2019 г. – Россия, г. Москва – С. 1006-1006.