

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

На правах рукописи



Фам Ван Тхуан

**Полимеры на основе арилоксициклотрифосфазенов со
смешанными функциональными группами**

2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Биличенко Юлия Викторовна
доцент кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич
заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

кандидат химических наук, Панкратов Денис Олегович
старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лаборатория высокомолекулярных соединений

Ведущая организация
Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

Защита состоится **«16» мая 2024 г.** в 16 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2024 г.

ВРИО ученого секретаря диссертационного совета РХТУ.2.6.05 доктор химических наук



Межуев Ярослав Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной техники требует создания более совершенных полимеров и материалов на их основе, обладающих повышенными механическими, физико-химическими, диэлектрическими, оптическими и другими свойствами. Среди таких полимеров большое значение имеют эпоксидные олигомеры, которые широко применяют в качестве связующих для получения конструкционных материалов различного назначения, лакокрасочных покрытий, заливочных компаундов, диэлектриков и для других целей. Однако, основными недостатками эпоксидных смол является невысокая термостабильность изделий на их основе и горючесть. В настоящее время для устранения этих недостатков используют два основных подхода: введение различных модификаторов (наполнителей антипиренов) и синтез более термостойких и негорючих эпоксидных связующих.

Степень разработанности темы. В последнее время на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны простые и эффективные методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) отличающихся повышенными термостойкостью и ограниченной горючестью. Однако, для регулирования этих и других свойств, в частности, достижения полной негорючести олигомеров необходимо было усовершенствовать существующие методы синтеза как олигомеров, так и новых полимеров на их основе.

Цель работы. Общей целью настоящей диссертации явилось усовершенствование методов синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах комбинации различных функциональных групп – аллильных, метилкарбоксилатных, карбоксильных, эпоксидных, а также установление оптимальных путей получения на их основе огнестойких или полностью негорючих полимерных композиций с повышенной термостойкостью.

Задачи работы. Достижение этой цели потребовало решения следующих задач:

Установление возможности использования ранее разработанного однореакторного метода синтеза олигофосфазенэпоксидов для получения олигомеров со смешанными функциональными группами.

Выявление влияния различных факторов на выход и состав образующихся смешанных гидроксарилоксициклотрифосфазенов.

Нахождение оптимальных условий эпоксидирования промежуточных фосфазенсодержащих полифенолов.

Установление состава фосфазенэпоксидов и условий их отверждения методами ДСК и термогравиметрии.

Научная новизна.

1. Синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные смешанные арилоксициклотрифосфазены, содержащие в арилоксирадикалах присоединенных к фосфазеновым циклам, аллильные, эпоксидные, 4-метилкарбоксилатные и карбоксильные группы. Установлено, что гидролиз 4-метилкарбоксилатных и окисление аллильных групп в указанных соединениях протекают без разрушения фосфазенового цикла.

2. Разработан метод синтеза олигомеров с эвгенольными и эпоксидиановыми заместителями, содержащих индивидуальные соединения с одной, двумя и тремя эпоксидными группами.

3. Показана эффективность карбоксилсодержащих арилоксифосфазенов в качестве отвердителей как обычных эпоксидных олигомеров (ЭД-20), так и фосфазеновых, причем в последнем случае образуются полностью негорючие композиции, содержащие не менее 8 % фосфора.

Теоретическая и практическая значимость.

Обнаружен представляющий теоретический интерес необычный факт инверсии теплового эффекта отверждения фосфазенсодержащих эпоксидов карбоксифеноксидциклотрифосфазенами.

Синтезированные фосфазенсодержащие олигомеры обладают пониженной горючестью или являются полностью негорючими и могут быть использованы для получения композиционных материалов различного назначения.

Методология и методы исследования. В настоящей работе синтезируемые фосфазеновые олигомеры были идентифицированы с помощью ^{31}P и ^1H -ЯМР спектроскопии, а их состав подтвержден MALDI-TOF и химическими методами.

Физико-механические свойства олигомеров и отвержденных композиционных материалов были изучены с помощью современных измерительных приборов, в соответствии ГОСТ 25271-93, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 31574-2012 и ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов.
2. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана.
3. Свойства синтезированных олигоэпоксифосфазенов.
4. Оптимизация технологии синтеза эпоксифосфазенов со смешанными функциональными группами.

Достоверность и апробация полученных результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022» (Москва, Россия, 2022 г); II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, Россия, 2022 г); XXVI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, Россия, 2023 г); XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, Москва, Россия, 2023 г); XVIII и XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения» (Нальчик, Россия, 2022 г и 2023 г).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья в рецензируемом журнале из перечня ВАК РФ. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 119 страниц, включая 26 рисунков, 12 таблиц, 60 схем и библиографию из 128 наименований.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

Первая глава включает анализ публикаций по теме диссертации и содержит три раздела: в первом отражены общие представления о циклических фосфазенах, во втором основные методы синтеза и способы получения функциональных арилоксициклофосфазенов, в третьем описаны особенности их применения.

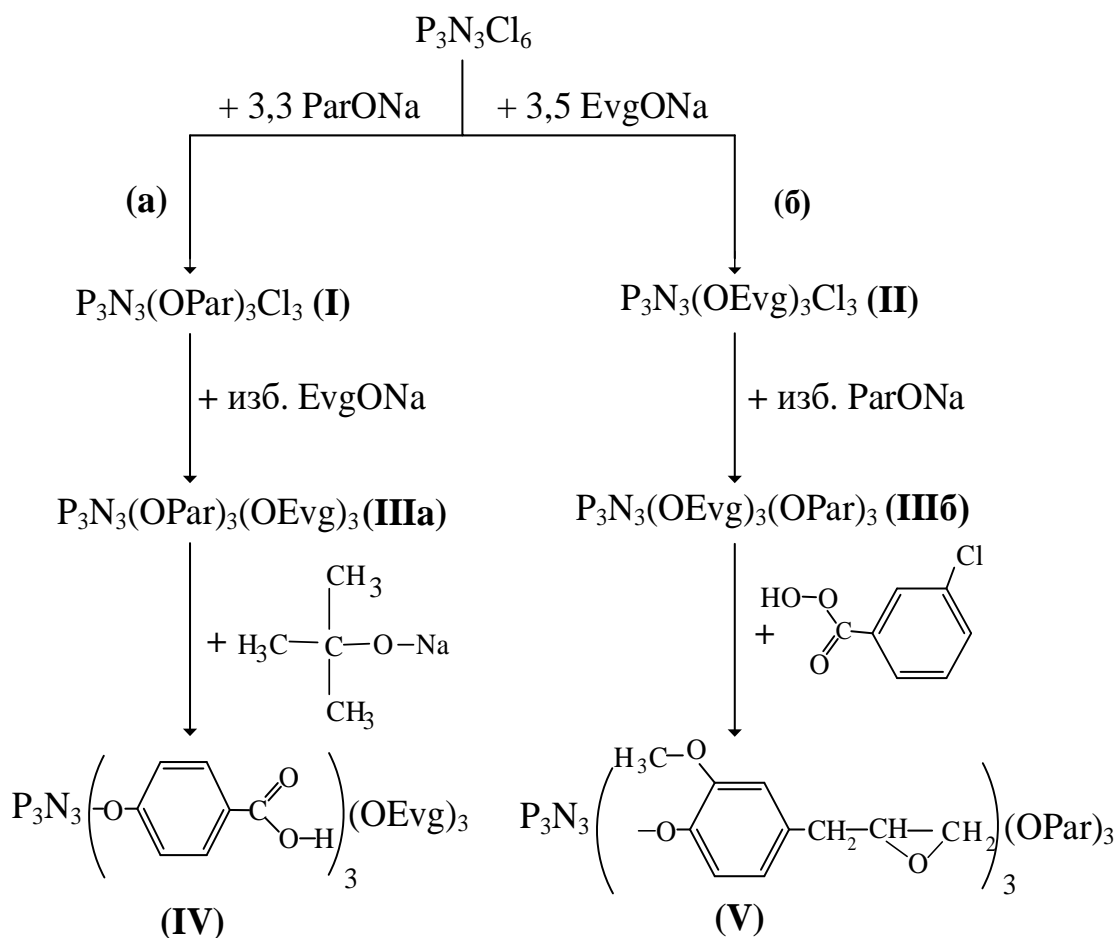
Во второй главе представлены и обсуждены оригинальные результаты по теме диссертации.

В третьей главе приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны методики синтеза и выделения промежуточных и конечных продуктов, а также использованные в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов

Для синтеза олигоарилоксициклотрифосфазенов содержащих различные функциональные группы применяли феноляты 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол) и 4-метилкарбоксифенола (парабен). Использовали два варианта с различной последовательностью введения указанных фенолов в реакцию с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) (рисунок 1).



где:

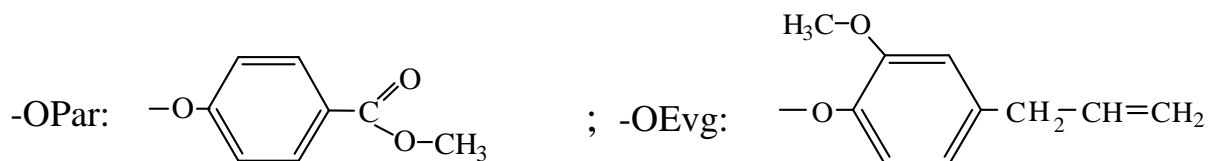


Рисунок 1 – Схема синтеза смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов

Условия реакций, выход и параметры спектров ЯМР ^{31}P синтезированных соединений I-V представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия синтеза, выход продуктов и данные их ЯМР ^{31}P спектров

Обозначения	Условия синтеза			Выход, %	ЯМР ^{31}P δ_{P} , м.д.
	растворитель	Т, °С	время, ч		
I	ацетон	64	2	86	17-18 (основной синглетный сигнал)
II	диоксан	102	5	82	тоже
IIIa	диоксан	102	8	70	10,4
IIIб	ацетон	64	8	75	10,4
IV	тетрагидрофуран	25	3	58	9,0
V	CH_2Cl_2	25	40	72	9,8

Промежуточные арилоксихлорциклотрифосфазены I и II представляют собой смеси ди-, три- и тетразамещенных фосфазеновых циклов, в которых по данным спектров ЯМР ^{31}P преобладают тризамещенные соединения, характеризующиеся синглетным сигналом в области 17-18 м.д. Последующее замещение остаточных атомов хлора в соединениях I и II на другие фенолы (эвгенол (EvgOH) в случае IIIa и парабен (ParOH) при синтезе IIIб) протекает в мягких условиях с образованием полностью замещенных циклических структур с $\delta_{\text{P}}=10,4$ м.д. Однако лазерные масс-спектры (рисунок 2) соединений IIIa и IIIб существенно различаются.

В случае реакции промежуточного соединения I с NaOEvg образующийся продукт IIIa содержит пять пиков отвечающих трем соединениям общей формулы $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_n(\text{OEvg})_{6-n}$ с $n = 4$ (7%), $n = 3$ (51%) и $n = 2$ (42%). В то же время масс-спектр продукта взаимодействия II с ParONa (соединение IIIб) содержит уже 4 пика, соответствующих двум соединениям в обычной и катионизированной натрием указанной выше формуле с $n = 3$ (43%) и $n = 2$ (57%). Как видно изменение порядка ввода фенолятов незначительно влияет на состав образующихся смешанных арилоксициклотрифосфазенов IIIa и IIIб.

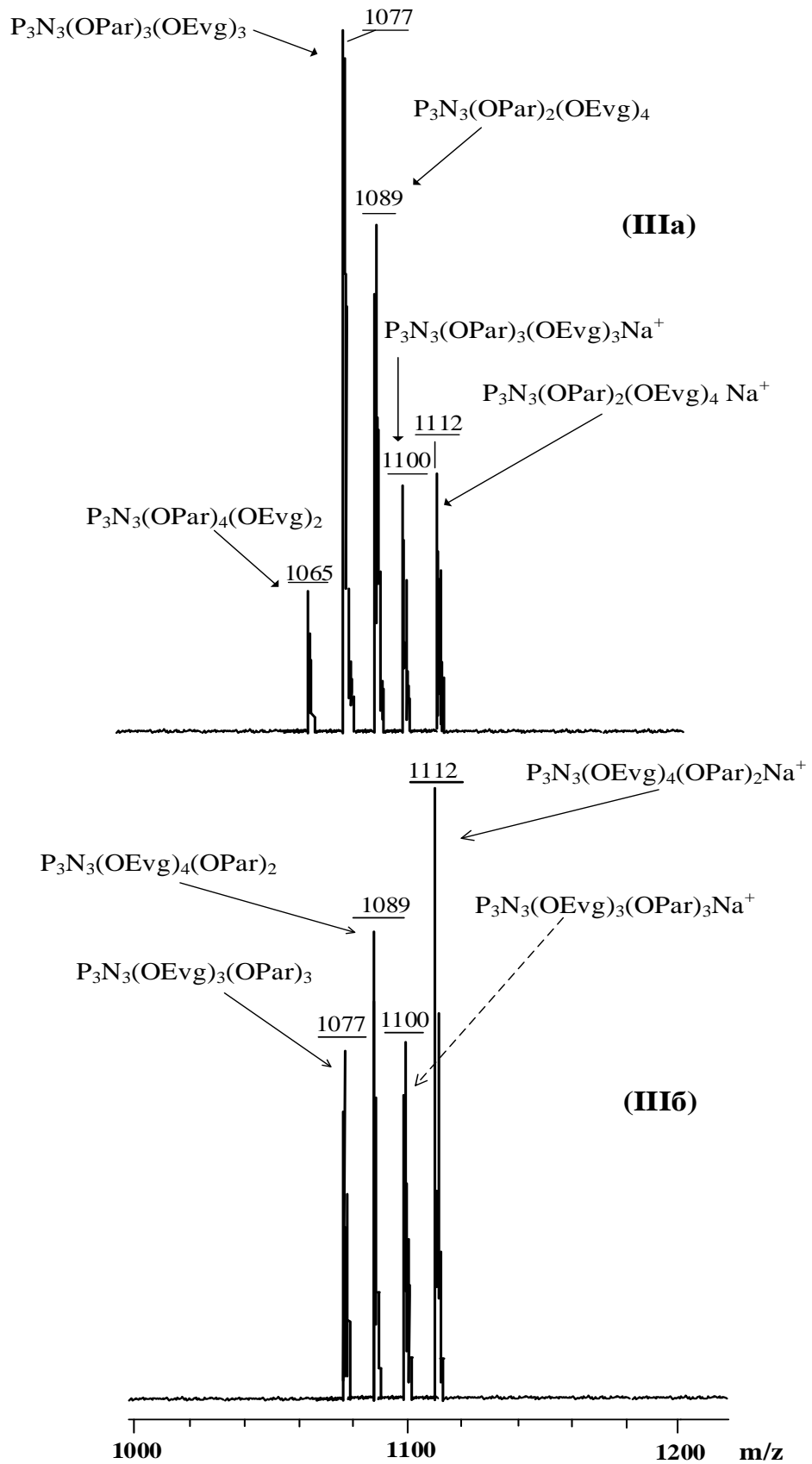
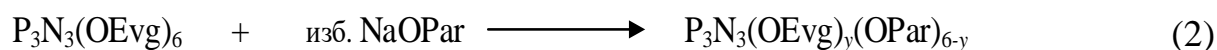
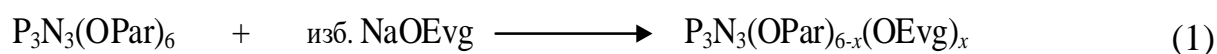


Рисунок 2 – MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIa и IIIб

Химические превращения функциональных групп в IIIa проводили обработкой его трет-бутилатом натрия (синтез соединения IV) или эпексидированием аллильных групп в IIIб м-хлорнадбензойной кислотой (получение V). Превращение сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагменте ParO- продукта IIIб приводит к образованию двух соединений общей формулы $P_3N_3(OC_6H_4COOH)_n(OEvg)_{6-n}$ с $n = 3$ (~25 %) и $n = 2$ (~75 %).

Необычным в этой цепочке превращений является увеличение количества эвгенол-содержащих радикалов в соединении IIIa до 76 % за счет понижения содержания сложно-эфирных фрагментов с расчетных 43 до 24 масс.%, видимо, вследствие частичной переэтерификации карбоксилсодержащих радикалов эвгенольными.

С целью установления возможности переэтерификации связанных с атомом фосфора арилокси-групп на остатки другого фенола были осуществлены модельные реакции (1) и (2)



Методом MALDI-TOF масс-спектрометрии продуктов реакции (1) обнаружено до 17% гексаэвгенольного производного, свидетельствующее о существенной замене парабензовых радикалов на эвгенольные.

Иная картина наблюдается при осуществлении реакции (2): масс-спектр продукта этой реакции содержит пики, соответствующие соединениям с 4-мя эвгенольными группами (>90%) и лишь около 7% пиков соединения с равными соотношениями указанных арилокси-радикалов. Факт большей активности фенолята эвгенола был учтен при выборе направления синтеза приведенных на схеме (рисунок 1) промежуточных соединений типа III, и их производных.

2. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана

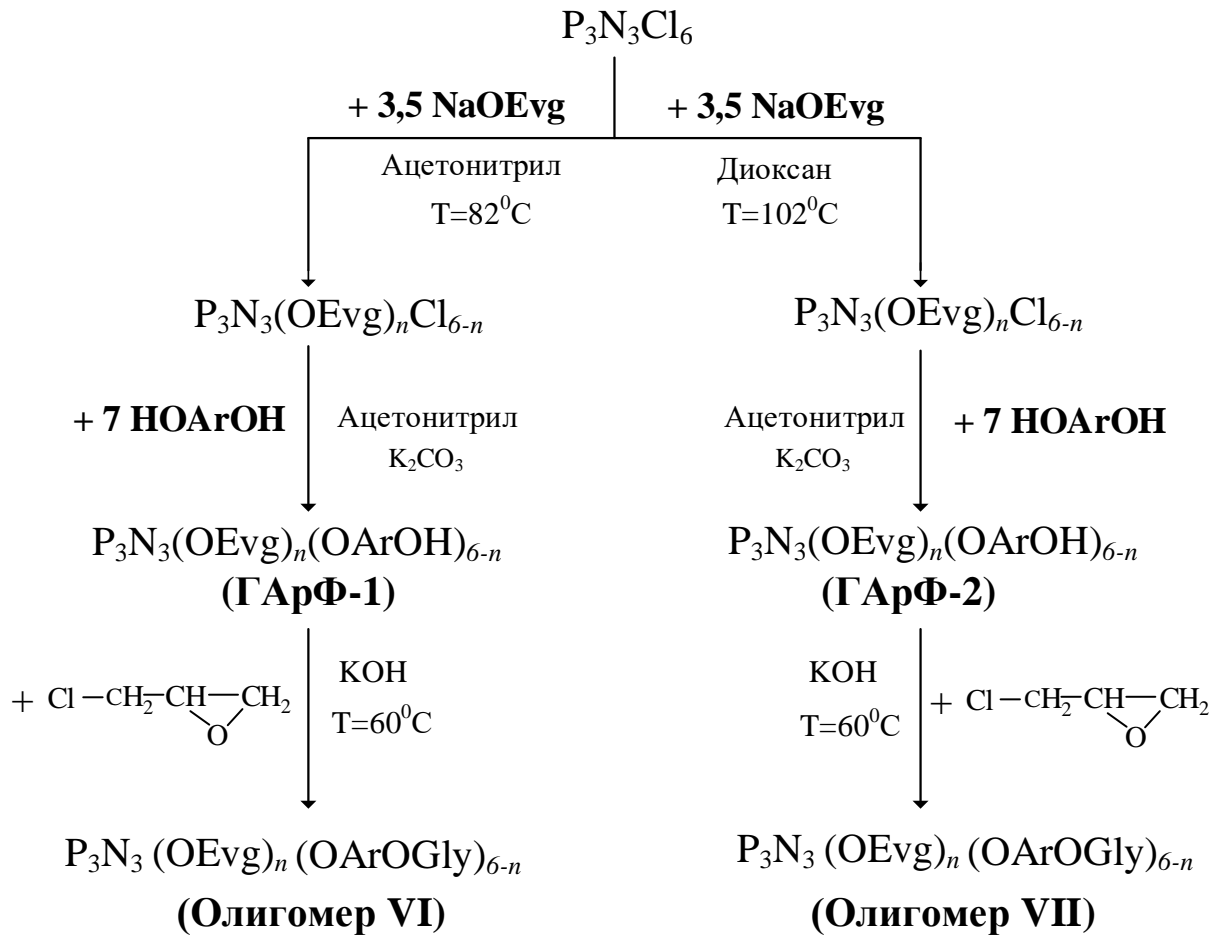
Указанные олигомеры были синтезированы на основе эвгенольного производного II, в котором для замещения атомов хлора вместо парабена был использован дифенилолпропан, избыток которого обусловлен необходимостью полного замещения хлора в II (рисунок 3).

Синтез исходного II осуществляли в среде ацетонитрила (методика 1) или в среде диоксана (методика 2), а последующий синтез образующихся гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАРФ-1 и ГАРФ-2) и их эпоксидирование проводили в эпихлоргидрине. Основные характеристики олигомеров VI и VII близки (таблица 2), но содержание в них индивидуальных соединений по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии различается (таблица 3).

Таблица 2 – Некоторые характеристики олигомеров VI и VII

Олигомер	Выход, %	η^{50} , Па·с	Эпоксидное число		Содержание фосфора, %
			общее	фосфазеновой фракции	
VI	76	30,0	16,1	7,0	3,09
VII	62	34,5	16,7	6,9	3,12

Олигомер VI включает семь индивидуальных соединений, а VII – всего три, однако оба они содержат в основном моно-, ди- и триэпоксиды (в сумме 87% (VI) и ~100% (VII)). Несмотря на это различие основные свойства этих олигоэпоксидов близки (таблица 2), что делает возможным их использование в качестве связующих для полимерных композиционных материалов. Преимуществом VI является его более высокий выход, а в случае VII можно ожидать образования при отверждении более плотной однородной сетки.



где

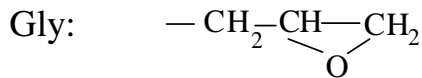
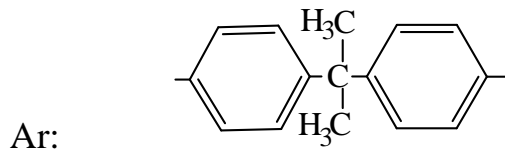


Рисунок 3 – Схема синтеза эпоксифосфазенов на основе дифенилолпропана

Таблица 3 – Состав фосфазеновых фракций олигомеров VI и VII по данным MALDI-TOF

Формула соединения	m/z*	Относительное содержание соединения, масс. %	Эпоксидное число
Олигомер VI			
$P_3N_3(OEv_g)_6$	1115/1113	2	-
$P_3N_3(OEv_g)_5(OArOGly)$	1234/1233	16	3,5
$P_3N_3(OEv_g)_4(OArOGly)_2$	1354/1353	43	6,3
$P_3N_3(OEv_g)_3(OArOGly)_3$	1474/1473	28	8,8
$P_3N_3(OEv_g)_2(OArOGly)_4$	1581/1593	3	10,8
$P_3N_3(OEv_g)(OArOGly)_5$	1701/1713	6	12,6
$P_3N_3(OArOGly)_6$	1820/1833	2	14,1
Олигомер VII			
$P_3N_3(OEv_g)_5(OArOGly)$	1234/1233	4	3,5
$P_3N_3(OEv_g)_4(OArOGly)_2$	1354/1353	70	6,3
$P_3N_3(OEv_g)_3(OArOGly)_3$	1475/1473	26	8,8

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

3. Свойства синтезированных олигоэпоксифосфазенов

Полученные в настоящей работе фосфазенсодержащие олигомеры V-VII отверждаются обычными для эпоксидных смол отвердителями с образованием огнестойких, самозатухающих композиций. С целью получения полностью негорючих материалов нами был использован для отверждения карбоксилсодержащий олигомер IV (рисунок 1).

Отверждение композиций ЭД-20 + IV и V + IV проводили при 200 °С в течение 4-6 часов (рисунок 4); процесс протекает за счет взаимодействия карбоксильных групп отвердителя IV с эпоксидными группами эпоксиолигомеров. Нарастание количества гель-фракции происходит быстрее

в системе V + IV невелики в системе ЭД-20 + IV, что обусловлено, вероятно, более сильным межмолекулярным взаимодействием одинаковых по природе фосфазеновых компонентов.

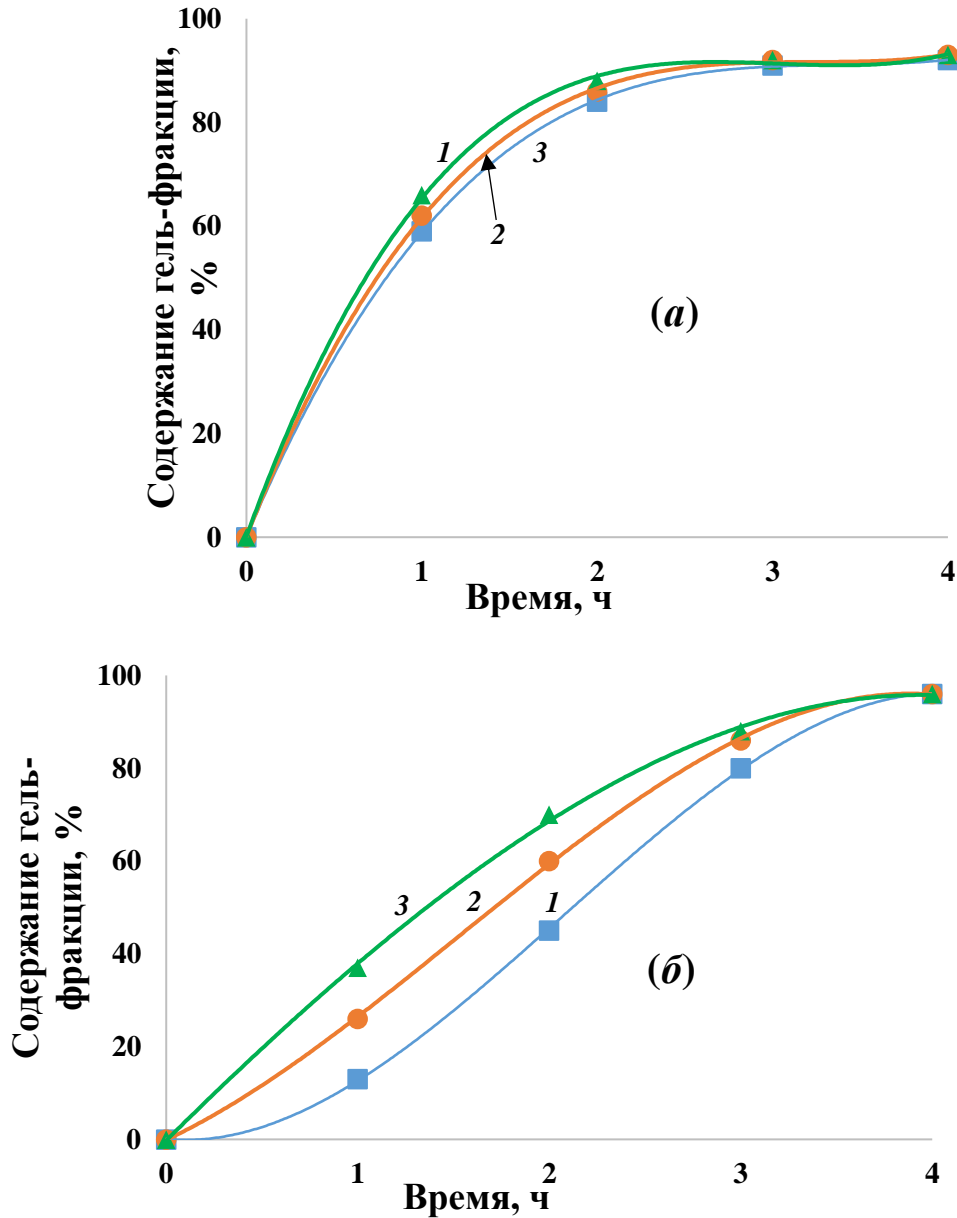


Рисунок 4 – Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения смесей V + IV (а) и ЭД-20 + IV (б) при 200 °С. Массовая доля IV в смеси с эпоксидами: а: 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25 %; б: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 35 %

Указанный факт подтверждает и независимость степени отверждения системы V + IV с отличающимися количествами указанных компонентов в исходной смеси в пределах их относительного содержания 25-75 мас. %.

Несмотря на близкие технологические характеристики фосфазенсодержащих олигомеров VI и VII (таблица 2) отверждение фосфазеновых или органических эпоксидов протекает по-разному (рисунок 5 и 6). Введение в смолу ЭД-20 по 10 масс. % олигомеров VI или VII приводит к повышению температур начала отверждения (рисунок 5), причем более ярко выраженного в случае VII по сравнению с VI.

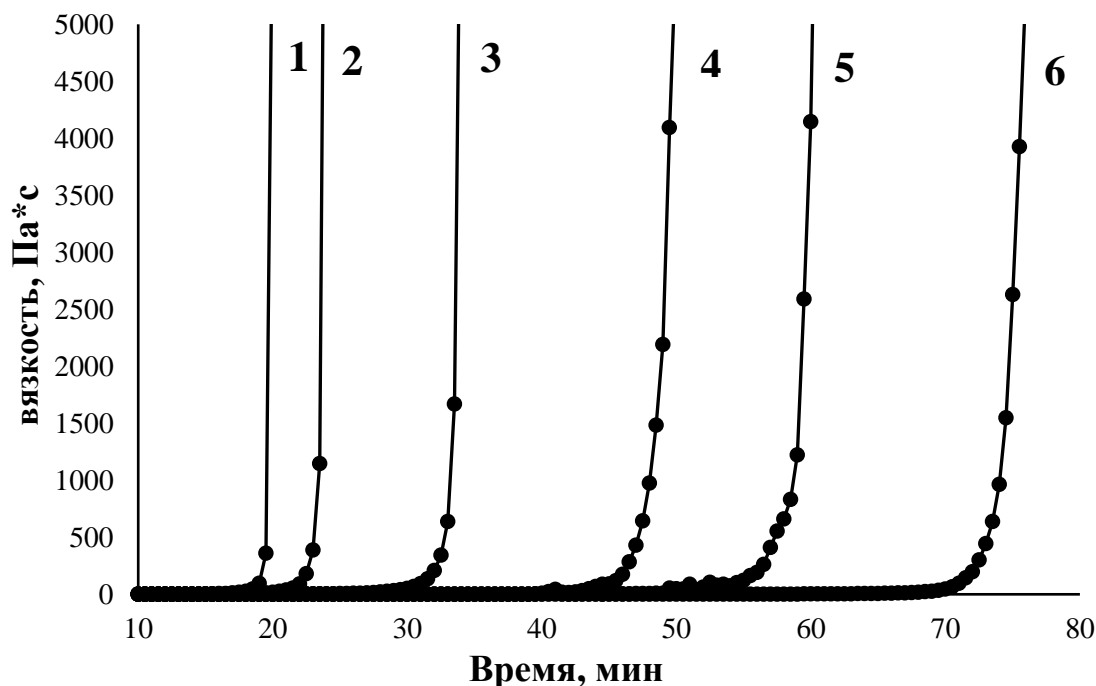


Рисунок 5 – Изменение вязкости в процессе отверждения систем ЭД-20 + VI (1–3) и ЭД-20 + VII (4–6) в присутствии расчетного количества 4,4'-диаминодифенилсульфона при температуре 210°C (1, 4), 200°C (2, 5) и 190°C (3, 6). Содержание ЭД-20 в смеси 90 масс. %; скорость сдвига 0,1 с⁻¹

В то же время количество модифицирующих эпоксифосфазенов также влияет на продолжительность процесса отверждения (рисунок 6). Эти факты, вероятно, обусловлены, с одной стороны, меньшей активностью эпоксидных групп в фосфазеновых олигомерах, а, с другой стороны, полидисперсностью их вязкости. Хотя ее брутто-значения близки (таблица 2), в VI присутствует набор молекул с числом эпоксидных групп от 1 до 6, что ускоряет время начала отверждения за счет более высокой подвижности низкомолекулярной составляющей олигофосфазена VI.

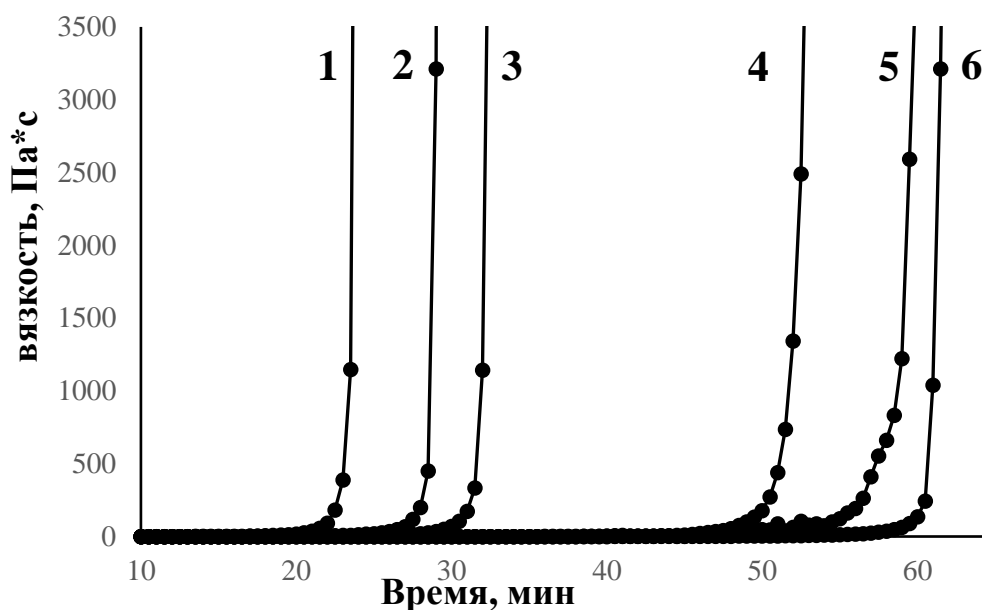


Рисунок 6 – Изменение вязкости в процессе отверждения систем ЭД-20 + VI (1-3) и ЭД-20 + VII (4-6). Содержание в смеси ЭД-20: 95 (1, 4), 90 (2, 5) и 85 масс. % (3, 6); расчетное количество 4,4'-диаминодифенилсульфона, температура 200°C, скорость сдвига 0,1 с⁻¹

Отверждение контролировали также методом ТГА и ДСК, результаты которых представлены в таблицах 4 и 5. Отверждение системы ЭД-20 + IV сопровождается экзотермическими эффектами со значением ΔH не более 50 Дж/г. В соответствии с данными ДСК температурный интервал отверждения этой системы находится в пределах от 125-140 °С до 210-220 °С.

Таблица 4 – Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + IV

Содержание IV в смеси, мас.%	Температуры, °С			ΔH , Дж/г
	начало пика	максимальное значение	окончание пика	
15	пик отсутствуют			-
20	-	190*	-	-
25	140	190	225	28
30	125	190	220	40
35	125	180	210	52
50	125	180	210	50

* Перегиб на кривой ДСК.

При этом потеря массы в этом указанном интервале незначительна, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности, об отсутствии декарбонизации.

В противоположность системе ЭД-20 + IV смесь двух фосфазеновых компонентов V + IV отверждается эндотермически с незначительным тепловым эффектом – $\Delta H \sim 6$ Дж/г (таблица 5).

Причина столь необычного факта пока не ясна и требует специального исследования.

Тем не менее этот факт позволил подобрать систему исходных компонентов с их соотношением, обеспечивающим тепловой эффект близкий к нулю (таблица 6). При отверждении приведенных в таблице 6 составов образующиеся матрицы с содержанием фосфора от 4,4 до 6,6 % и являются практически негорючими – класс огнестойкости V-0 по стандарту UL-94.

Таблица 5 – Параметры кривых ТГА и ДСК систем V + IV

IV, мас. %	Потеря массы, %		Температуры, °С			– ΔH , Дж/г
	при 200°С	при 250°С	начала пика	максимального значения	окончания пика	
0*	8	16**	–	–	–	–
25	–	–	–	–	–	6,5
50	6	12	140	150	230	6,7
75	5	10	150	160	245	6,8
100	5	8	-	-	-	-

* Чистый эпоксид V (контрольный образец).

** Потеря массы при 540 °С составляет 71 %.

В совокупности оба эти факта указывают на важное практическое значение синтезированных в настоящей работе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

Таблица 6 – Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20+IV+ V

Содержание, мас. %			Температуры, °С			ΔH , Дж/г	Содержание Р, % *
ЭД-20	IV	V	начала пика	максимального значения	окончания пика		
25	50	25	135	175	210	7,2	6,6
37,5	25	37,5	140	165	185	0,8	5,5
50	25	25	125	170	200	-0,9	4,4

* Вычислено из расчета указанного содержания исходных компонентов.

Композиции на основе V + IV представляют интерес для получения полимерных материалов различного назначения – связующих, лакокрасочных покрытий, диэлектрических материалов и заливочных компаундов.

4. Оптимизация технологии синтеза эпоксиэффазенов со смешанными функциональными группами

В случае укрупненного производства указанных олигомеров со смешанными функциональными группами (рисунок 1) для синтеза исходных фенолятов эвгенола и дифенилолпропана использование металлического натрия нецелесообразно из-за технологических трудностей.

Для их получения естественной представлялась замена натрия на его гидроксид:



Однако, в этом случае в реакционной смеси появлялась вода, наличие которой приводило бы к нежелательному гидролизу связей P-Cl, как в ГХФ, так и в промежуточном продукте $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEv}_g)_3\text{Cl}_3$. Поэтому в процесс были введены дополнительные стадии 2 и 6 (рисунок 7) удаления воды азеотропной отгонкой с толуолом и последующим их взаимодействием с дифенолом в ацетонитриле.

Как показано ранее именно в этом растворителе достигается полное замещение атомов хлора в ГХФ. Все остальные стадии процесса проводили, как и в случае использования натрия, при этом лишь незначительно понижался

выход олигоэпоксифосфазена, а его состав и строение составляющих компонентов по данным ЯМР ^{31}P и МАЛДИ были аналогичны приведенным выше.

С использованием имеющейся на кафедре химической технологии пластических масс опытной лабораторной установки фосфазенэпоксидный олигомер, по приведенным на схеме двум вариантам может быть синтезирован в количестве до 2 кг в неделю. Это позволяет проводить его укрупненные испытания для различных целей, в частности, для получения огнестойких композиционных материалов различного назначения.

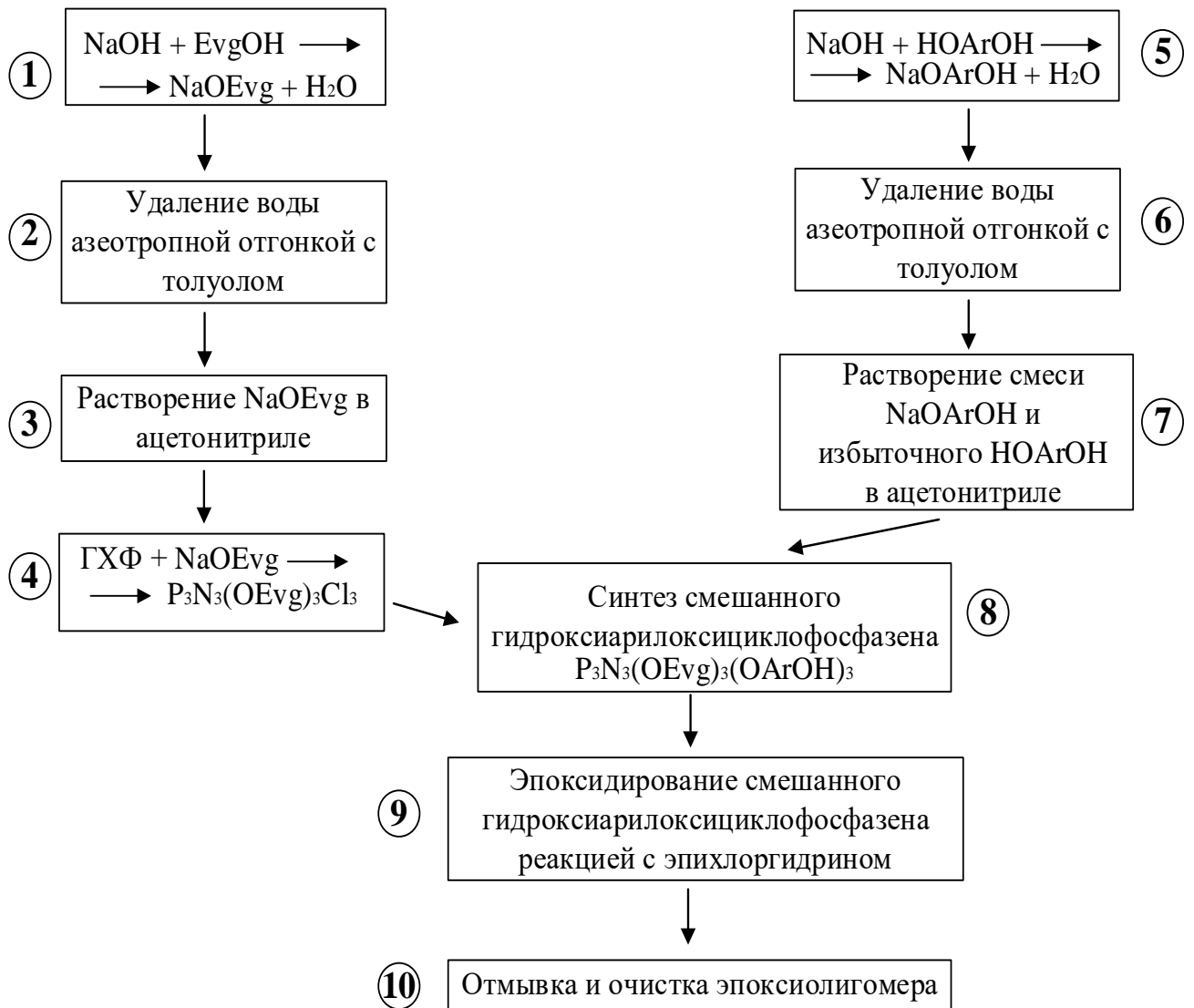


Рисунок 7 – Блок-схема процесса получения фосфазенового эпоксидного олигомера со смешанными функциональными группами

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе усовершенствованы методы синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах комбинации различных функциональных групп – аллильных, метилкарбоксилатных, карбоксильных, эпоксидных, а также установлены оптимальные пути получения на их основе огнестойких или полностью негорючих полимеров с повышенной термостойкостью. В дальнейшем представляется перспективным разработать составы негорючих ПКМ на основе полученных арилоксифосфазенов для применения их в промышленности.

Выводы:

1. Разработан технологичный метод синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, включающий первоначальное взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с Na-фенолятом эвгенола, последующую реакцию промежуточного арилоксихлорциклотрифосфазена с избытком монофенолята дифенилолпропана и завершающее эпоксидирование реакционной смеси эпихлоргидрином в присутствии твердого КОН.

2. Синтезированы и охарактеризованы смешанные арилоксициклотрифосфазены с различным соотношением эвгенольных, метилкарбоксифенольных, карбоксифенольных и эпоксидных групп.

3. Методами ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF масс-спектрометрии выявлено наличие в составе синтезированных олигомеров индивидуальных соединений с двумя, тремя и четырьмя эпоксидными группами с преобладанием дифункционального гомолога.

4. Установлена повышенная реакционная способность Na-фенолятов эвгенола по сравнению с 4-метилкарбоксилатфенолятом в реакции замещения атомов хлора в ГХФ.

5. Обнаружено, что в процессе замещения оставшихся атомов хлора в хлоркарбоксилатциклотрифосфазенах на эвгенольные радикалы протекает

частичная и даже полная замена эфирсодержащих арилокси-групп на эвгенольные.

6. Синтезированные циклотрифосфазены с карбоксильными группами оказались эффективными отвердителями как обычных эпоксидных олигомеров, так и фосфазенсодержащих, причем в последнем случае отверждение происходит с отрицательным тепловым эффектом.

7. Отвержденные карбоксифеноксциклотрифосфазенами композиции на основе обычных органических смол являются самозатухающими (класс горючести V-1 по стандарту UL-94), а на основе фосфазенсодержащих олигомеров полностью негорючими (класс V-0 по UL-94).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Bilichenko Yu.V. Novel Epoxy-Aryloxy Cyclotriphosphazenes with Reduced Functionality/ Yu. V. Bilichenko, **Pham Van Thuan**, D.V. Onuchin, R. S. Borisov, I. B. Sokolskaya and V.V. Kireev // Polym. Sci. Ser. B. – 2023. – V. 65 – N. 6 – P. 746-754. DOI: 10.1134/S1560090424600141 (Scopus, WoS).
2. Bilichenko Yu.V. Functionalized Oligoaryloxycyclotriphosphazenes and Noncombustible Binders Based on Them / Yu. V. Bilichenko, **Pham Van Thuan**, R. S. Borisov, A. A. Kolenchenko and V.V. Kireev // Polym. Sci. Ser. C. – 2023. – V. 65 – N. 2 – P. 146-151. DOI: 10.1134/S1811238223700364 (Scopus, WoS).
3. Bilichenko Yu.V. Synthesis of Mixed Functional Oligoaryloxycyclotriphosphazenes / Yu. V. Bilichenko, **Pham Van Thuan**, R. S. Borisov and V.V. Kireev // Polym. Sci. Ser. B. – 2022. – V. 64. – N. 6 – P. 855-862. DOI: 10.1134/S1560090422700610 (Scopus, WoS).
4. Биличенко Ю.В. Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов / Ю.В. Биличенко, **Фам Ван Тхуан**, Ву Суан Шон, И.С. Сиротин, В.В. Киреев, В.П. Чуев, Б.В. Клюкин, В.Ф. Посохова // Пластические массы. – 2022. – Т. 2. – № 3-4. – С. 30-33. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33 (ВАК).

5. **Фам Ван Тхуан.** Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олигомерных карбокси-арилоксициклофосфазенов / **Фам Ван Тхуан**, Пашева Е.Ю., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. // Материалы XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». Тезисы докладов – Волгоград, 2023. С. 185-188.
6. **Фам Ван Тхуан.** Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерными карбокси-арилоксициклотрифосфазенами / **Фам Ван Тхуан**, Биличенко Ю.В., Пашева Е.Ю., Киреев В.В. // Материалы XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения». Тезисы докладов – Нальчик, 2023. С.419.
7. **Фам Ван Тхуан.** Синтез карбоксилсодержащих смешанных олигомерных арилоксициклофосфазенов / **Фам Ван Тхуан**, Биличенко Ю.В., Киреев В.В. // Материалы XVIII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения». Тезисы докладов – Нальчик, 2022. С.354.
8. **Фам Ван Тхуан.** Синтез олигомерных эпоксиарилоксициклофосфазенов / **Фам Ван Тхуан**, Биличенко Ю.В. // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXVI, № 6 (255). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С.85-89. (XVIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022»).
9. **Фам Ван Тхуан.** Композиционные материалы на основе олигомерных карбокси- и эпокси-арилоксициклофосфазенов / **Фам Ван Тхуан**, Пашева Е.Ю., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов – Нижний Новгород, 2023. С236.
10. **Фам Ван Тхуан.** Синтез олигомерных эпоксиарилоксициклофосфазенов / **Фам Ван Тхуан**, Губанов Д.Н., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. // II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров». Тезисы докладов – Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. С.30.