

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

На правах рукописи



Биличенко Юлия Викторовна

**Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и
полимеров на их основе**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

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

Официальные оппоненты: академик РАН, доктор химических наук, профессор
Берлин Александр Александрович, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

профессор, доктор технических наук
Стоянов Олег Владиславович, директор института полимеров, заведующий кафедрой «Технологии пластических масс» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

доктор химических наук
Хотина Ирина Анатольевна, ведущий научный сотрудник Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Ведущая организация: Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Защита состоится 10 апреля 2025 года в 15.00 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 (ауд. 443).

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

Автореферат разослан «___» февраля 2025г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
доктор химических наук, доцент



Межуев Ярослав Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Фосфазены, в частности хлорциклофосфазены, известны почти 200 лет и интерес к этим соединениям волнообразно проявлял весь этот период. Так в середине XIX века в связи с установлением природы ароматичности бензола и других органических соединений остро обсуждался вопрос о природе делокализации π -электронов в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ), которая подтверждалась наличием плоского кольца и одинаковыми размерами связей $P=N$, но не соответствовала присущему органическим ароматическим соединениям комплексу химических свойств, например, способность к термической полимеризации ГХФ и его высших циклических аналогов с образованием линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена (ПДХФ). Именно к этому полимеру было приковано внимание исследователей в начале 30-х годов прошлого века в связи с его негорючестью и высокой термостойкостью. Однако ПДХФ оказался нестабильным и легко гидролизовался на воздухе. Тем не менее органические производные ГХФ и ПДХФ оказались устойчивыми соединениями с широко варьируемым комплексом свойств, в частности, поли-бис-трифторэтоксифосфазен, кроме его тромборезистентности, обладал широким интервалом мезоморфного состояния около 200 °С. Практический интерес к фосфазенам резко возрос в связи с установлением способности линейных олигоалкоксифосфазенах к комплексообразованию с тяжелыми металлами. Начавшееся в нашей стране первое в мире производство линейных хлорфосфазенов и их алкокси-производных выявило необходимость практического использования для указанных целей оказавшегося невостребованным ГХФ. Особенно перспективным в этом направлении оказались органопроизводные ГХФ с различными функциональными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах. Различная природа этих радикалов и находящихся в них функциональных групп открывали широкие возможности использования функциональных олигоорганфосфазенов для модификации и синтеза полимеров реакциями поликонденсации.

Степень разработанности темы. К моменту начала настоящей работы были получены многочисленные олигоорганфосфазены и установлена перспективность их

использования в качестве связующих и модификаторов полимерных композиционных материалов. Однако не были достаточно разработаны методы направленного синтеза олигофосфазенов с функциональными группами, необходимыми для их химического связывания с компонентами полимерных композиций.

Цель работы: установление основных закономерностей синтеза органохлорфосфазенов, содержащих в соединенных с атомами фосфора ароматических радикалах различные по природе и числу функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные, аллильные, метакриловые, эпоксидные), особенностей строения этих соединений и их физических и химических свойств, а также выявление путей синтеза на основе указанных соединений олигомеров и полимеров для использования в качестве модификаторов или связующих при получении негорючих и термостойких полимерных композиционных материалов.

Задачи работы. При взаимодействии хлорциклофосфазенов с функциональными фенолами необходимо было решить следующие **задачи**:

- вследствие высокой функциональности исходных хлорциклофосфазенов исключить возможность гелеобразования при их взаимодействии с двухатомными фенолами;

- достичь максимальной или полной степени замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах;

- исключить протекания побочных реакций фосфазеновых циклов в условиях как первичного замещения, так и последующих превращений функциональных групп;

- разработать эффективные и направленные методы синтеза функционализированных олигофосфазенов, адаптируемые для производства в укрупненных масштабах.

Научная новизна:

1. Реакциями хлорциклофосфазенов с фенолами и дифенолами и их смесями синтезированы ряды частично или полностью замещенных арилоксифосфазеновых олигомеров (АФО) с одинаковыми или различными функциональными группами в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах.

2. Установлены оптимальные условия синтеза АФО – соотношение исходных реагентов, среда, температура, продолжительность, наличие катализаторов и

вспомогательных веществ. Показано отсутствие побочных превращений, затрагивающих как фосфазеновые циклы, так и функциональные группы.

3. Синтезировано и идентифицировано более 70 новых АФО с гидроксильными, аллильными, карбоксильными, сложноэфирными, эпоксидными и метакриловыми группами.

4. Обнаружено неизвестное ранее явление переэтерификации арилокси-групп в АФО при взаимодействии их с фенолятами других фенолов.

5. Установлено изменение знака теплового эффекта при отверждении олигоэпоксифосфазенов карбоксил-содержащими циклофосфазенами.

Теоретическая и практическая значимость. При синтезе АФО взаимодействием ГХФ с дифенолами установлено отклонение протекающих процессов от теоретических значений условий гелеобразования, рассчитанных по уравнению Флори. Это отклонение объяснено как понижающейся реакционной способностью атомов хлора в хлорциклофосфазенах по мере роста степени их замещения, так и стерическими факторами.

Полученные АФО показали положительные результаты при испытании их в качестве модификаторов или компонентов связующих полимерных композиционных материалов с повышенной термо- и огнестойкостью.

АФО с метакриловыми группами оказались эффективными модификаторами стоматологических пломбирочных материалов, существенно повышающими их адгезионные и физико-механические свойства.

Методология и методы исследования, степень достоверности результатов основаны на использовании комплекса современных методов: ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии, матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной спектроскопии (MALDI-TOF), ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенного термогравиметрического анализа (СТА), динамического механического анализа (ДМА), стандартизованных методик определения механических характеристик, огнестойкости и других. Оценка свойств олигофосфазенов и композиционных материалов на их основе осуществлена в соответствии с системой государственных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методов синтеза функционализированных олигомерных фосфазенов.
2. Результаты исследования их строения и свойств.
3. Рекомендации по использованию олигофосфазенов в качестве связующих и модификаторов полимерных композиционных материалов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Международных и Всероссийских конференциях: XXth Anniversary International Scientific GeoConference SGEM 2020 (Албена, Болгария, 2020 г.), VIII, XIX, XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, Россия, в 2022, 2023 и 2024 гг.), XI Международная конференция «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, Россия, 2023 г.), XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, Россия, 2023 г.), II Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 2021 г.), XXVI Всероссийской конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2020 г.), Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020» (Москва, Россия, 2020 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 20 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 12 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 6 патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из следующих разделов: введение, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список сокращений и условных обозначений, а также список литературы. Общий объем работы составляет 207 страниц, включая 54 рисунка и 29 таблиц. Список литературы содержит 173 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимости.

В первой главе обобщены современные достижения в области химии и технологии фосфазеновых олигомеров и полимеров и пути регулирования их свойств. Библиографический список насчитывает 173 наименования.

Во второй главе изложены основные закономерности синтеза олигоарилоксициклофосфазенов с одним типом функциональных групп в арилокси-радикалах;

обобщены результаты синтеза олигофосфазенов с двумя различными типами функциональных групп в одном арилокси-заместителе;

приведены результаты исследований процессов отверждения синтезированных олигомеров, физико-химические и механические свойства полученных на их основе композиционных полимерных материалов.

В третьей главе приведены основные методики синтеза и исследования полученных олигомеров и материалов на их основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

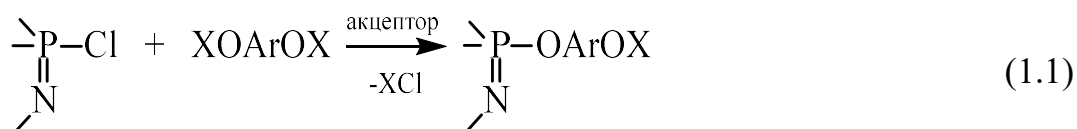
1 Синтез функционализированных олигомерных


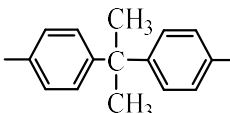
арилоксициклофосфазенов с одним типом функциональных групп

Для получения различного типа фосфазеновых модификаторов полимерных композиционных материалов, а также негорючих полифосфазенов повышенной термостойкости в настоящей работе были синтезированы олигоарилоксифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах гидроксильные, глицидильные, сложноэфирные, карбоксильные, аллильные и метакриловые группы.

1.1 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов и дифенолов

Наиболее доступными и экономически привлекательными являются давно исследуемые продукты реакции хлорциклофосфазенов с дифенолами (1.1):

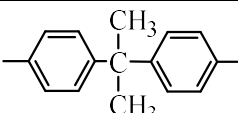


где X = H или щелочной металл, Ar =  или 

При взаимодействии хлорциклофосфазенов с дифенолами для исключения гелеобразования в соответствии с теорией Флори в случае ГХФ следует использовать 15-кратный избыток дифенола, который также необходим для достижения полного замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле. В случае высших циклических хлорфосфазенов избыток дифенола должен быть еще больше. Обнаружено, что при мольном соотношении $(\text{PNCl}_2)_{3-8} : \text{дифенол} = 1 : 18$, образуются растворимые продукты, при этом в большинстве случаев замещение хлора в ГХФ в отличие от высших гомологов является неполным (таблица 1.1). И только в присутствии пиридина при 110 °С и длительности процесса 12 часов достигается полное замещение. Это подтверждают ЯМР ^{31}P спектры (рисунок 1.1).

Таблица 1.1 – Оптимальные условия реакции хлорциклофосфазенов с дифенилолпропаном (ДФП) в среде хлорбензола. Мольное соотношение $(\text{PNCl}_2) : \text{ДФП} = 1 : 6$

Опыт №	Исходный ХЦФ	Акцептор	Т, °С	Время, ч	Продукты реакции	Выход, мол. %
1	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	K_2CO_3	130	24	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$ $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArOH})_5$	30 70
2	то же	пиридин	110	12	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$	100
3	$(\text{PNCl})_{3-8}$	K_2CO_3	130	24	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$ $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArOH})_5$ $(\text{PN}(\text{OArOH})_2)_{4-8}$	18 42 40
4	то же	пиридин	110	4	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$ $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArOH})_5$ $(\text{PN}(\text{OArOH})_2)_{4-8}$	12 48 40
5	то же	пиридин	110	12	$(\text{PN}(\text{OArOH})_2)_{3-8}$	100

где Ar = 

Предельная степень замещения атомов хлора на гидроксиарилокси-радикалы в случае ГХФ достигается в присутствии пиридина за 12 часов, равно как при

использовании его смеси с высшими хлорциклофосфазенами (ХЦФ). В последнем случае продолжительность реакции лимитируется замещением в менее активном тримерном цикле, что следует из сопоставления спектров 3 и 4 рисунка 1.1.

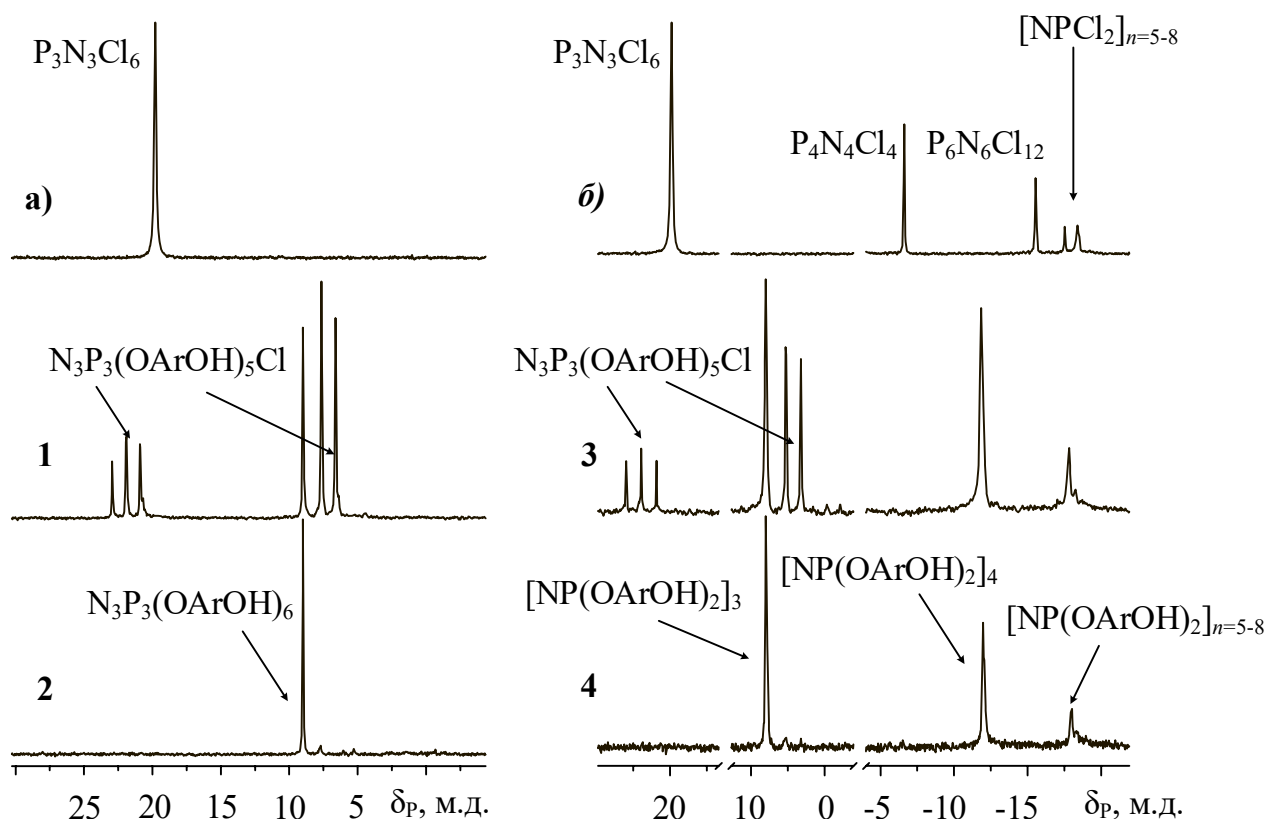


Рисунок 1.1 – ЯМР ^{31}P спектры продуктов реакции ГХФ или смеси ХЦФ с дифенилолпропаном. Номера спектров соответствуют номерам опытов в таблице 1.1. Спектры исходных ГХФ (а) и смеси ХЦФ (б)

При реакции ГХФ и резорцина в аналогичных для дифенилолпропана условиях полностью замещенное соединение $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_6$ образуется только в пиридине при мольном соотношении указанных исходных соединений 1:18. Существенно понизить избыток дифенола удалось при осуществлении этой реакции в системе двух несмешивающихся растворителей пиридин-циклогексан: при 90°C мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:8 – процесс завершается за 2 часа, причем без образования осязаемых количеств олигомерных продуктов и полном отсутствии геля. Причиной такого течения процесса является различная растворимость исходных компонентов: ГХФ растворим в обоих растворителях, а резорцин только в пиридине. При диффузии ГХФ в пиридин его взаимодействие с дифенолом протекает при

избытке последнего, что существенно понижает долю олигомерных продуктов, молекулы которых построены из соединенных диоксиароматическими радикалами двух и более трициклофосфазеновых циклов, при полном замещении в них атомов хлора.

Взаимодействие резорцина со смесью ХЦФ в системе пиридин-циклогексан в условиях аналогичных для ГХФ приводит к образованию гидрокси-*m*-феноксидициклофосфазенов, которые по данным ЯМР ^{31}P -спектров (рисунок 1.2) состоят из трех полностью замещенных соединений: тримерного ($\delta_{\text{P}} = 9,8$ м.д.), тетрамерного ($\delta_{\text{P}} = -10,8$ м.д.) и гексамерного ($\delta_{\text{P}} = -17,0$ м.д.). Эти данные подтверждают MALDI-TOF масс-спектры, содержащие пики $\text{P}_n\text{N}_n(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{2n}$ с $n = 3, 4$ и 6 (m/z соответственно 790, 1052 и 1578).

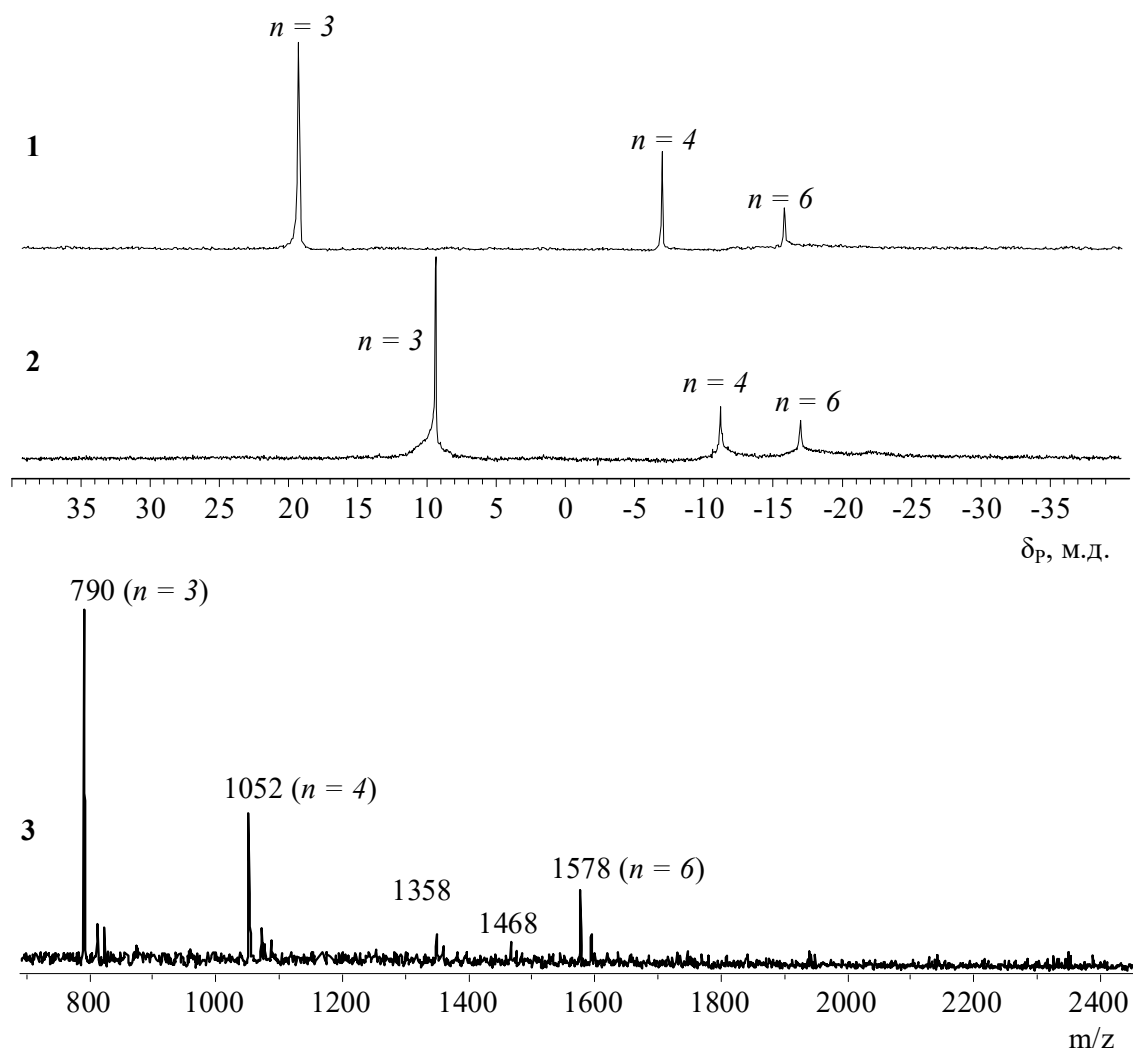
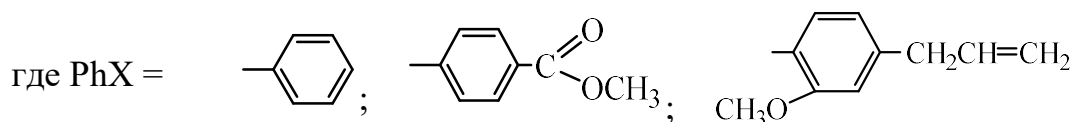
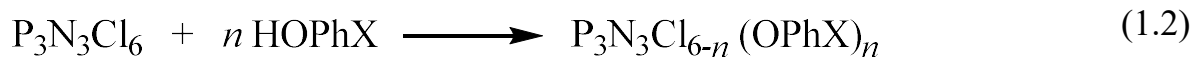


Рисунок 1.2 – ЯМР ^{31}P спектры (1, 2) и MALDI-TOF масс-спектры (3) исходной смеси ХЦФ (1) и продуктов ее реакции с резорцином в равнообъемной системе пиридин-циклогексан (2, 3). Мольное соотношение PNC_2 :резорцин = 1:4, 90 °С

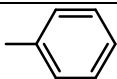
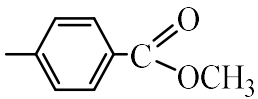
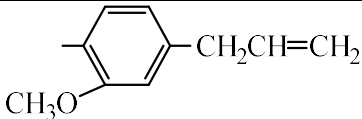
1.2 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов пониженной функциональности

Для понижения функциональности хлорарилоксифосфазенов в последующих реакциях полимеробразования часть атомов хлора в хлорциклофосфазенах были замещены различными инертными радикалами, чаще арилксидными (1.2)



Проведение этой реакции в диоксане акцепторным и фенолятным методами приводит к образованию близких по составу арилксидхлорциклотрифосфазенов (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Состав арилксидхлорциклотрифосфазенов $P_3N_3Cl_{6-n}(\text{OPhX})_n$ по данным ЯМР ^{31}P спектров и MALDI-TOF масс-спектров. Мольное соотношение $\text{HOPhX} : \text{ГХФ} = 3,2 : 1$

№	PhX	Обозначение продукта	Содержание соединений (мас. %) со значениями <i>n</i>			
			2	3	4	5
1		ФХФ	2	56	36	4
2		ПХФ	11	54	35	-
3		ЭХФ	-	22	71	7

Замещение оставшихся в синтезированных арилксидхлорциклофосфазенах атомов хлора на дифенолы (дифенилолпропан, резорцин) проводили в установленных для ГХФ оптимальных условиях.

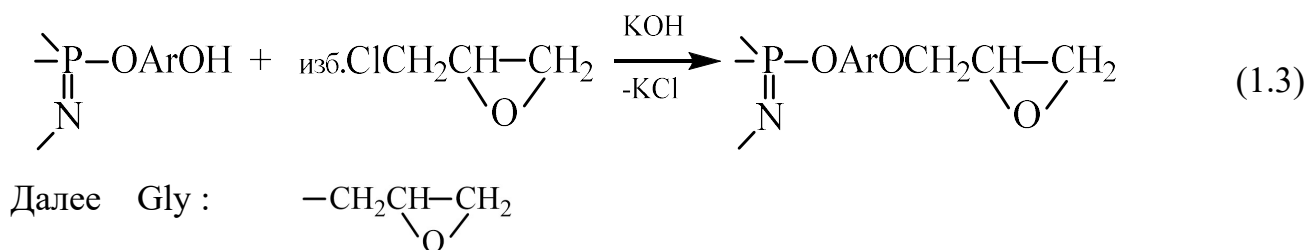
Как следует из таблицы 1.3 при небольшом избытке резорцина полного замещения атомов хлора в ФХФ не происходит, в то время как при мольном соотношении ФХФ:резорцин = 1:12 замещение протекает полностью при этом основным соединением в реакционной смеси является трифенокситригидрокси-*m*-фениленоксициклотрифосфазен с $m/z = 741$.

Таблица 1.3 – Состав продуктов реакции ФХФ (таблица 1.2) с резорцином по данным MALDI-TOF масс-спектров. Синтез в равнообъемной смеси пиридин-циклогексан

m/z	Формула соединения	Содержание соединений (мас.%) при мольном соотношении ФХФ : резорцин	
		1:6 (производное 1)	1:12 (производное 2)
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	14	-
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	24	-
725	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	12	18
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	40	63
757	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_4$	-	12
1372	Соединения с двумя фосфазеновыми циклами	~10	~7

1.3 Эпоксидные производные олигомерных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов пониженной функциональности

Эпоксидирование смеси резорциновых гидроксиарилоксициклофосфазенов, содержащих от 1 до 4 остатков резорцинах (таблица 1.3) осуществлено эпихлоргидрином в среде избытка последнего или в ацетонитриле в присутствии твердого KOH при 110 °C (реакция 1.3).



При кипении реакционной смеси процесс завершается за 1-2 часа, а образующиеся производные по данным ПМР-спектров содержат эпоксидные группы в количестве близком к расчетному. На спектрах ЯМР ^1H продуктов, полученных в различных средах (ацетонитрил, ЭХГ), присутствуют сигналы протонов эпоксидных групп в области $\delta_{\text{H}} = 2,3-4,2$ м.д. Основным продуктом эпоксидирования в ацетонитриле и ЭХГ является триэпоксисоединение с $m/z = 909$ (таблица 1.3). Отличие заключается в более высоком содержании димерных соединений при синтезе в ЭХГ;

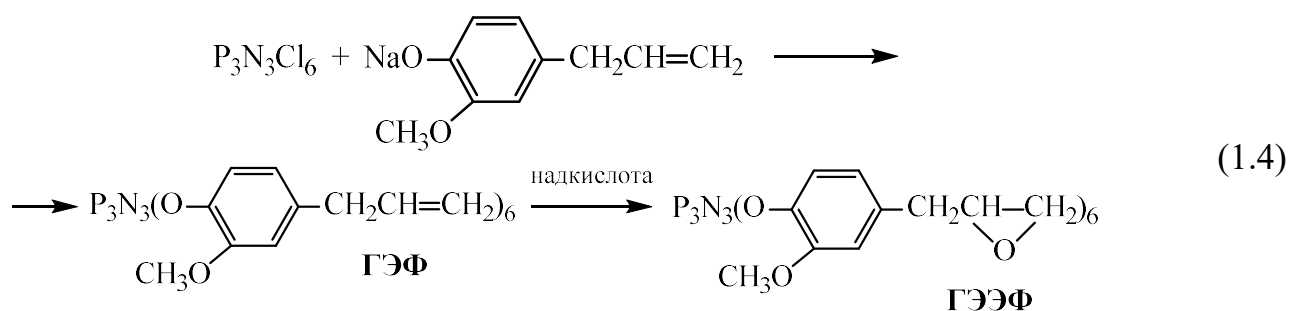
молекулы этих соединений построены из соединенных остатком резорцина двух замещенных тримерных циклов, содержащих глицидильные группы (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Соединения в составе продуктов эпексидирования смеси приведенных в таблице 1.3 гидроксипроизводных

m/z	Формулы соединений	Содержание (мас.%) при эпексидировании	
		в ацетонитриле при 80 °С	в избытке ЭХГ при 110 °С
838	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OGly)_2$	13	14
853	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)(OC_6H_4OGly)_2$	8	-
909	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OGly)_3$	51	55
981	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OGly)_4$	15	5
1598	димер	6	16
>1598	неидентифицированные соединения	7	10

1.4 Эпексидные производные арилоксициклофосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и 4-аллил-2-метоксифенола

В работе исследована реакция натриевого фенолята 4-аллил-2-метоксифенола с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) или смесями хлорциклофосфазенов, последующее эпексидирование промежуточных арилоксипроизводных, а также состав и свойства образующихся по реакции (1.4) олигофосфазенэпексидов:



Гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (ГЭФ), который был синтезирован ранее и охарактеризован как твердое аморфное вещество нам удалось получить в кристаллической форме с $T_{пл} = 82$ °С. Это вещество было охарактеризовано ЯМР ^1H и ^{31}P -спектрами, а также методом рентгеноструктурного анализа. Анализ показал, что ГЭФ кристаллизуется в виде сольвата с молекулой метиленхлорида, при этом фосфазеновое кольцо имеет конформацию полукресла с выходом одной пары

Сопоставление расчетных значений эпоксидного числа гекса- и декаэпоксидов и найденного для смеси экспериментально, показало содержание димера в пределах 40-45 %. Оценочный расчет по лазерным спектрам (рисунок 1.3) дал содержание декаэпоксида 37 %:

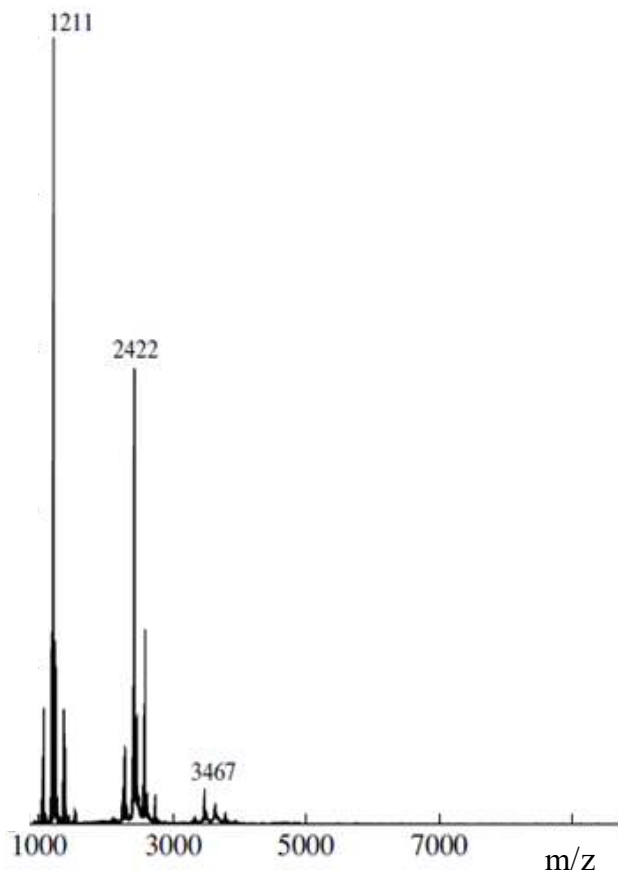


Рисунок 1.3 – MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксидирования соединения № 2 в таблице 1.5

С целью упрощения процесса исследована возможность синтеза эпоксифосфазенов с использованием исходной смеси хлорциклофосфазенов без разделения на индивидуальные хлорциклофосфазены. Анализ ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF масс-спектров подтвердил протекание побочных реакций частичного гидролиза высших ХЦФ, при этом значение эпоксидного числа олигомерных эпоксидов было не менее 16 %, что делает их привлекательными для практического применения.

1.5 Карбоксильные производные арилоксициклофосфазенов

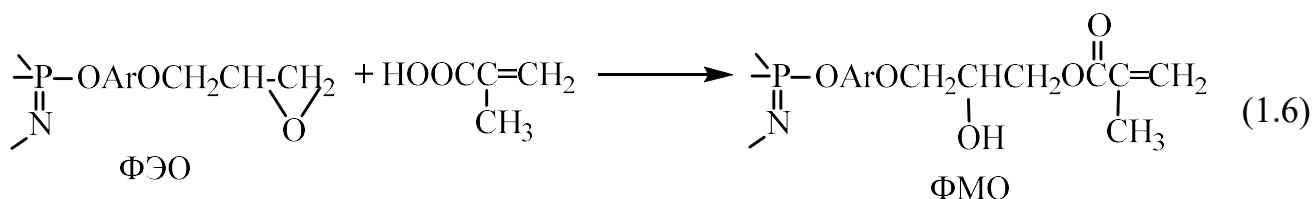
Процесс получения карбоксильных производных циклофосфазенов протекает в две стадии: нуклеофильное замещение атомов хлора в циклофосфазене на остатки 4-

гидроксид-метилбензоата и последующий гидролиз *трет*-бутоксидом натрия эфирных групп в образующихся соединениях.

Выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF масс-спектрометрией индивидуальные гексакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотрифосфазен ($\delta_{\text{P}} = 9,8$ м.д., $m/z=1047$), октакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотетрафосфазен ($\delta_{\text{P}} = -12,4$ м.д., $m/z=1390$), додекакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклогексафосфазен ($\delta_{\text{P}} = -17,4$) и их карбоксильные производные.

1.6 Метакриловые производные олигомерных арилоксициклофосфазенов

С целью получения сополимеризуемых с другими виниловыми мономерами ненасыщенных олигоарилоксифосфазенов были синтезированы по реакции 1.6 их метакриловые производные.



Исходные фосфазенэпоксиды (ФЭО) содержали различное количество диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭБА), который также реагирует с метакриловой кислотой (МАК) образуя диметакриловый эфир ДГЭБА – бис-глицидилметакрилат (бис-ГМА).

Синтезированные фосфазенсодержащие метакриловые олигомеры (ФМО) содержали различные количества органического (бис-ГМА) и фосфазенового компонентов. Их количество регулировали мольным соотношением ГХФ : дифенол (1:12, 1:16 и 1:24) при синтезе исходного фосфазенового эпоксида. При указанных соотношениях ФМО содержали фосфазеновую фракцию в пределах от 20 до 40 мас.% (таблица 1.6)

Состав фосфазеновых фракций ФМО подтверждают их лазерные спектры, на которых присутствуют пики гексаметакрилового производного с $m/z = 2371$ (натриевая форма) и продукта неполного присоединения кислоты к гексаэпоксиду с $m/z = 2283$ (натриевая форма).

Таблица 1.6 – Некоторые характеристики фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров (ФМО)

Мольное соотношение ГХФ:ДФП при синтезе исходных эпоксидов	Олигомеры	Бромное число*, гBr ₂ /100г	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас.%		
			Вычислено**	Найдено	
				по содержанию фосфора	по ЯМР ¹ H спектрам
1:12	ФМО-12	56,1/58,1	43,4	32,4	38
1:16	ФМО-16	53,5/55,7	31,5	26,3	29
1:24	ФМО-24	51,0/53,1	20,3	19,7	23

* в числителе найдено, в знаменателе вычислено;

** по соотношению исходных веществ.

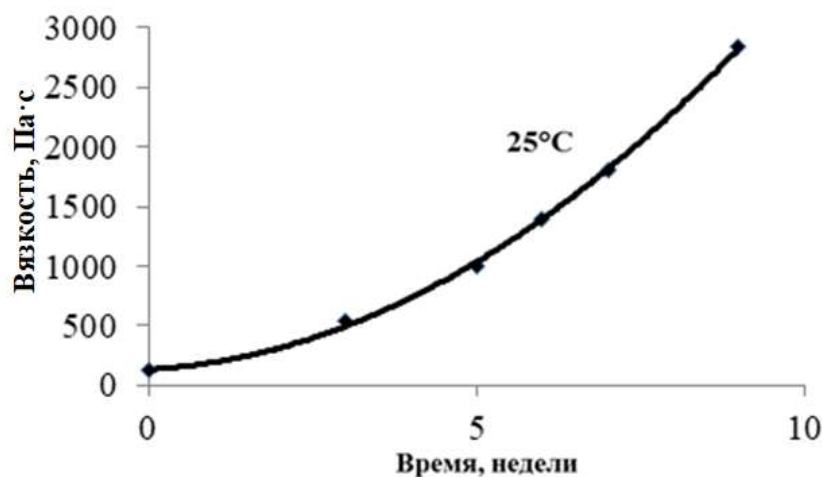


Рисунок 1.4 – Изменение динамической вязкости ФМО-24 в процессе выдержки при 25°C в присутствии 0,5 мас.% гидрохинона

В связи со способностью акрилатов к самопроизвольной полимеризации, проверена стабильность ФМО при длительном хранении в обычных условиях. Как видно из рисунка 1.4, значительное повышение динамической вязкости наблюдается после 4-6 недель хранения при обычных условиях. Введение уже 1 мас.% ФМО в метилметакрилат приводит в процессе блочной полимеризации последнего при 80°C (1 мас.% ДАК) к образованию с количественным выходом гель-фракции уже через 50-60 минут.

2 Олигомерные арилоксициклофосфазены со смешанными функциональными группами в арилокси-радикалах

Для синтеза арилоксициклотрифосфазенов содержащих в каждой молекуле одновременно различные функциональные группы использовали феноляты 4-метилкарбокисфенола (метилпарабен) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол). Применяли два варианта последовательного введения данных фенолятов в реакцию с гексахлорциклотрифосфазеном (рисунок 2.1):

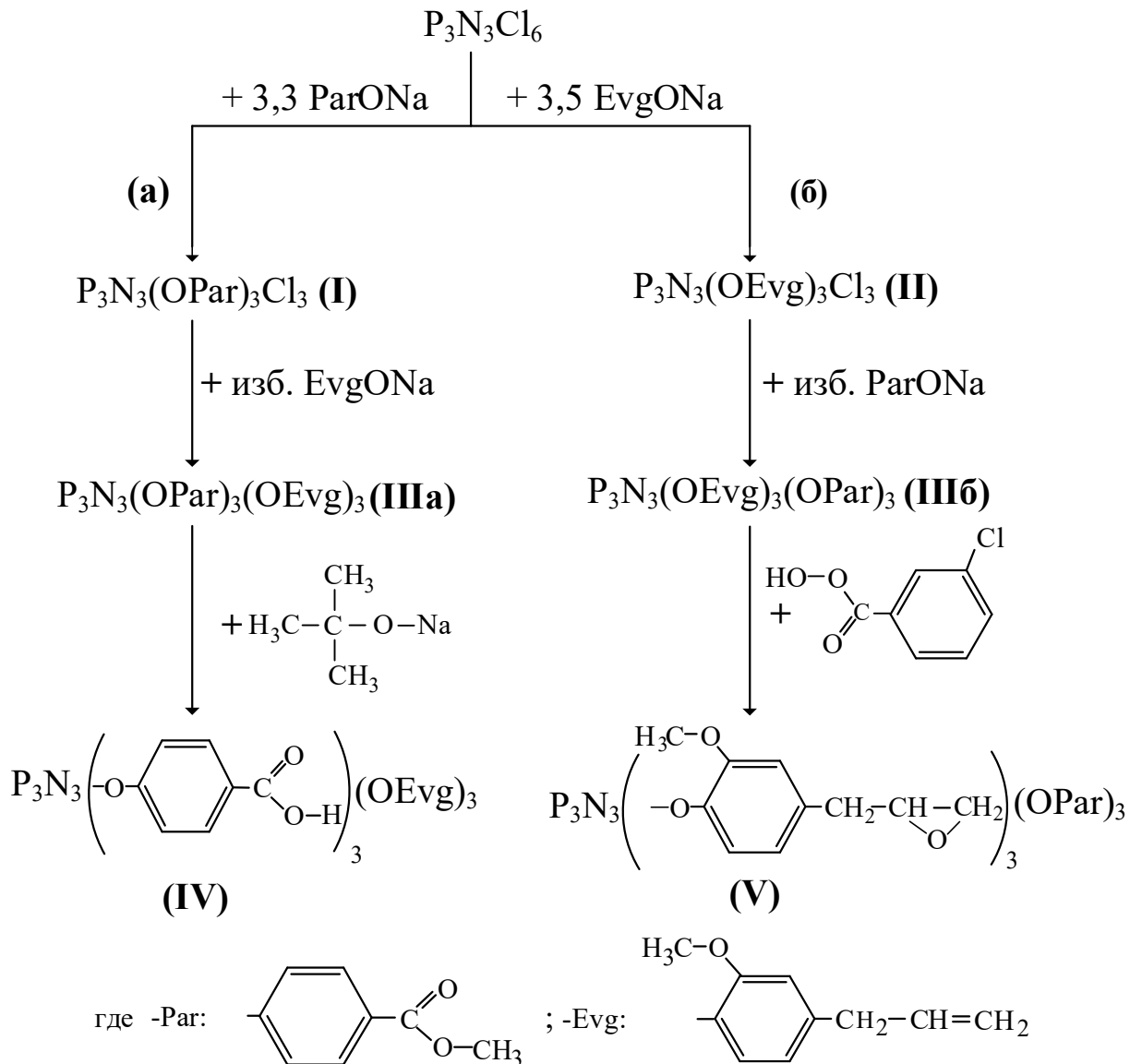


Рисунок 2.1 – Схема получения арилоксициклофосфазенов со смешанными функциональными группами

Условия реакций, выход и параметры спектров ЯМР ^{31}P соединений I-V представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия синтеза и выходы соединений I-V (рисунок 2.1)

Обозначение	Условия синтеза			Выход, %	ЯМР ^{31}P δ_{P} , м.д.
	растворитель	T, °C	время, ч		
I	ацетон	56	2	86	17-18 (основной синглетный сигнал)
II	диоксан	102	5	82	То же
IIIa	диоксан	102	8	70	10,4
IIIб	ацетон	56	8	75	10,4
IV	тетрагидрофуран	65	3	58	9,0
V	метиленхлорид	25	40	72	9,8

Получаемые на первой стадии арилоксифосфазены I и II содержат в своем составе смеси ди-, три- и тетразамещенные соединения с преобладанием тризамещенных производных ($\delta_{\text{P}}=17-18$ м. д.). На следующей стадии проводили замещение оставшихся атомов хлора в фосфазенах I и II на 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол, EvgOH) в случае IIIa или метил-4-гидроксибензоат (п-метилпарабен, ParOH) при синтезе IIIб. Спектры ЯМР ^{31}P для соединений IIIa и IIIб полностью совпадают и содержат синглетный сигнал $\delta_{\text{P}} = 10,4$ м.д. Однако MALDI-TOF масс-спектры продуктов IIIa и IIIб имеют ряд отличий (рисунок 2.2). При реакции соединения I с EvgONa образующийся продукт IIIa включает три гомолога общей формулы $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_n(\text{OEvg})_{6-n}$ с $n = 4$ ($\approx 7\%$), $n = 3$ (51%) и $n = 2$ ($\approx 42\%$). В то время как лазерный спектр продукта реакции II с ParONa (синтез IIIб) имеет 4 пика, соответствующих двум соединениям и их ионизированным формам с Na, где $n = 3$ ($\approx 43\%$), а $n = 2$ ($\approx 57\%$).

Последующие химические реакции функциональных групп осуществляли на продукте IIIб карбоксилированием *трет*-бутилатом Na (синтез IV) или эпоксилированием алильных групп *м*-хлорнадбензойной кислотой (синтез V). Превращение сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагментах метилпарабена (ParO) происходит с преимущественным образованием двух гомологов общей формулы $P_3N_3(C_6H_4COOH)_n(OEvg)_{6-n}$, $n = 3$ ($\approx 24\%$) и $n = 2$ ($\approx 76\%$).

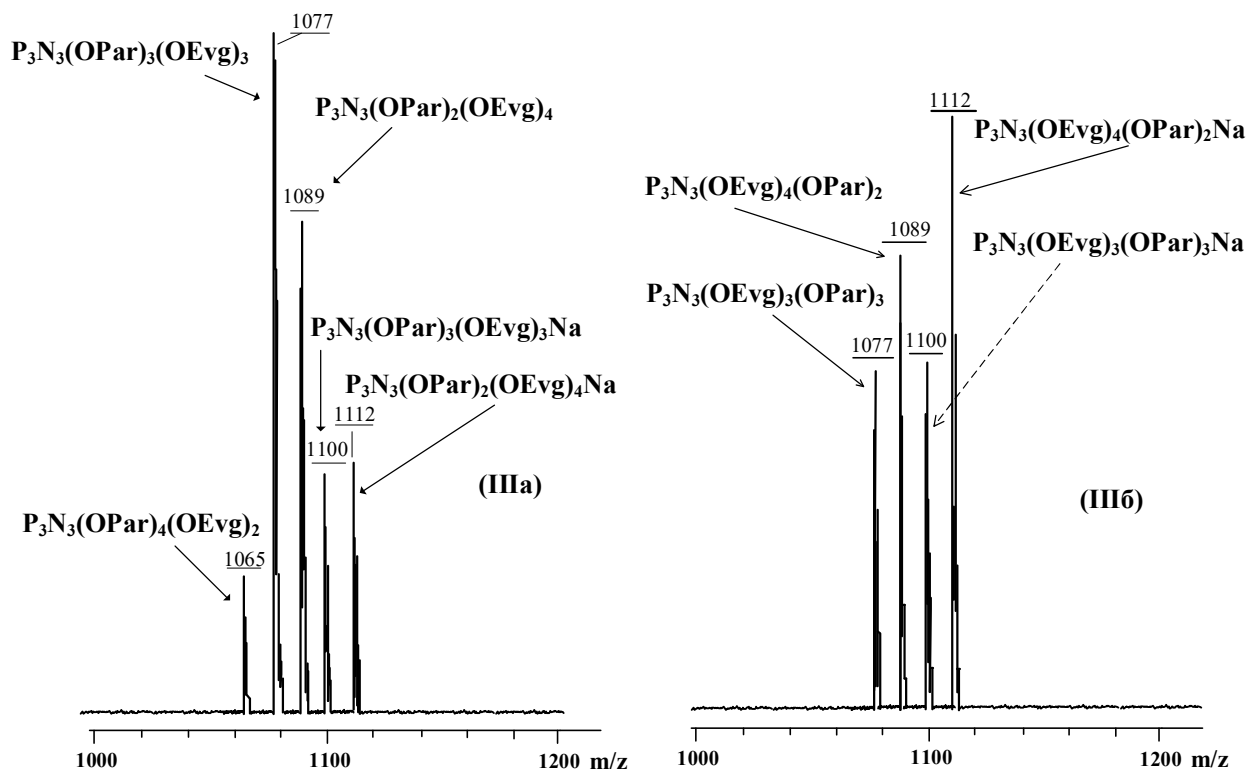
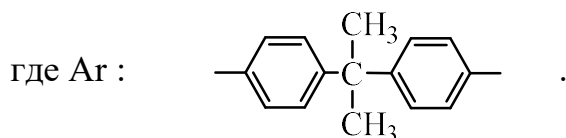
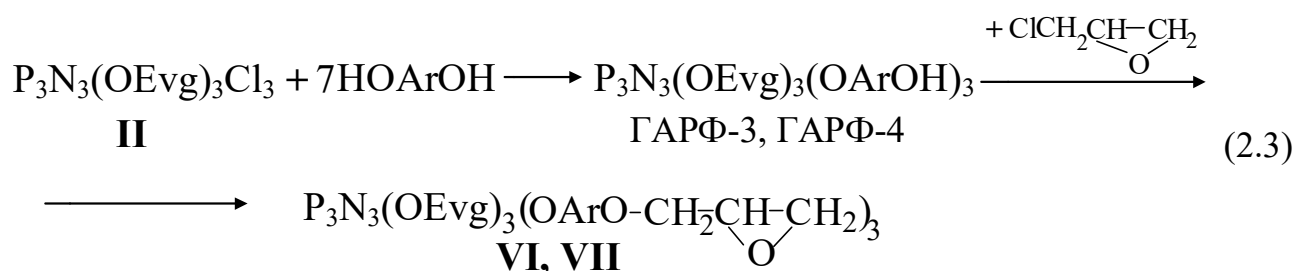


Рисунок 2.2 – MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIа и IIIб

Интересным фактом является увеличение содержания эвгенольных радикалов в исходном IIIб и образовавшемся из него продукте IV с 57 до 76% за счет переэтерификации эвгенолятом Na части парабеновых остатков – их количество понижается с 43 до 24 мас.

Замещение оставшихся атомов хлора в соединении II, было осуществлено действием избытка дифенилолпропана (2.3):



Соединение II синтезировали в среде ацетонитрила или в диоксане, а дальнейшее получение гидроксиариллоксифосфазенов ГАРФ-3 (синтез в ацетонитриле) и ГАРФ-4 (синтез в диоксане), и их эпоксидирование осуществляли в ацетонитриле. Образующиеся олигомеры VI и VII имеют близки основные характеристики (таблица 2.2), но по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии отличаются содержанием в них индивидуальных соединений (таблица 2.3).

Таблица 2.2 – Некоторые характеристики олигомеров VI и VII

Исходный ГАРФ	Эпоксидный олигомер	Выход, %	η^{50} , Па·с	Эпоксидное число		Содержание фосфора, %
				общее	фосфазеновой фракции*	
ГАРФ-3	VI	76	30,0	16,1	7,0	3,09
ГАРФ-4	VII	62	34,5	16,7	6,9	3,12

* расчет по MALDI-TOF масс-спектрам

Олигомер VI включает семь индивидуальных соединений с числом эпоксидных групп от 1 до 6 с преобладающим содержанием ди- и три-эпоксидных гомологов (рисунок 2.3). Продукт VII также содержит в основном ди- и три-замещенные эпоксисоединения, но со значительно большим количеством диэпоксида. Хотя составы этих олигоэпоксидов значительные различаются, их брутто-характеристики близки (таблица 2.2), что позволяет применять их в качестве связующих для полимерных композиционных материалов. Однако, олигомер VI имеет преимущество в виде более высокого выхода, тогда как олигомер VII может обеспечить при отверждении образование более плотной и однородной сетки.

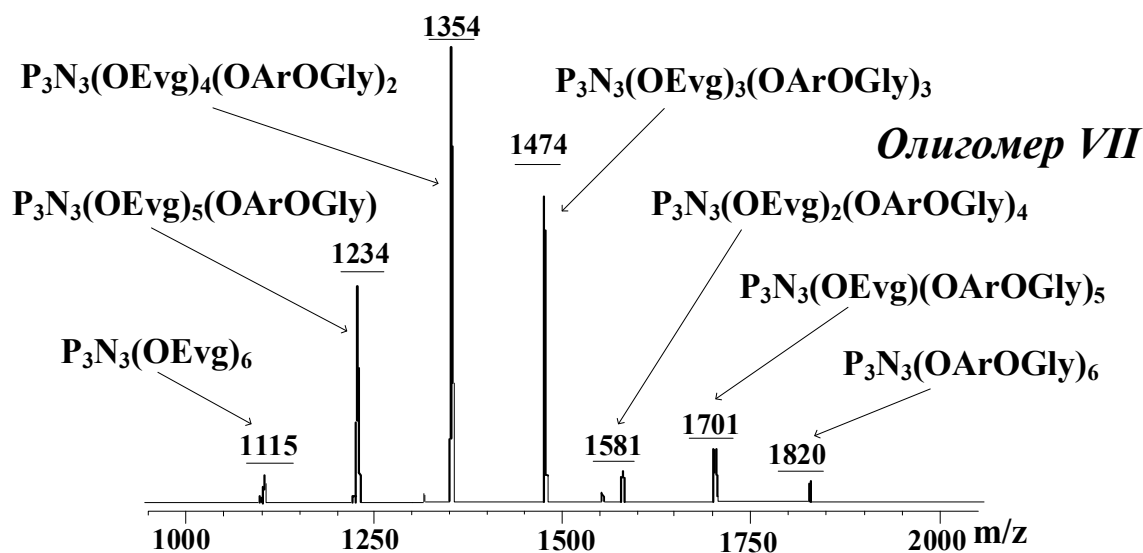
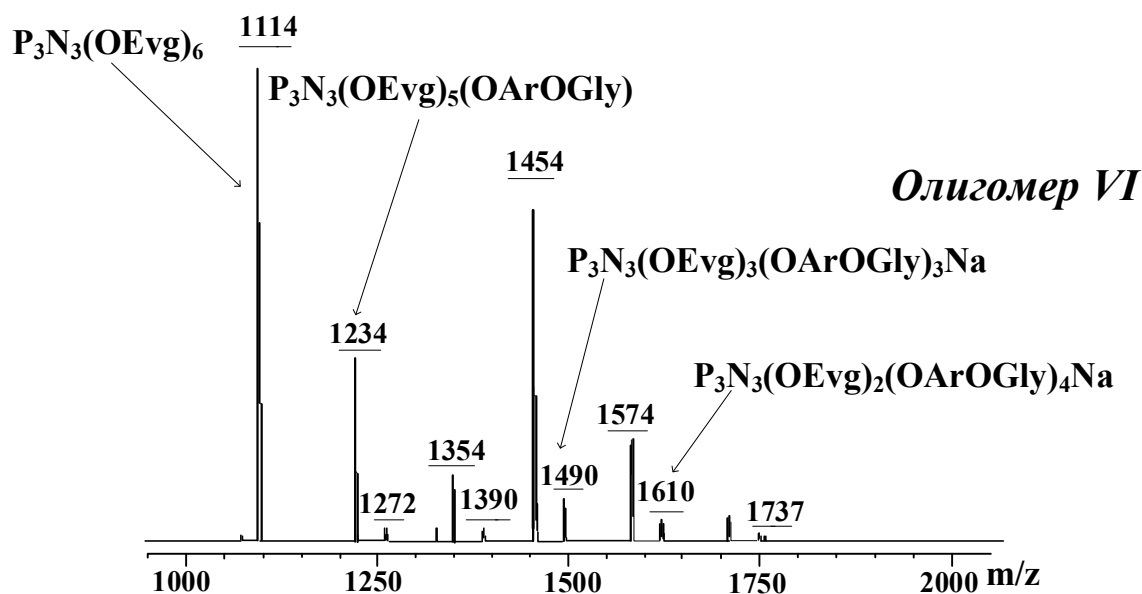


Рисунок 2.3 – MALDI-TOF масс-спектры эпоксидного олигомера VI и VII

Аналогичные гидрокси- и эпоксипроизводные получены на основе олигомера I.

В таблице 2.3 перечислены некоторые идентифицированные в настоящей работе гексаарилоксициклотрифосфазены, содержащие различные функциональные группы. Как видно из этой таблицы существуют широкие возможности регулирования состава и строения смешанных арилоксифосфазенов путем варьирования последовательности введения и природы второго реагента (ROH), а также последующих химических превращений, не затрагивающих фосфазеновый цикл.

Таблица 2.3 – Смешанные гексаарилоксициклотрифосфазены $P_3N_3(OAr)_x(OR)_{6-x}$ *

Номер п/п	Ar	R	Содержание (%) соединений с найденными по MALDI-TOF значениями x			
			$x=2$	$x=3$	$x=4$	$x=5$
1.	Evg	Par	-	43	57	-
2.	Evg	C_6H_4COOH	-	24	76	-
3.	Evg	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH$	-	28	69	3
4.	Evg	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_3OGly$	-	26	70	4
5.	$C_6H_3(OCH_3)OGly$	Par	-	44	56	-
6.	Par	Evg	7	51	42	-
7.	C_6H_4COOH	Evg	2	18	80	-
8.	$C_6H_4COOH/C_6H_4COOMet^{**}$	Evg	3	21	76	-
9.	Par	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH$	9	64	30	-
10.	Par	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OGly$	8	61	31	-
11.	Ph	$m-C_6H_4OH^{***}$	-	-	16	37
12.	Ph	$m-C_6H_4OGly^{****}$	-	2	12	21

* состав исходных арилоксихлорциклотрифосфазенов приведен в таблице 1.2;

** Met – метакриловые группы, количество которых составляет 1-2 группы на фосфазеновый цикл;

*** продукт содержит около 10 % хлор- и 37 % олигопроизводных, молекулы которых состоят из несколько фосфазеновых циклов;

**** продукт содержит 4 % исходных *m*-гидроксифеноксидтрифосфазенов и 50 % олигомеров, с несколькими фосфазеновыми циклами.

3 Свойства и применение фосфазенсодержащих олигомеров

3.1 Отверждение эпоксифосфазенов обычными отвердителями

Эпоксифосфазены подобно известными эпоксидным смолам могут быть отверждены теми же типами отвердителей – двухосновными кислотами и их ангидридами, полиаминами или полиамидами. В таблице 3.1 приведены некоторые характеристики двух исследованных фосфазенсодержащих олигомеров VIII и IX (таблица 3.1), полученных при одновременном взаимодействии ГХФ,ДФП и избытка ЭХГ в присутствии КОН.

Таблица 3.1– Характеристики эпоксиарилоксифосфазенов

Олигомер	Мольное соотношение исходных компонентов	Содержание фосфазеновой фракции, мас. %	η^{40} , Па·с	Эпоксидное число, %	Содержание остаточного хлора, %
ГХФ : дифенилолпропан					
VIII	1:12	30	140	18,3	< 3
IX	1:8	50	220	16,9	< 3
ГХФ : фенол : дифенилолпропан					
X	1:4:4	47	6	16,1	< 3
XI	1:3:5	50	11	15,5	< 3
XII	1:2:6	54	14	14,4	< 3

Несмотря на относительно высокие значения вязкости олигомеров VIII и IX при 40°C уже при 70°C они имеют ее ниже 2-3 Па·с (рисунок 3.1), при этом скорость сдвига практически не влияет на температурную зависимость вязкости обеих систем до начала их отверждения.

Введение отвердителей, приведенных в таблице 3.2, существенно понижает вязкость систем до начала отверждения особенно в случае МТГФА (рисунок 3.2).

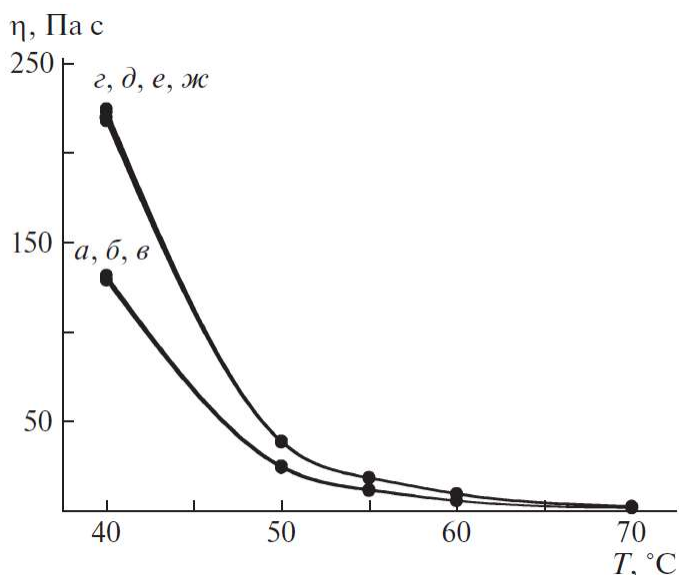


Рисунок 3.1 – Зависимость вязкости от температуры для олигомеров VIII (а–в) и IX(γ–ж). Скорость сдвига γ , с^{-1} : а, з – 10; б – 7; в, е – 4; д – 5; жс – 4; з – 3

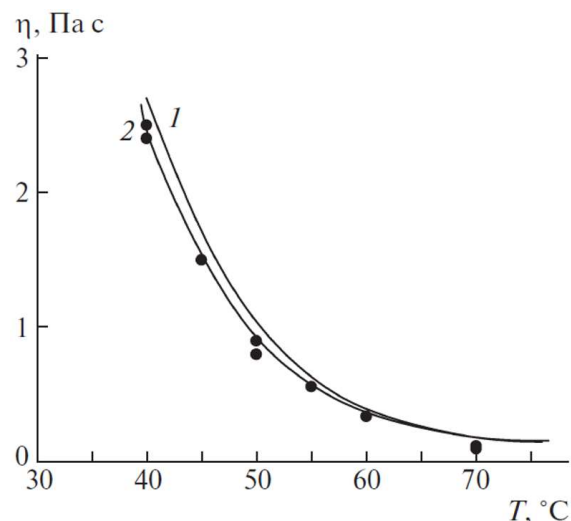


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость вязкости систем эпокси фосфазен:отвердитель МТГФА. 1 – олигомер VIII, 2 – IX. Скорость сдвига 70 с^{-1}

Таблица 3.2 – Параметры гелеобразования систем ФЭО – отвердитель*

Отвердитель	Температура отверждения, °С	Параметры гелеобразования, мин**			$k_{\eta} \cdot 10^3$, мин^{-1}	$E_{\text{акт}}$ (кДж/моль) расчет по	
		$t_{\text{н}}$	$t_{\text{пг}}$	$t_{\text{г}}$		k_{η}	$t_{\text{г}}$
ТЭТА	45	5	24	27	85,2	125	98
	50	4	14	17	110,0		
	55	3	5	6	150,0		
МТГФА	90	140	380	475	–	–	–
Л-20***	40	–	–	272	15,8	62	39
	50	–	–	247	28,6		
	60	–	–	122	59,6		

* в случае триэтилентетрамина (ТЭТА) или метилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА) использовали олигомер IX с содержанием фосфазенового компонента 50 масс%, а в случае Л-20 – олигомер VIII с 30 мас.% фосфазенэпоксида;

** $t_{\text{н}}$, $t_{\text{пг}}$, $t_{\text{г}}$ – соответственно времена начала образования геля, существования переходного состояния и время гелеобразования;

*** низкомолекулярный полиамид в количестве 1 мас.ч. на 2 мас.ч. эпоксида.

В отличие от триэтилентетрамина низковязкий метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА) является отвердителем «горячего типа» и начинает реагировать только при температуре выше 80 °С. При более низких он ведет себя как активный разбавитель. Добавление эквивалентного количества МТГФА снижает начальную вязкость в системы в 50 – 100 раз (до 0,1 – 0,2 Па·с), что значительно улучшает технологические свойства пропиточных составов на основе этих связующих.

Системы с ангидридом в процессе отверждения при 90 °С имеют одинаковый ход изменения относительной вязкости для обоих исходных эпоксидов и значения параметров t_n , $t_{пт}$ и t_T в десятки раз превышающие соответствующие показатели для систем с тетрамином (таблица 3.2). Это делает перспективным использование композиций фосфазенэпоксид – метилтетрагидрофталевого ангидрида для процессов формирования армированных изделий методом мокрой намотки.

3.2 Отверждение функциональными олигофосфазенами

Для получения композитов с повышенным содержанием фосфора и, следовательно, более огнестойких, для отверждения фосфазенэпоксидов использовали олигокарбоксифосфазен IV (рисунок 2.1).

Отверждение композиций на основе ЭД-20 + IV (образец сравнения) и олигофосфазенов V + IV (V – олигомер рисунок 2.1 на стр.16) или VII + IV осуществляли при 200 °С за 4-6 часов; процесс происходит за счет реакции карбоксильных групп отвердителя IV с эпоксидными группами эпоксифосфазенов. Увеличение доли гель-фракции происходит быстрее в системе V + IV по сравнению с системой ЭД-20 + IV, что, вероятно, связано с более сильным межмолекулярным взаимодействием одинаковых по природе фосфазеновых компонентов (рисунок 3.3).

Указанное предположение подтверждает независимость степени отверждения системы V + IV от соотношения олигомеров в исходной смеси в пределах 25-75 мас. %.

Контроль за процессом отверждения осуществляли методами ДСК и ТГА, результаты которых представлены в таблице 3.3.

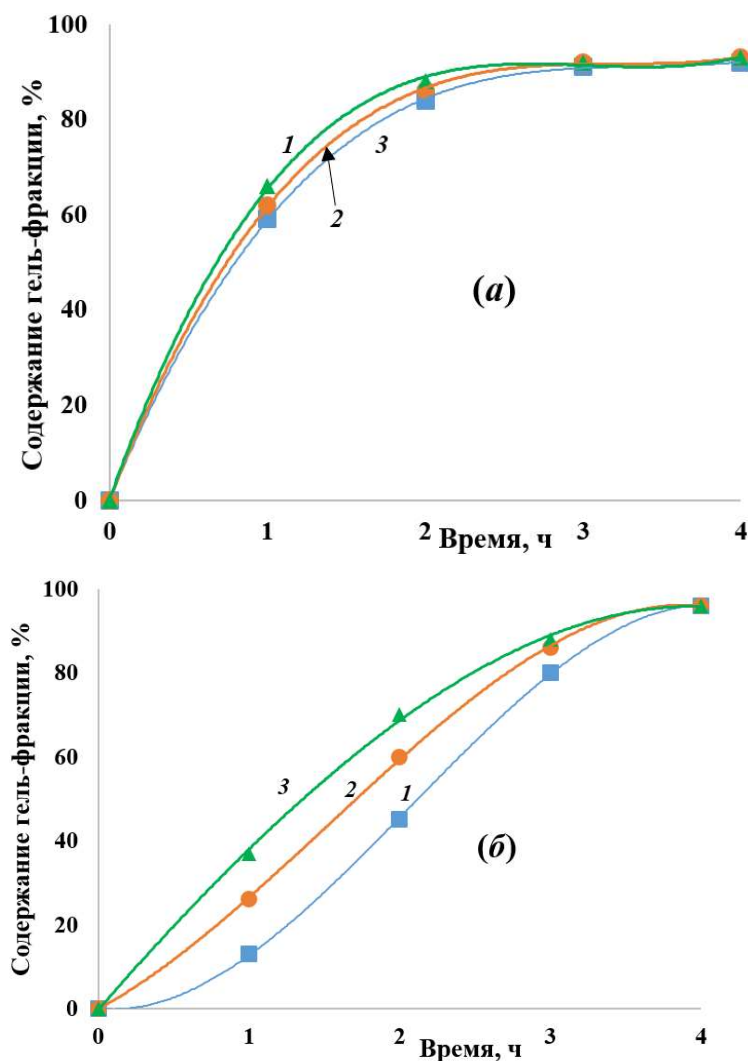


Рисунок 3.3 – Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения смесей V + IV (а) и ЭД-20 + IV (б) при 200 °С. Массовая доля IV в смеси с эпоксидами: а: 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25 %; б: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 35 %

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

В противоположность системе ЭД-20 + IV смеси двух фосфазеновых компонентов (V + IV или VII + IV) отверждаются эндотермически с незначительным тепловым эффектом $\Delta H \sim -6$ Дж/г.

Таблица 3.3 – Параметры кривых ТГА и ДСК фосфазенсодержащих композиций

Содержание отвердителя IV, мас.%	Потеря массы, %		Температурные интервалы пиков, °С (ДСК)			ΔH , Дж/г
	при 200 °С	при 250 °С	начала	максимального значения	окончание	
Система ЭД-20 + IV						
15	пик отсутствуют					-
25			140	190	225	28
30			125	190	220	40
35			125	180	210	52
50			125	180	210	50
Система олигомеров V + IV						
0*	8	16	нет	нет	нет	нет
25	7	15	140	150	220	-6,5
50	6	12	140	150	230	-6,7
75	5	10	150	160	245	-6,8
100	5	8	нет	нет	нет	нет
Система олигомеров ЭД-20 + V + IV						
50:25:25**			125	170	200	-0,9
37,5:37,5:25**			140	165	185	0,8
25:25:50**			135	175	210	7,2
Система олигомеров VII + IV						
25	5	9	130	160	190	9
35	4	8	125	165	200	10
50	4	7	130	180	215	12

* потеря массы чистого эпоксида V при 540 °С составляет 71 %;

**приведено соотношение ЭД-20:V:IV в массовых процентах, соответственно.

Как следует из таблицы 3.4 введение фосфазенового модификатора в органический эпоксид ЭД-20 увеличивает время начала гелеобразования (τ_2), особенно существенно после 25 %-ного содержания эпокси фосфазена. Более заметное различие в значениях τ_2 прислеживается для олигомера VII, имеющего узкое распределенное по составу гомологов – всего три соединения с 1, 2 и 3 эпоксидными группами.

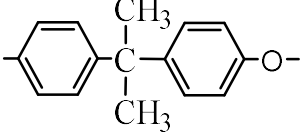
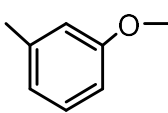
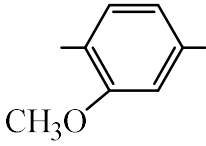
Таблица 3.4 – Время гелеобразования композиций ЭД-20 с фосфазенэпоксидами.

Отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон, 200°, скорость сдвига 0,1с⁻¹

Эпокси фосфазен	Массовая доля эпокси фосфазена, %	Время гелеобразования τ_2 , мин
VI	5	23
	10	28
	15	32
	25	34
VII	5	53
	10	58
	15	62
	25	64

3.3 Огнестойкость композиций на основе фосфазенсодержащих олигомеров

Синтезированные в настоящей работе ФЭО включают соединения общей формулы $P_3N_3(OArCH_2CH-CH_2)_6$ и содержат в фосфазеновой фракции более 5% фосфора:

Ar:				VII + IV
Содержание фосфора, %:				
- в чистом олигофосфазене	5,1	8,2	7,6	~8
- в смеси с 50% эпоксида ЭД-20	2,6	4,7	3,8	-

Фосфазенэпоксид с 50 % органического эпоксида содержат 2,6-4,7 % фосфора и обладают высокой огнестойкостью от категории 1 (самозатухающие) до полностью негорючих 0 по UL-94 (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Огнестойкость эпоксиарилоксифосфазенов

Олигомер*	Соотношение исходных компонентов	Категория огнестойкости по UL-94
ГХФ: дифенилолпропан		
VIII	1:12	1
IX	1:8	1
ГХФ:фенол:дифенилолпропан		
X	1:4:4	0
XI	1:3:5	1
XII	1:2:6	1
ГХФ:фенол:резорцин		
XIII	1:3:10	0
XIV	1:4:8	0

* Обозначения по таблице 3.1

Негорючие полимерные материалы могут быть получены введением в их состав гексаарилминофосфазенов. В следствие нерастворимости аминфосфазенов в эпоксидных олигомерах, они выполняют функции наполнителя и одновременно отвердителя. При этом содержание фосфора в композициях повышается до 20%, что делает композиционные полимерные материалы полностью негорючими и соответствующими категории V-0 по стандарту UL-94.

3.4 Применение фосфазеновых эпоксидных олигомеров

В работе установлены возможности использования фосфазенэпоксидов в качестве модификаторов других олигомеров и полимеров, и в качестве компонентов связующих термо- и огнестойких полимерных композиционных материалов.

Модификацию связующего на основе эпоксидной смолы марки ЭХД-М осуществляли введением различных количеств эвгенольного эпоксида ГЭЭФ с эпоксидным числом ~17 % (таблица 1.5).

Из таблицы 3.6 следует, что эпоксифосфазен в количестве 5-10 мас.% не влияет на основные прочностные показатели микропластиков, но существенно увеличивает их в случае углепластиков, особенно при содержании фосфазена 5-10 масс.%. Причиной этого может быть включение в образующуюся при отверждении трехмерную сетку 4-5 членных фосфазеновых узлов, меняющих ее структуру и являющихся центрами релаксации напряжений.

Таблица 3.6 – Механические свойства органо- и углепластиков на основе связующего ЭХД-М, модифицированного эпоксифосфазеном ГЭЭФ*, **

Армирующий наполнитель	Разрушающее напряжение σ_p , кгс/мм ²	Величина показателя (кгс/ мм ²) при введении эпоксифосфазена, мас.%			
		0,0	1,0	5,0	10,0
Микропластики					
Нить УКН-5000	при растяжении	282	314	300	318
Жгут Армос	то же	518	517	514	531
Углепластики					
Нить УКН-5000	при растяжении	124	-	148	139
то же	при сжатии	47	-	59	58
то же	при изгибе	150	-	180	147

* № 2 таблица 1.5.

**Результаты получены Ю.Н. Антипиным и К.И. Гусевым (ЦНИИСМ, г. Хотьково)

3.5 Стоматологические пломбировочные композиции, модифицированные фосфазен-метакрилатными олигомерами

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс совместно с ЗАО «ВЛАДМИВА» была разработана технология получения олигометакрилатсилсесквиоксановых олигомеров, оказавшихся эффективными модификаторами базовой стоматологической композиции на основе бис-метакрилатов.

Введение около 10 мас.% этого ОМССО существенно увеличивало механические и некоторые физико-химические характеристики пломбировочных композиций, однако не позволяло достигнуть требуемых значений адгезии к тканям зуба и металлам

Наличие атомов фосфора в фосфазен-метакрилатных олигомерах (ФОМ) позволило надеяться на достижение более высокой адгезии композиции к тканям зуба, состоящим преимущественно из фосфатно-кальциевого основного компонента – гидроксиапатита.

Как видно из таблицы 3.7 введение в состав выпускаемой ныне композиции от 5 до 15 мас.% ФОМ с различным содержанием метакрилатных групп существенно повышает адгезию к тканям зуба и к металлу, причем до значений существенно превышающих требуемые ГОСТ 51202-98.

В то же время прочность на сжатие, изгиб и микротвердость возрастают в 1,5 раза, а водорастворимость уменьшается в 2 раза (таблица 3.8).

Таблица 3.7 – Адгезионные показатели модифицированных ФМО отвержденных стоматологических композиций*

Содержание ФМО, масс. %	Адгезия, МПа **	
	к ткани зуба	к металлу
ФМО-12		
0	3,5/2,2	2,8/1,5
5	13,6/6,7	9,6/6,7
10	14,5/6,4	14,1/6,4
15	16,3/7,3	15,9/6,3
ФМО-16		
5	11,6/7,4	7,4/5,3
10	12,6/7,3	8,1/6,8
15	14,8/7,9	10,6/6,8
ФМО-24		
5	10,3/5,8	8,3/6,5
10	11,7/6,8	9,3/6,8
15	14,7/7,9	12,9/8,9
Требования ГОСТ 51202-98	не менее 7	не менее 5

* Здесь и в таблице 3.8 приведены результаты, полученные Посоховой В.Ф. и Клюкиным Б.В. (ЗАО «ВЛАДМИВА», г. Белгород); обозначения по таблице 1.6.

** В числителе для наполненных, в знаменателе для ненаполненных образцов.

Таблица 3.8 – Физико-механические характеристики отвержденных наполненных стоматологических композиций, модифицированных метакрилатсодержащими фосфазеновыми олигомерами

Модификатор	Содержание модификатора масс. %	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Водорастворимость, мг/мм ³
		при сжатии	при изгибе		
нет	0	275	95	106	5,6
ФМО-12	5	385	142	117	2,8
ФМО-16	5	382	139	117	3,4
ФМО-24	10	397	152	119	3,4
ОМССО*	5	310	123	98	-

* Применяемый в настоящее время олиго-γ-метакрилоксипропилсилсесквиоксан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции хлорциклофосфазенов с функциональными фенолами и синтезированы ряды новых арилоксициклофосфазенов (АЦФ), содержащих в связанных с атомами фосфора арилокси-радикалах гидроксильные, сложноэфирные, карбоксильные, аллильные, эпоксидные и метакриловые функциональные группы.

Установлены взаимосвязи между условиями указанных реакций, выходом и составами АЦФ, в которых идентифицировано более 70 индивидуальных соединений.

Полученные результаты существенно расширяют синтетические возможности химии олигомерных и полимерных фосфазенов и делают их более доступными для практического использования.

Реологическими и термохимическими методами установлены оптимальные температурно-временные условия получения на основе АЦФ полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

Выводы:

1. Синтезированы и охарактеризованы циклофосфазеновые олигомеры, содержащие в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах одинаковые или различные функциональные группы. Установлены состав и строение этих олигомеров, а также возможность их использование в качестве модификаторов органических полимеров и компонентов связующих для огнестойких или негорючих полимерных композиционных материалов с повышенной термостойкостью.

2. Взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с Na-фенолятом 4-аллил-2-метоксифенола получен и впервые выделен в кристаллическом виде гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазен, рентгеноструктурный анализ которого выявил нехарактерное для тримерного цикла нарушение его планарности.

3. Эпоксидированием аллильных связей гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)-циклотрифосфазена надкислотами получен олигоэпоксид, содержащий до 70 % гексакис(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена и более 30 % димерного

эпоксида, образование которого объяснено межмолекулярным взаимодействием эпоксидной группы одного цикла с ее енольной формой другого эпоксида.

4. Установлены оптимальные условия взаимодействия хлорциклофосфазенов или их частично замещенных производных с дифенилолпропаном и резорцином и получены полигидроксиарилоксициклофосфазены с максимальной степенью замещения хлора и отсутствием гелеобразования.

5. Реакцией гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с эпихлоргидрином синтезированы ряды фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), содержащих до 5 мас.% фосфора, и способных к отверждению обычными или фосфазеносодержащими отвердителями с образованием огнестойких или полностью негорючих композиций.

6. Обнаружено явление частичной или полной замены арилокси-групп в исходных олигоарилоксициклофосфазенах при взаимодействии их с фенолятами других фенолов.

7. На основании реологических исследований и данных совмещенного термического анализа установлены оптимальные условия отверждения ФЭО различными отвердителями и возможности их переработки существующими методами.

8. Обнаружено явление изменения экзотермического эффекта на эндотермический при отверждении ФЭО карбоксилсодержащими фосфазеновыми олигомерами.

9. Использование ФЭО для модификации эпоксидных смол или в качестве компонентов связующих позволило повысить огнестойкость образующихся полимерных композиционных материалов при сохранении или повышении их физико-химических и механических характеристик.

10. Метакрилатсодержащие олигофосфазены прошли успешные испытания в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных материалов в 1,5-2 раза повышающих их основные характеристики и рекомендованы для практического использования.

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

1. Bilichenko Y.V. Novel Epoxy-Aryloxy Cyclotriphosphazenes with Reduced Functionality / Y.V. Bilichenko, Van Thuan P., D.V. Onuchin, R.S. Borisov, I.B. Sokol'skaya, V.V. Kireev // *Polymer Science – Series B.* – 2023. – V. 65. № 6. – P. 746-754. DOI:10.1134/S1560090424600141 (*Scopus, Web of Science*)
2. **Биличенко Ю.В.** Функциональные олигоарилоксициклотрифосфазены и негорючие связующие на их основе / Ю.В. Биличенко, Фам Ван Тхуан, Р.С. Борисов, А.А. Коленченко, В.В. Киреев, // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* – 2023. – том 65. – № 2. – С. 158-163. DOI: 10.1134/S1811238223700364 (*Scopus, Web of Science*)
3. **Биличенко Ю.В.** Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов / Ю.В. Биличенко, Фам Ван Тхуан, Р.С. Борисов, В.В. Киреев // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2022. – том 64. – № 6. – С. 450-458. DOI: 10.31857/S2308113922700267 (*Scopus, Web of Science*)
4. Rybyan A.A. Curing of DER-331 Epoxy Resin with Arylaminocyclotriphosphazenes Based on o-, m-, and p-methylanilines / A.A. Rybyan, **Yu.V. Bilichenko**, V.V. Kireev, A.A. Kolenchenko, E.M. Chistyakov // *Polymers.* – 2022. – V. 14. – № 24. – P. 5334. DOI: 10.3390/polym14245334 (*Scopus, Web of Science*)
5. Сиротин И. С. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана / И.С.Сиротин, В.С. Шон, Е.А. Горбунова, Р.С. Борисов, **Ю.В. Биличенко**, Т.И. Кузнецова, В.В. Киреев // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2022. – № 2. – С. 30-37. DOI: 10.1134/S1995421222030261 (*Scopus, Web of Science*)
6. Сиротин И.С. Метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры / И.С. Сиротин, В.С. Шон, **Ю.В. Биличенко**, Р.С. Борисов, Е.А. Горбунова, В.В. Киреев // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 107-115. DOI: 10.1134/S1560090422020129 (*Scopus, Web of Science*)
7. Киреев В.В. Успехи в области синтеза олигомерных эпоксифосфазенов пониженной горючести / В.В. Киреев, **Ю.В. Биличенко**, И.С. Сиротин, С.Н. Филатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2022. – Т. – 64. – № 2. – С. 85-106. DOI: 10.1134/S1560090422020051 (*Scopus, Web of Science*)

8. **Биличенко Ю.В.** Олигомерные гидроксарилоксициклотрифосфазены пониженной функциональности на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Зыонг Тьен Нгуен, В.В. Киреев, Р.С. Борисов, И.С. Сиротин, С.Н. Филатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2020. – Т. 62. – № 4. – С. 269-275. DOI:10.1134/S1560090420040028 (*Scopus, Web of Science*)
9. **Биличенко Ю.В.** Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры / Ю.В. Биличенко, Зыонг Тьен Нгуен, Н.С. Лось, И.С. Сиротин, В.В. Киреев, С.Н. Филатов // *Химическая промышленность сегодня.* – 2020. – № 1. – С. 42-47. (*CAS*)
10. Kireev V.V. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / V.V. Kireev, **Y.V. Bilichenko**, A.V. Eroshenko, S.N. Filatov, I.S. Sirotin, R.S. Borisov; Jianxin Mu, D.A. Kuznetsov. // *Polymers.* – 2019. – V. 11. – №. 12. – P. 1914. DOI 10.3390/polym11121914 (*Scopus, Web of Science*)
11. **Биличенко Ю.В.** Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Зыонг Тьен Нгуен, Ю.В. Лобова, Р.С. Борисов., В.А. Поляков, И.С. Сиротин, С.Н. Филатов, В.В. Киреев // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 211-215. DOI: 10.1134/S1560090419030023(*Scopus, Web of Science*)
12. Sarychev I.A. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I.A. Sarychev, I.S. Sirotin, **J.V. Bilichenko**, S.N. Filatov, V.V. Kireev, R.S. Borisov, Jianxin Mu, I.B. Sokolskaya. // *Polymers.* – 2019. – V. 11. – № 4. – P. 614. DOI: 10.3390/polym11040614 (*Scopus, Web of Science*)
13. Киреев В.В. Исследование процессов образования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров методом лазерной масс-спектрометрии / В.В. Киреев, **Ю.В. Биличенко**, Р.С. Борисов, И.С. Сиротин, С.Н. Филатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 172-193. DOI: 10.1134/S1560090418030065 (*Scopus, Web of Science*)
14. Kireev V.V. The processing properties of a phosphazenecontaining epoxy oligomer / V.V. Kireev, **Y.V. Bilichenko**, K.A. Brigadnov, S.N. Filatov, I.D. Simonov-Emel'vano, N.V. Apeksimov, A.R. Nikitina // *International Polymer Science and Technology.* – 2017. – V. 44 – № 4. – P. T25-T27. DOI: 10.1177/0307174x1704400405 (*Scopus*)

15. Бригаднов К.А. Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами / К.А. Бригаднов, **Ю.В. Биличенко**, В.А. Поляков, Р.С. Борисов, К.И. Гусев, Т.А. Рудакова, С.Н. Филатов, В.В. Киреев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58. – № 5. – С. 387-393. DOI: 10.1134/S1560090416050018 (*Scopus, Web of Science*)

16. Симонов-Емельянов И.Д. Реологические и реокинетические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апексимов, Л.М. Кочергина, **Ю.В. Биличенко**, В.В. Киреев, К.А. Бригаднов, И.С. Сиротин, С.Н. Филатов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58. – № 2. – С. 152-156. DOI:10.1134/S1560090416020093 (*Scopus, Web of Science*)

17. Онучин Д.В. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксифосфазенами / Д.В. Онучин, К.А. Бригаднов, И.Ю. Горбунова, И.С. Сиротин, **Ю.В. Биличенко**, С.Н. Филатов, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко, В.В. Киреев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 322–327. DOI: 10.1134/S1560090415050103 (*Scopus, Web of Science*)

18. Сиротин И.С. Олигомерные гидроксиариллоксифосфазены на основе циклических хлорфосфазенов / И.С. Сиротин, **Ю.В. Биличенко**, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев, О.В. Сураева, Р.С. Борисов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С. 1956-1965 DOI: 10.1134/S1070427213120161 (*Scopus, Web of Science*)

19. Сиротин И.С. Эвгенольные производные высших хлорциклофосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе / И.С. Сиротин, **Ю.В. Биличенко**, А.Н. Солодухин, В.В. Киреев, М.И. Бузин, Р.С. Борисов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 551-561. DOI: 10.1134/S1560090413050060 (*Scopus, Web of Science*)

20. Киреев В.В. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных / В.В. Киреев, Н.С. Бредов, **Ю.В. Биличенко**, К.А. Лысенко, Р.С. Борисов, В.П. Чуев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 951-958. DOI:10.1134/S0965545X08060035 (*Scopus*)

Публикации, в рецензируемых изданиях:

1. **Биличенко Ю.В.** Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов /

Ю.В. Биличенко, В. С. Шон, Ф.В. Тхуан, И.С. Сиротин, В.В. Киреев, В.П. Чуев, Б.В. Клюкин, В.Ф. Посохова // Пластические массы. – 2022. – № 3-4. – С. 30-33. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33 (ВАК)

2. **Биличенко Ю.В.** Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка / Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев, В.А. Поляков, И.С. Сиротин // Химическая технология. – 2019. – Т. 20. – № 8. – С. 338-341. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-8-338-341 (ВАК)

Патенты:

1. Пат. 2815991 С1 Российская Федерация, МПК С07F9/6593. Способ получения ариламиноциклотрифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и 2-,3- и 4-метиланилинов / Киреев В.В., Рыбьян А.А., **Биличенко Ю.В.**, Голикова С.И., Коленченко А.А.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - № 2023120326; заявл. 02.08.2023; опубл. 25.03.2024. Бюл. № 9. – 9 с.

2. Пат. 2653533 С2 Российская Федерация, МПК С07F9/659. Способ получения хлорциклофосфазенов / Сиротин И.С., Киреев В.В., Онучин Д.В., **Биличенко Ю.В.**, Бригаднов К.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Полиофит» - № 2015157246; заявл. 31.12.2015; опубл. 11.05.2018. Бюл. № 14 – 6 с.

3. Пат. 2639708 С1 Российская Федерация, МПК С08G59/02, С08G59/06, С08F130/02, С08 63/00. Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения / Сиротин И.С., Бригаднов К.А., **Биличенко Ю.В.**, Онучин Д.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Филатов С.Н., Киреев В.В., Му Цзяньсинь; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - № 2016151252; заявл. 26.12.2016; опубл. 22.12.2017. Бюл. № 36 – 8 с.

4. Пат. 2635097 С2 Российская Федерация, МПК С08L23/10, С08K13/08. Полимерная композиция для получения медицинских изделий / Киреев В.В., Филатов С.Н. **Биличенко Ю.В.**, Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Чистяков Е.М.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - № 2015149477; заявл. 18.11.2015; опубл. 09.11.2017. Бюл. № 31. – 11 с.

5. Пат. 2537403 С1 Российская Федерация, МПК С08G59/02, С08L63/00. Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами /

Сиротин И.С., **Биличенко Ю.В.**, Бригаднов К.А., Киреев В.В.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - № 2013130205/04; заявл. 03.07.2013; опубл. 10.01.2015. Бюл. № 1. – 6 с.

6. Пат. 2375039 С2 Российская Федерация, МПК А61К6/08, С08К5/5399. Стоматологическая полимерная композиция / Чистяков Е.М., **Биличенко Ю.В.**, Киреев В.В., Гапочкина Л.Л., Посохова В.Ф., Чуев В.П.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа» - № 2008102871/15; заявл. 30.01.2008; опубл. 10.12.2009. Бюл. № 34 – 8 с.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. Пашева Е.Ю. Композиционные материалы на основе функциональных арилоксициклотрифосфазенов / Е.Ю. Пашева, Фам Ван Тхуан, **Ю.В. Биличенко**, К.М. Никитина, Д.В. Онучин // Материалы XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Тезисы докладов – Нальчик, Россия. – 2024. – С. 238.

2. Фам Ван Тхуан Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олигомерных карбокси-арилоксициклофосфазенов / Фам Ван Тхуан, Е.Ю. Пашева, **Ю.В. Биличенко**, В.В. Киреев // Материалы XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» – Волгоград, Россия. – 2023. – С. 185-188.

3. Фам Ван Тхуан Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерными карбокси-арилоксициклотрифосфазенами / Фам Ван Тхуан, **Ю.В. Биличенко**, Е.Ю. Пашева, В.В. Киреев // Материалы XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Тезисы докладов – Нальчик, Россия. – 2023. – С.419.

4. Алфёров Д.Л. Новые фосфоразотистые модификаторы для горячего отверждения эпоксидных смол / Д.Л. Алфёров, А.А. Лебедева, М.А. Воронцов, А.А. Рыбян, **Ю.В. Биличенко**, Е.М. Чистяков // Материалы XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Тезисы докладов – Нальчик, Россия. – 2023. – С.21.

5. Фам Ван Тхуан Синтез карбоксилсодержащих смешанных олигомерных арилоксициклофосфазенов / Фам Ван Тхуан, **Ю.В. Биличенко**, В.В. Киреев // Материалы XVIII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Тезисы докладов – Нальчик, Россия. – 2022. – С. 354.

6. Рыбьян А.А. Ариламиноциклотрифосфазеновый модификатор бензоксазиновых олигомеров / А.А. Рыбьян, **Ю.В. Биличенко**, А.А. Коленченко, С.Н. Филатов, И.Б. Сокольская // Материалы XVIII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Тезисы докладов – Нальчик, Россия. – 2022. – С. 307.

7. **Bilichenko Y.** Hydroxy-m-phenoxy cyclotriphosphazenes of reduced functionality and epoxy oligomers based on them / Y. Bilichenko, V. Kireev, A. Kolenchenko, V. Kirillov // XXth International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. – Albena, Bulgaria. – 2020. – P. 61–68.

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Фам Ван Тхуан Композиционные материалы на основе олигомерных карбокси- и эпоксиарилоксициклофосфазенов / Фам Ван Тхуан, Е.Ю. Пашева, **Ю.В. Биличенко**, В.В. Киреев // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, Россия. – 2023. – С. 236.

2. **Биличенко Ю.В.** Эпоксифосфазеновые олигомеры на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, В.В. Киреев, С.Н. Филатов // Тезисы докладов II Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2021. – С. 48.

3. Жуков А.М. Метакриловые производные гидроксиарилоксифосфазенов пониженной функциональности / А.М. Жуков, В.Е. Кириллов, К.Ф. Лупенко, А.А. Кравцова, **Ю.В. Биличенко** // Тезисы докладов II Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2021. – С. 76.

4. Борносуз Н.В. Способ повышения теплостойкости эпоксидной композиции / Н.В. Борносуз, **Ю.В. Биличенко**, Ю.В. Олихова // Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференция и 17-й Школы молодых ученых «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, Россия. – 2020. – С. 32-33.

5. **Биличенко Ю.В.** Гидроксид-м-феноксидтрифосфазены пониженной функциональности и эпоксидные олигомеры на их основе / Ю.В. Биличенко, Н.С. Лось, Т.Н. Зыонг, А.А. Коленченко, В.Е. Кириллов, В.В. Киреев // Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020». – Москва, Россия. – 2020. – С. 110.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и признательность за помощь в выполнении отдельных экспериментов и исследований д.х.н., профессору И.Ю. Горбуновой, д.т.н., профессору И.Д. Симонову-Емельянову, д.т.н., профессору В.П. Чуеву, к.х.н. В.Ф. Посоховой, к.х.н., доценту И.С. Сиротину, к.х.н., доценту Н.С. Бредову, к.х.н, доценту Е.М. Чистякову, к.х.н. К.А. Бригаднову, к.х.н. Р.С. Борису, к.ф-м.н. И.Б. Сокольской, к.х.н. В.А. Полякову, Р.А. Мусинову и всем сотрудникам кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.