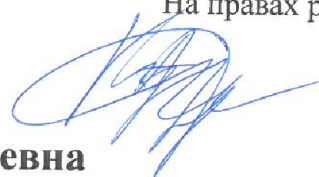


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Кузмич Анастасия Анатольевна

**Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров
и полимеров**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

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

Научный руководитель:

доцент, кандидат химических наук
Сиротин Игорь Сергеевич, доцент кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доцент, доктор химических наук
Щербина Анна Анатольевна, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

кандидат химических наук
Солодухин Александр Николаевич, руководитель направления Частного учреждения «Росатом Технологическое развитие»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «25» сентября 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 в конференц-зале (ауд. 443) Миусского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

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

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

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



Ю.В. Биличенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Дибензоксазины представляют собой гетероциклические соединения, способные без выделения низкомолекулярных побочных продуктов отверждаться с раскрытием цикла с незначительной усадкой и образованием неплавких нерастворимых полимеров с высокими показателями прочности и модуля упругости. Полибензоксазины характеризуются высокими термическими и химическими свойствами, низким влагопоглощением, хорошей огнестойкостью, при контакте с пламенем выделяют малый объем нетоксичного дыма. Благодаря такой совокупности качеств они являются многообещающей альтернативой материалам на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Хотя в сравнении с эпоксидными смолами полибензоксазины менее горючи, без модификации многие из них не отвечают требованиям наивысшего класса огнестойкости V-0 по стандарту UL-94. Поскольку на практике в состав связующих на основе бензоксазинов часто вводят эпоксиды для регулирования технологичности, это еще более ухудшает огнестойкость. Одним из способов компенсации этого нежелательного последствия является использование фосфорсодержащих соединений, которые, с учетом контекста применения в основном в авиации и транспорте, являются практически единственным приемлемым классом антипиренов. Фосфазены, имеющие наивысшие показатели термостойкости в сравнении с другими фосфорсодержащими антипиренами, являются наиболее перспективными модификаторами для получения негорючих полимеров. Однако для ответственных конструкций необходима долговременная стабильность свойств и недопустимо понижение механических характеристик, что возможно только при ковалентном связывании антипирена с матрицей. В отношении бензоксазина задача создания таких антипиренов на основе фосфазенов в настоящее время не решена и является актуальной.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день сообщалось только о применении фосфазенов в качестве антипирена аддитивного типа и о синтезе арилоксифосфазенов с функциональными бензоксазиновыми группами с использованием многоступенчатых, исключительно лабораторных синтетических

методик. В научной и патентной литературе не описаны технологически приемлемые процессы получения бензоксазин-фосфазенов. В то же время ранее на кафедре химической технологии пластических масс разработаны технологические способы синтеза гидроксикарилоксифосфазенов (ГАрФ) и эпоксифосфазенов, что составляют задел для их адаптации к химии бензоксазинов.

Цель работы. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров, олигомеров и полимеров для использования в составе связующих полимерных материалов пониженной горючести.

Задачи работы.

1. Синтезировать бензоксазиновые мономеры на основе дифенолов и ароматических аминов (анилина, толуидина);
2. Разработать методы синтеза исходных гидроксикарилоксициклофосфазенов (ГАрФ) и фосфазенсодержащие бензоксазины на их основе;
3. Выявить возможности использования ариламинофосфазенов в качестве модификаторов с функцией антипирена и катализатора полимеризации бензоксазинов;
4. Оценить применимость синтезированных соединений и композиций на их основе в качестве компонентов связующих полимерных композиционных материалов пониженной горючести.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы:

- синтезированы неописанные ранее бензоксазины на основе бисфенола А и анилина с регулируемым содержанием бензоксазин-фосфазенового компонента;
- впервые обнаружена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов, установлен двухстадийный характер отверждения и определены его температурно-временные характеристики;
- получены полностью негорючие фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции, не уступающие базовым полибензоксазинам по термическим и механическим свойствам.

Теоретическая и практическая значимость. Синтезированные бензоксазин-фосфазены на основе бисфенола А и установленная каталитическая активность ариламинофосфазенов при полимеризации бензоксазинов, а также подтвержденная применимость их в качестве основы двух- (бензоксазин-ариламинофосфазен) и трехкомпонентных (бензоксазин-ариламинофосфазен-эпоксид) композиций дают больше средств для регулирования процессов полимеризации бензоксазинов, что необходимо для расширения линейки связующих для полимерных композиционных материалов на их основе.

Методология и методы исследования. Для анализа химического строения бензоксазиновых мономеров и полимеров в настоящей работе были применены следующие методы: ^1H , ^{31}P и ^{13}C ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Для изучения процесса полимеризации бензоксазиновых мономеров и термомеханических характеристик конечных полибензоксазинов применялись методы ДМА, ДСК и ТГА. Горючесть оценивали по стандарту UL-94.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых фосфазенсодержащих бензоксазинов взаимодействием предварительно полученных гидроксиарилоксифосфазенов на основе бисфенола А и гексахлорциклотрифосфазена.
2. Особенности полимеризации бензоксазинов в присутствии ариламинофосфазенов.
3. Свойства фосфазенсодержащих эпоксидных композиций.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена применением комплекса современных инструментальных методов анализа.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные

процессы и полимеры» (г. Москва, 2019 г.); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (г. Москва, 2019 г.); 22 Международной конференции «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2023 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Bangkok, 2024 г.).

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 8 научных работах, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы 119 страниц, включая 22 рисунка, 12 таблиц, библиографию из 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе обобщены основные направления исследований в области синтеза и полимеризации бензоксазинов, а также особенности их применения в полимерных композиционных материалах.

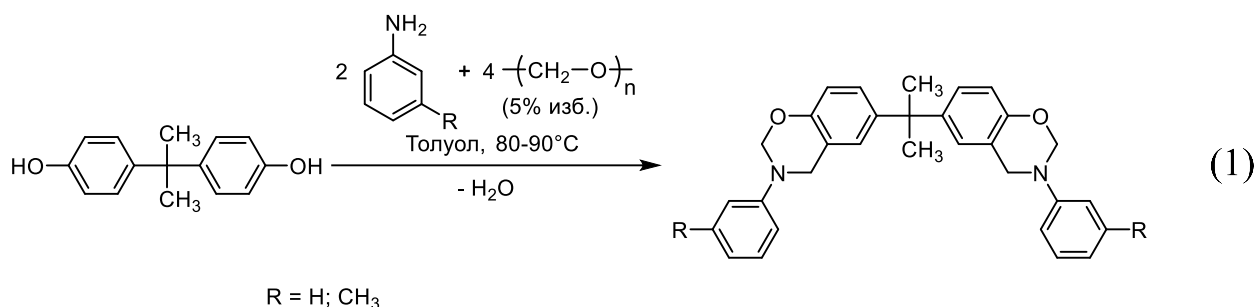
Во второй главе представлены и обсуждены оригинальные результаты в части синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов, **в третьей главе** – результаты исследования полимеризации бензоксазинов в присутствии ариламинофосфазенов и некоторые свойства композиций.

В четвертой главе приведены физико-химические свойства исходных веществ и способы их очистки, описаны методики получения фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и используемые в работе методы анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 2. Бензоксазины на основе дифенолов и гидроксиарилоксифосфазенов и полимеры на их основе

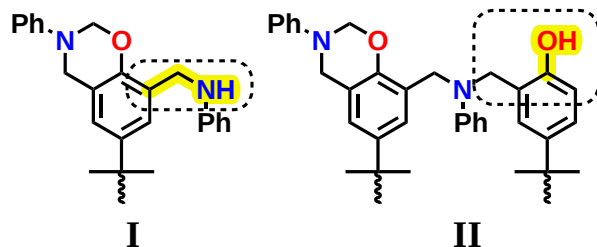
Дибензоксазиновые мономеры типа А синтезировали взаимодействием дифенола, моноамина и параформальдегида в толуоле при 80-90°C по схеме (1). В качестве источника формальдегида наиболее удобным оказалось использование параформальдегида.



Данные ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии (таблица 1) и жидкостной хроматографии подтверждают образование преимущественно целевых продуктов с минимальным количеством примесей (< 2-3%), позволяющим не проводить трудоемкую промывку щелочью.

Примеси, по данным масс-спектрометрии ESI+, в основном представлены олигомерами типов I и II

(малоинтенсивные сигналы в области $\delta_H = 4,47$ м.д. и $\delta_C = 41,81$ м.д.). Их содержание необходимо контролировать ввиду влияния на иницирование полимеризации и огнестойкость.

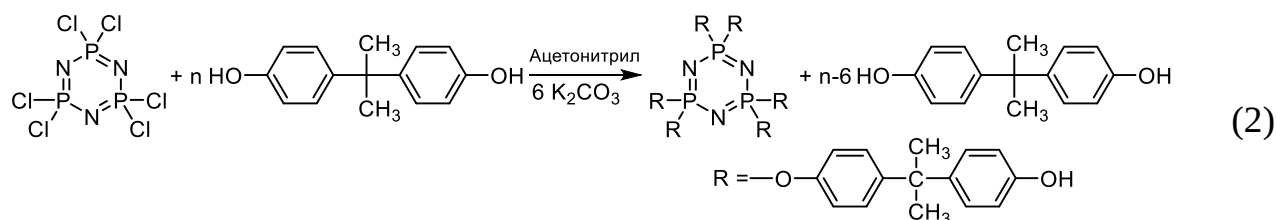


Ранее взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) со смесью натриевых моно- и дифенолятов дифенилолпропана синтезированы гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ) с молекулярной массой до 15 000. Макромолекулы этих полимеров состоят из соединенных диоксиароматическими радикалами фосфазеновых циклов, в которых большая часть остальных атомов хлора замещена на остатки гидроксиарильных групп.

Таблица 1 – Результаты ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии бензоксазинов

Наименование	Реагенты		Химический сдвиг δ_{H} , м.д.			Химический сдвиг δ_{C} , м.д.		
	Амин	Фенол	Оксазиновое кольцо		Амин	Оксазиновое кольцо		Амин
			OCH_2N	ArCH_2N	CH_2	OCH_2N	ArCH_2N	CH_2
BA-a	Анилин	Бисфенол А	5,37	4,62	-	79,13	50,70	-
BA-mt	Мета-толуидин		5,75	4,60	-	78,00	49,90	-

Однако синтез ГАрФ с использованием фенолятов дифенилолпропана неудобен из-за наличия дополнительной стадии их получения и осложнен гетерогенностью процесса. Поэтому мы попытались получить указанные олигомеры непосредственным взаимодействием дифенилолпропана (ДФП, бисфенол А, БФА) с ГХФ по схеме (2) в присутствии K_2CO_3 в среде кипящего ацетонитрила. В связи с полифункциональностью хлорциклофосфазенов и исключением гелеобразования бисфенол А брали в избытке.



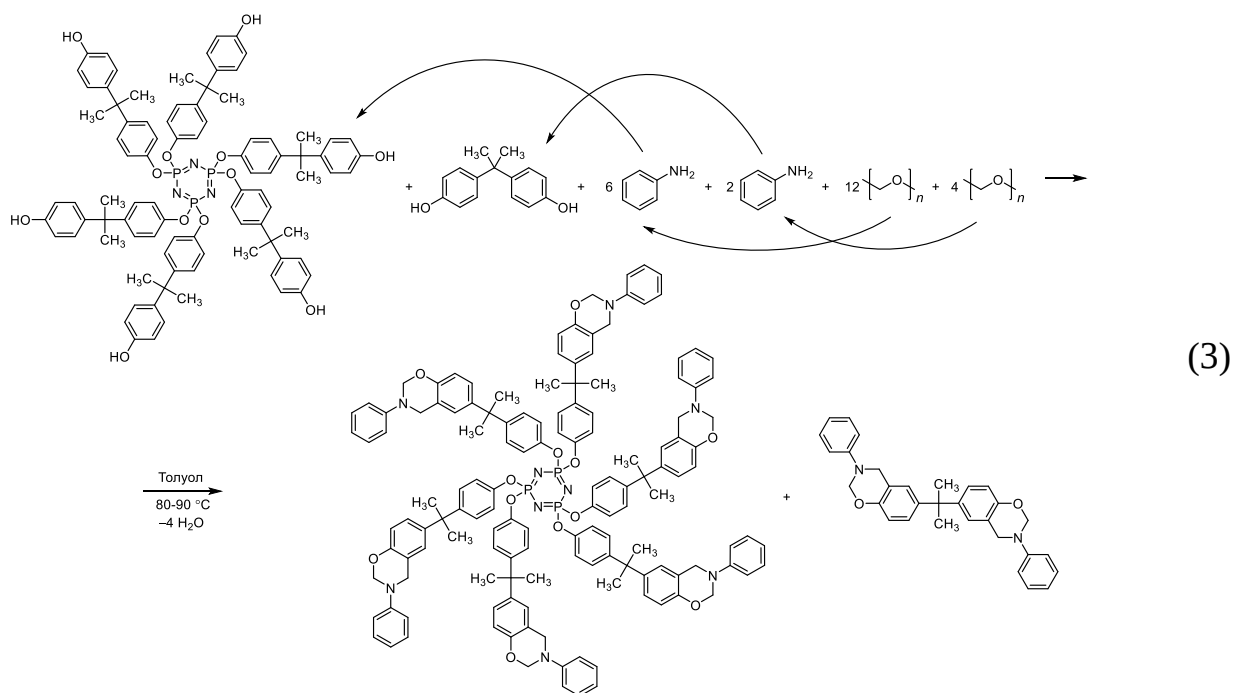
Через три часа после начала реакции, на ^{31}P ЯМР спектре образующихся продуктов наблюдаются сигналы атомов фосфора в полностью замещенном циклотрифосфазеновом ядре, при $\delta_{\text{P}} = 9,86$ м.д, а также сигналы системы AB_2 , $\delta_{\text{A}} = 23,98; 22,96; 21,93$ м.д. и $\delta_{\text{B}} = 8,64; 7,62$ м.д., которые относятся к пентазамещенному циклотрифосфазеновому ядру с одним атомом хлора. Полное замещение атомов хлора в ГХФ на дифенилолпропановый радикал достигается через 12 часов, при мольных соотношениях ГХФ:БФА = 1:12; 1:16 и 1:24.

На MALDI-TOF масс-спектре продуктов реакции, полученных при соотношении ГХФ: БФА = 1:24, молекулярный ион с $m/z = 1500$ относится к гексазамещенному производному, а пики в более высокомолекулярной области с

$m/z = 2774$ и 2546 соответствуют циклолинейным олигомерам с одним и двумя дифенилолпропановыми мостиками между тримерными циклами, соответственно.

Полученные смеси гидроксиарилфосфазенов и дифенилолпропана могут быть разделены методами дробной кристаллизации, либо путем возгонки дифенилолпропана в глубоком вакууме. Однако, с практической точки зрения, наиболее целесообразным представляется использовать полученные продукты без разделения для последующего синтеза фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров в смеси с ВА-а.

Получены бензоксазин-фосфазены (ВР) с различным содержанием фосфазенового компонента. Условия получения ВР были идентичны описанным выше для дибензоксазинов на основе дифенолов (схема (3)).



На ^{31}P ЯМР спектрах фосфазенсодержащих олигомерных бензоксазинов во всех случаях наблюдается синглетный сигнал $\delta_P = 9,83$ м.д., на основании чего можно сделать вывод о том, что фосфазеновое кольцо не подвергается каким-либо побочным превращениям в условиях данной реакции, и фосфазен остается гексазамещенным.

Отнесение сигналов приведены на ЯМР спектрах ^1H (таблица 2) и ^{13}C . Из представленных данных видно, что наряду с сигналами протонов оксазинового кольца $\delta_H = 4,62$ (Ar-CH₂-N) и $\delta_H = 5,37$ м.д. (O-CH₂-N), и сигналами атомов

углерода при $\delta_C = 50,70$ и $79,13$ м.д., соответственно, присутствуют мало интенсивные сигналы протона $\delta_H = 4,47$ м.д. и углерода $\delta_C = 41,81$ м.д., которые указывают на образование незначительного количества олигомеров с аминотиленовым «мостиком» Манниха.

Таблица 2 – Данные ^1H ЯМР спектроскопии фосфазенсодержащих бензоксазинов

Образец	Содержание фосфазенового фрагмента (вычисленное), %	Относительная интенсивность сигналов протонов групп (м.д.)			
		-CH ₂ -O- с $\delta_H = 5,37$	-CH ₂ -N- с $\delta_H = 4,62$	-CH ₂ -N- (олигомер) с $\delta_H = 4,48$	-CH ₃ с $\delta_H = 1,63$
ВА-а	0	1,00	1,00	0,02	1,49
ВР-1	27	1,00	1,01	0,13	2,05
ВР-2	40	1,01	0,99	0,17	2,39
ВР-3	52	1,00	1,01	0,29	3,19

На ^{13}C ЯМР спектрах возникают различия в химических сдвигах атомов углерода в бензольном кольце бисфенола А (рисунок1). В случае, когда образуется оксазиновое кольцо, атом углерода в мета-положении имеет химический сдвиг $\delta_C = 126,4$ м.д. (д), а при олигомеризации соединением двух или трех бензоксазиновых структур связями -CH₂N(C₆H₅)CH₂ он смещается к $\delta_C = 127,7$ м.д.

Для изучения высокомолекулярной фосфазен-бензоксазиновой фракции в синтезированных продуктах, использовали хромато-масс-спектрометрию с ионизацией электроспреем. На ESI⁺ масс-спектрах фосфазенсодержащего бензоксазина ВР-1, появляются молекулярные ионы с $m/z > 1000$ (1116, 1140, 1202, 1289, 1535). Можно предположить, что ионы с $m/z > 1000$ принадлежат фосфазенсодержащим бензоксазиновым олигомерам.

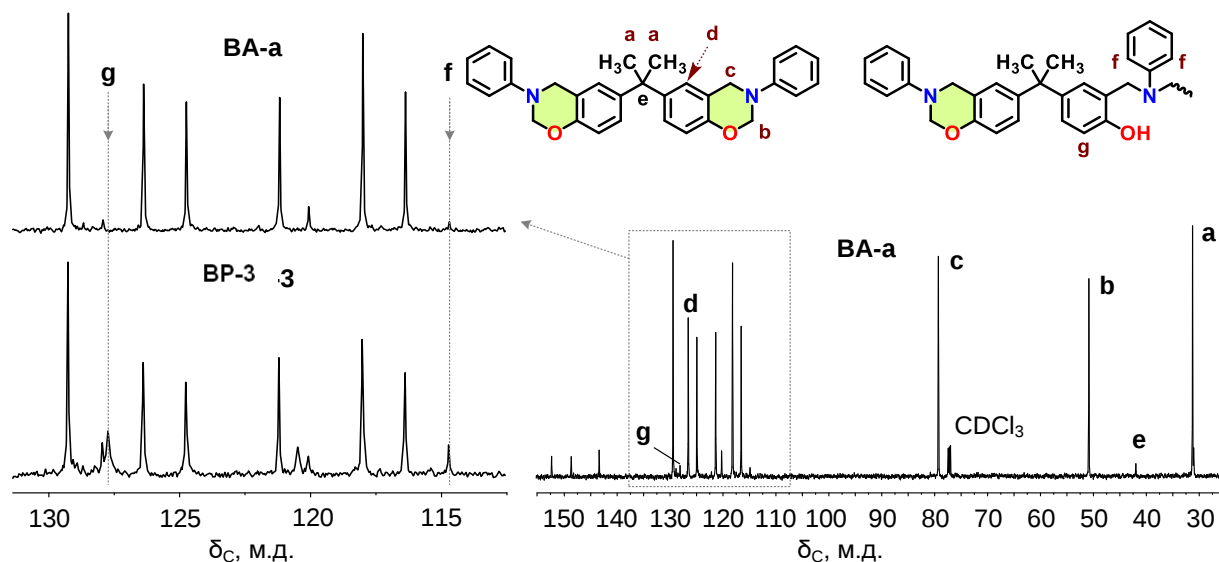


Рисунок 1 – ЯМР ^{13}C -спектры бензоксазинов типа А на основе анилина и бисфенола А (ВА-а) или ГАрФ (ВР)

Содержание в полученных смесях фосфазенового компонента (таблица 3), определенное по данным гель-проникающей хроматографии и по данным элементного анализа на фосфор, удовлетворительно согласуются между собой и с вычисленными значениями.

Таблица 3 – Молекулярно-массовые характеристики и состав олигомерных бензоксазинов

Образец	ГАрФ в исходной смеси, %	Функциональность (БФ / смеси)	Молекулярно-массовые характеристики			Содержание в продукте, %		T_g , °C	Категория UL-94
			M_n	M_w	M_w/M_n	P^1	Фосфазен ²		
ВА-а	-	- / 2	480	610	1,27	0,9/1,1	-	157	-
ВР-1	27	6 / 2.8	570	1240	2,20	0,9/1,1	21/20	164	V1
ВР-2	40	6 / 3.2	570	1830	3,23	1,4/1,6	32/25	158	V1
ВР-3	52	6 / 4.0	910	5800	6,38	1,9/2,5	44/50	158	V0

¹ Вычислено / найдено. ² Вычислено / найдено по элементному анализу / по ГПХ.

Процесс отверждения серии полученных фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров и мономера сравнения ВА-а был изучен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (таблица 4). Температуру

стеклования полимеров ВР определяли на образцах массой ~10 мг, предварительно отвержденных по температурному режиму: 1 ч при 150°C, 2 ч при 180°C и 2 ч при 200°C.

Таблица 4 – Результаты ДСК фосфазенсодержащих бензоксазинов в процессе отверждения

Образец	Экзотермические характеристики процесса отверждения				Относительное содержание бензоксазиновых циклов	
	Температура, °C			ΔH , Дж/г	Вычисленное	Найденное
	Начало	Пик	Конец			
ВА-а	233	242	252	346	100,0	100,0
ВР-1	223	234	247	297	87,5	86,0
ВР-2	209	227	250	283	82,0	82,0
ВР-3	181	215	248	247	75,0	71,0

Из таблицы 4 видно, что с увеличением содержания фосфазенового компонента в ВР допустимые условия полимеризации становятся более мягкими. Как и в случае с фосфазенсодержащими эпоксидными смолами, это может быть обусловлено как каталитическом эффектом фосфазеновых фрагментов, так возможным присутствием полифенольных примесей. Температура стеклования полученных полибензоксазинов изменяется незначительно. Понижение экзотермического эффекта при отверждении пропорционально вычисленному содержанию оксазиновых колец (из расчета на 100% выход мономера ВА-а и гексазамещенный фосфазен с шестью оксазиновыми кольцами). Пониженное содержание оксазиновых циклов в образце ВР-3 связано с повышенной долей олигофосфазенов с бисфенольным мостиком в структуре. При содержании фосфазена свыше 30% (1,5% фосфора) в композиции (ВР-2, ВР-3) материал имеет максимальную стойкость к горению по стандарту UL-94 (таблица 5).

При максимальном содержании фосфазена ВР-3 композиция имеет кислородный индекс 39. ВР были негорючими при содержании фосфора 2% и более. Добавление 20-30% фосфазена способствовало повышению прочности композиций на изгиб.

Таблица 5– Термические свойства полибензоксазинов

Параметр	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3
Температура стеклования, °С	157	164	158	158
Кислородный индекс ¹	31/30	32/34	32/36	32/39
Категория по UL-94	V–1	V–1	V–0	V–0
Прочность при изгибе, МПа	60	64	84	75

¹ Рассчитано по уравнению Ван-Кревелена-Ховтайзера / определено по ASTM D2863.

Из сопоставления данных динамического ТГА (табл. 6) при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере видно, что по значениям температур начала потери массы, а также температур 5 и 10%-ной ее потери прослеживается способность циклотрифосфазеновых структур несколько замедлять разложение (окисление). Наибольшим коксовым остатком в инертной среде обладает композиция ВР-1 с 25%-ным содержанием фосфазенового компонента.

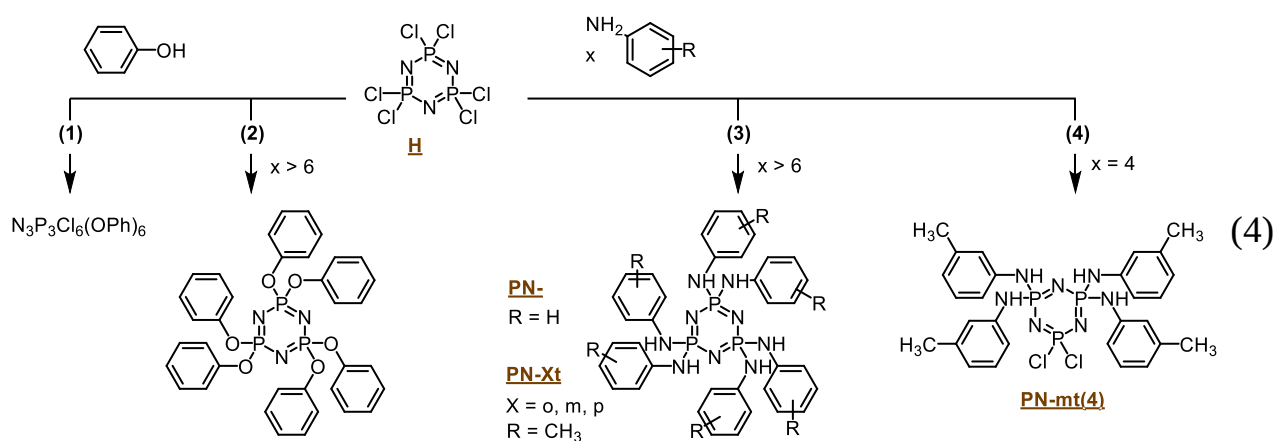
Таблица 6– Результаты термогравиметрического анализа полимеров на основе ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазинов

Параметр	На воздухе				В среде аргона			
	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3
Температуры деструкции (°С)								
Начальная	290	302	312	315	285	303	320	303
T₅ %	318	330	338	336	314	324	338	336
T_{10%}.	351	365	366	363	347	349	363	359
Коксовый остаток (масс.%)								
при 600°С	22	32	35	35	35	40	39	38
при 700°С	0	9	18	19	34	38	38	36
при 800°С	0	1	2	2	33	37	36	35

Глава 3. Полимеризация бензоксазинов в присутствии ариламинофосфазенов

Поскольку немодифицированные базовые полибензоксазины на основе дифенолов (poly-ВА-а, poly-ВА-mt) не всегда достигают максимального уровня стойкости горению (V-0 UL-94), представлялся актуальным поиск новых

антипиренов для их модификации. С учетом известных каталитических свойств имидазолов была выдвинута гипотеза, что аналогичными свойствами могут обладать толуидин-замещенные ариламиноциклотрифосфазены. Влияние ариламинофосфазенов на полимеризацию бензоксазинов и свойства полимеров на их основе оценивали на примере мономера ВА-mt, а в качестве модификаторов использовали синтезированные ранее органофосфазены **PN-ot**, **PN-pt**, **PN-mt**, и **PN-mt4**, а также **ГХФ** и **ГФФ** по схеме (4).



Анализ процессов отверждения композиций мономер ВА-mt – ариламинофосфазен (таблица 7) свидетельствует, во-первых, о заметном понижении значения энтальпии полимеризации во всех системах. В наибольшей степени это проявляется в присутствии 20 м.ч. PN-ot, где тепловой эффект понижается в 1,7 раза. Во-вторых, видно, особенно для системы ВА-mt+PN-mt, что введение катализатора понижает на 20-30°C температуру отверждения композиции. В-третьих, можно констатировать понижение температуры стеклования всех систем при добавлении ариламинофосфазена, наиболее проявляющееся в случае PN-ot и PN-mt -понижение T_c на 34-60 и 42-47°C соответственно. ГФФ практически не влияет на отверждение ВА-mt, то есть является антипиреном аддитивного типа. PN-а плохо диспергировался в системе, поэтому также являлся практически инертным.

Таблица 7 – Параметры отверждения и данные ТГА, ДСК, кислородный индекс отвержденных композиций на основе ВА-mt.

Модификатор	М.ч. фосфазена на 100 м.ч. мономера	ДСК отверждающейся композиции				Потеря массы по данным ТГА (в среде аргона)			ДСК полимера		Кислородный индекс	UL-94
		Характеристические температуры, °С			ΔН, Дж/г				Тс, °С	Остаточная ΔН, Дж/г		
		начало	пик	конец		Начало, °С	Потеря 5%, °С	Остаточная (800°С), %				
-	-	224,6	233,3	241,8	320	349	359	30	203	38,4	27	V-1
PN-mt	5	203,5	218,0	236,2	312	329	329	26	181	9,3	28	V-1
	10	200,4	216,0	238,2	301	325	327	27	167	-	29	V-1
	15	196,5	214,0	242,3	286	323	327	29	160	-	29	V-0
	20	195,8	217,0	247,2	261	-	-	-	162	-	30	V-0
	30	184,8	209,9	255,7	252	-	-	-	160	-	30	V-0
PN-ot	10	196,4	209,0	225,3	280	-	-	-	178	-	28	V-1
	20	190,6	204,9	222,0	277	-	-	-	195	-	29	V-1
	30	186,7	201,6	218,8	269	-	-	-	190	-	30	V-0
PN-pt	10	196,4	209,0	225,3	280	-	-	-	189	-	28	V-1
	20	190,6	204,9	222,0	277	-	-	-	189	-	28	V-1
	30	186,7	201,6	218,8	269	-	-	-	182	-	30	V-0
ГФФ	10	223,4	232,4	243,1	291	346	350	33	196	21,7	31	V-1
	20	223,7	233,0	243,1	262	343	342	31	187	14,4	30	V-1
	30	224,7	233,5	242,1	254	337	337	29	176	9,1	29	V-0
ГХФ	5	121,7 142,1 ¹	146,1 189,9 ¹	167,5 227,6 ¹	209	299	305	28	161 ¹	0*	29	V-1
	10	122,4 139,2 ¹	143,6 187,1 ¹	167,9 225,8 ¹	216	300	306	30	193 ¹	0*	30	V-0
	15	121,8 134,7 ¹	138,6 185,1 ¹	155,5 224,8 ¹	225	313	320	35	222 ¹	0*	32	V-0
PN-mt4	5	196,4	209,0	225,3	280	307,2	318,3	31.43	159	1,0	30	V-1
	10	190,6	204,9	222,0	277	313,1	320,0	32.51	159	0	31	V-1
	15	186,7	201,6	218,8	269	314,4	320,3	33.49	161	0	31	V-0

¹ второй пик разделения (рисунок 3).

Для определения ключевых термических характеристики по данным ДСК и ТГА все исследуемые композиции также были отверждены при 180°С в течение 6 часов (таблица 7). Степень отверждения в данных условиях растет с увеличением концентрации PN-mt в композициях. Наличие остаточной энтальпии свидетельствует о неполном отверждении составов с содержанием менее 10 м.ч. Увеличение концентрации PN-mt в смеси до 10 масс.ч. и выше приводит к появлению эндотермического пика в области 240°С, соответствующего

температуре плавления чистого PN-mt. Это указывает на неполную совместимость модификатора с матрицей и является, вероятно, одной из причин понижения температуры стеклования, при этом PN-mt хорошо распределяется в матрице и визуально его частицы обнаруживаются только микроскопически и имеют размер 100-300 нм.

Более детально исследовали процесс отверждения в присутствии PN-mt, который был выбран по причине наибольшей термостойкости и совокупности эффектов от его введения. Кинетику отверждения исследовали на примере состава ВА-mt и 10 м.ч. PN-mt основе неизотермических измерений ДСК со скоростями нагрева 5, 10 и 20°C/мин. Использовали два подхода: безмодельный изоконверсионный (метод Фридмана) и модельный подход. Энергия активации была рассчитана методом Фридмана, который заключался в построении зависимости (5) логарифмического уравнения (6), где энергия активации определяется по углу наклона линеаризованной кривой.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha - (1/T), \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (6)$$

Энергия активации процесса отверждения чистого мономера ВА-mt и его смеси с 10 м.ч. PN-mt варьируется в пределах 100-215 и 105-148 кДж/моль соответственно, что свидетельствует об активности катализатора, причем снижение энергии активации выражено при конверсиях выше 60%.

Использование схемы двух последовательных реакций с предварительной дековолюции калориметрической кривой позволило получить достаточно точную модель отверждения (верификация показана на рисунке 2). Наиболее подходящей для двухстадийной схемы отверждения оказалась расширенная модель Праута-Томпкинса (7) и (8).

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (8)$$

Исследование кинетики подтвердило каталитические свойства и выявило сложный, двухстадийный, характер процесса отверждения композиции ВА-mt и 10

м.ч. PN-mt. Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать однозначный вывод о неучастии *орто*- и *пара*- реакционных центров PN-mt в образовании ковалентных связей между PN-mt и ВА-mt по схеме (9).

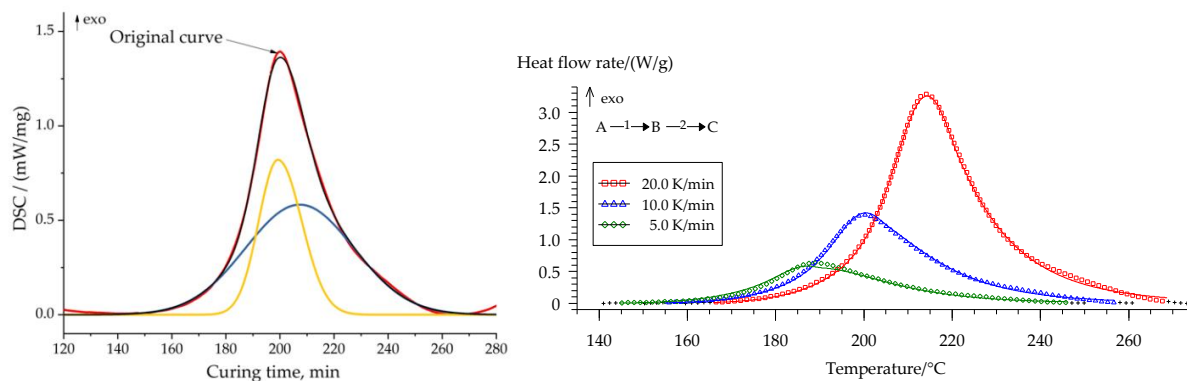
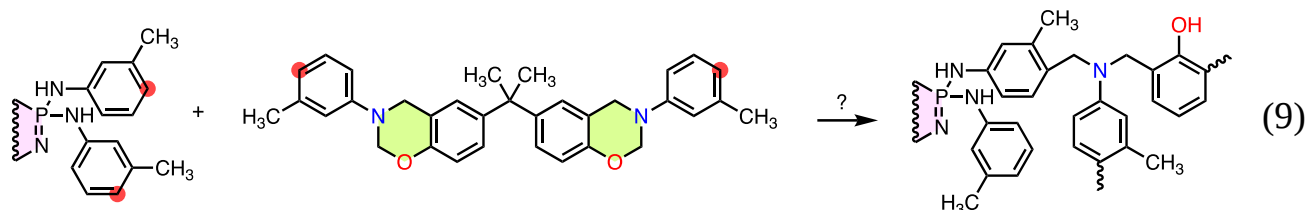
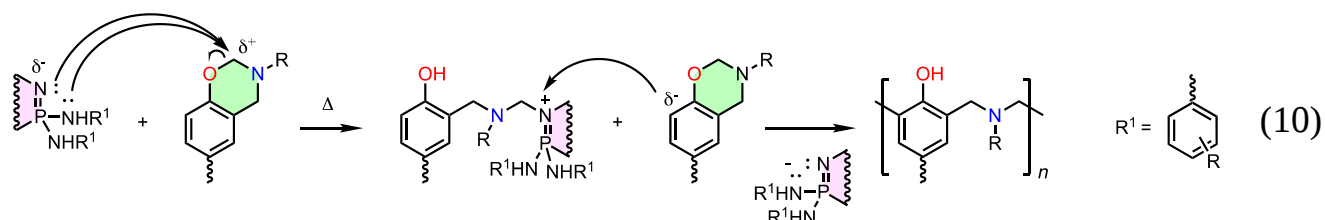


Рисунок 2 – Разделение пиков при скорости нагревания 10°C/мин (а) и сравнение экспериментальных (символы) и расчетных (сплошные линии) кривых ДСК для состава ВА-mt и 10 м.ч. PN-mt: (□) 20°C/мин, (Δ) 10°C/мин, (◇) 5°C/мин



Каталитический эффект, по видимому, обусловлен нуклеофильной атакой неподеленной электронной пары атома азота (вторичного азота в ариламинового радикала или атомов азота фосфазенового цикла) в PN-mt на атом С метиленового мостика в оксазиновом кольце, согласно схеме (10).



Введение ГХФ в композицию способствовало более выраженному проявлению двухстадийного отверждения: низко- (около 140°C) и высокотемпературного (180-200°C). При увеличении содержания ГХФ начинает доминировать низкотемпературная стадия, катализируемая HCl, соответствующая первому пику на кривой ДСК (рис. 3). Получаемый полимер является

теплостойким (T_c до 221,7°C) и хрупким, что объясняется образованием дополнительных поперечных сшивок с участием P-Cl и OH-групп формирующегося полибензоксазина по схеме (11).

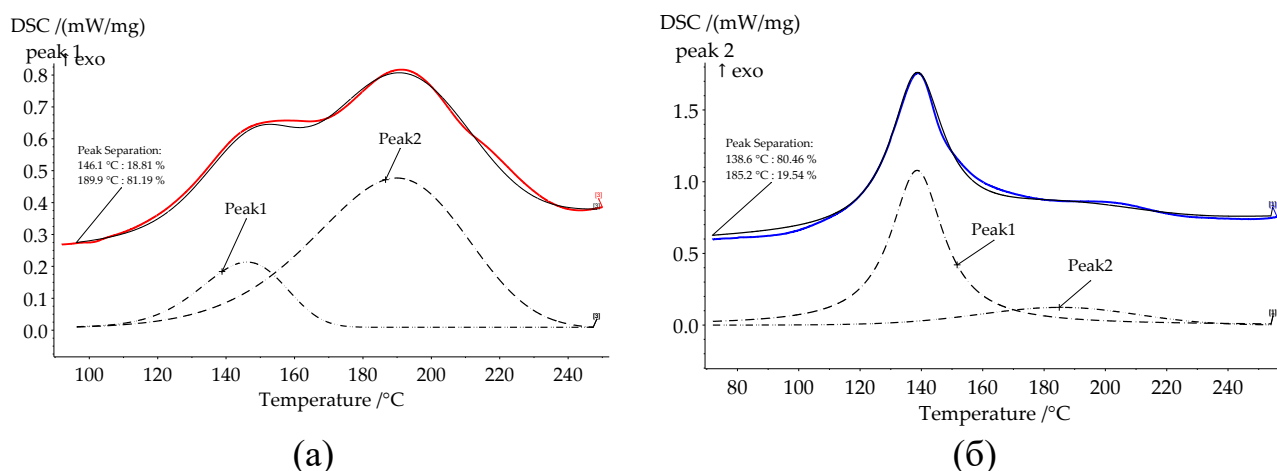
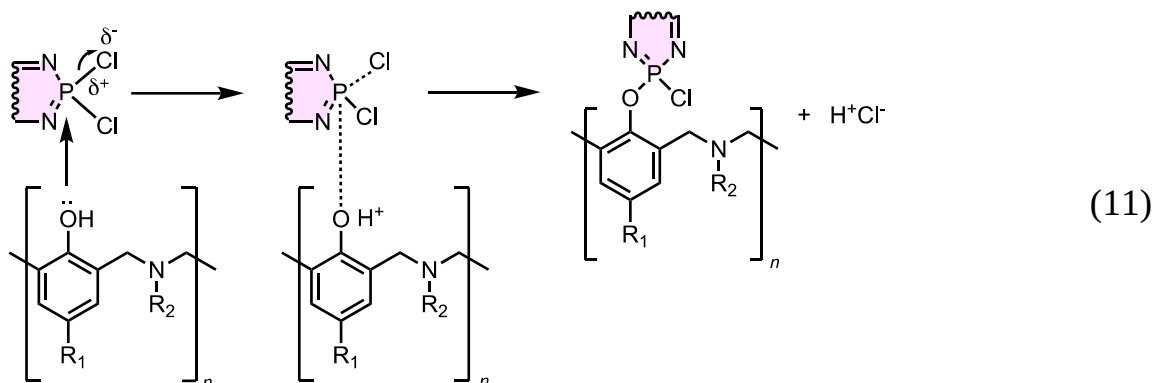
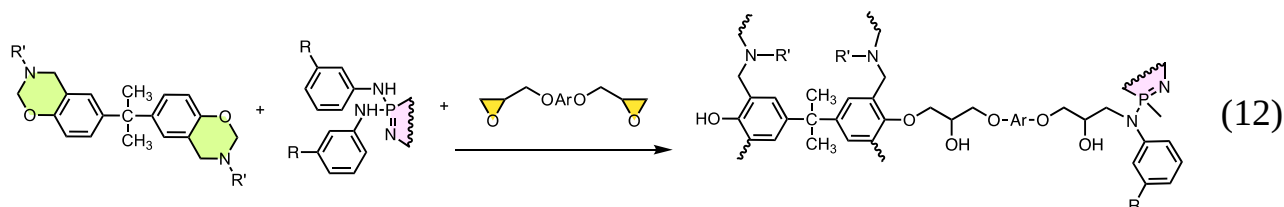


Рисунок 3 – Разделение пиков для составов ГХФ-5 (а) и ГХФ-15 (б)



Несмотря на высокую активность, применение ГХФ на практике осложнено интенсивным выделением хлороводорода, который, являясь высокоактивным катализатором, вызывает гель-эффект. Более перспективными с прикладной точки катализаторами являются PN-mt и PN-mt4. Каталитический эффект последнего обусловлен, помимо нуклеофильности атомов азота фосфазенового ядра и в заместителей, высвобождением HCl. Таким образом, использование PN-mt4 привело к реализации двух различных механизмов катализа, что привело к более выраженному каталитическому эффекту, чем в случае PN-mt. Добавление даже минимальных количеств PN-mt4 приводило к полному отверждению при 180°C. Добавление ГХФ и PN-mt4 по данным ТГА заметно снизило температуру начала термического разрушения, остальные модификаторы также снижали температуру начала потери массы, но не существенно.

Для обеспечения взаимодействия всех компонентов системы в состав композиции была введена низкомолекулярная эпоксидная смола на основе бисфенола А, аналогичная марке ЭД-20. В такой трёхкомпонентной системе возможны реакции полимеризации бензоксазина, взаимодействие эпоксидной фазы с аминогруппами и с фенольными группами полибензоксазина (схема (12)):



При эквивалентном соотношении компонентов (по функциональным OH, NH, эпоксидным группам, ВА-mt:PN-mt:ЭД-20 = 1:0,33:2 моль) система является горючей. Однако в указанной системе при 180°C преимущественно происходит только полимеризация бензоксазина, а менее реакционно способные пары эпоксид-ариламинофосфазен и эпоксид-полибензоксазин взаимодействуют только при 200°C и выше. Поэтому количество эпоксидного олигомера не оказывает существенного влияния на начальную стадию полимеризации, а на завершающей стадии даже при его малых количествах все равно происходит ковалентное (по данным ИК-спектров) включение ариламинофосфазена в полимерную сетку. С использованием данного принципа могут быть получены полностью негорючие композиции на основе мономеров ВА-mt и др., содержащие >10-20 м.ч. PN-mt и 5-30 м.ч. активного эпоксидного разбавителя с теплостойкостью 190-200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные методики синтеза бензоксазиновых мономеров типа А на основе бисфенола А и анилина, а также их фосфазеновых аналогов на основе гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ) и проведенный анализ продуктов позволяет сделать **выводы** о том, что:

1. 5%-й избыток параформальдегида способствует уменьшению побочных олигомеров со свободными NH и OH-группами, что позволяет на стадии выделения продукта отказаться от трудоемкой стадии промывки реакционной смеси щелочным раствором для удаления указанных примесей;

2. на основе предварительно синтезированных гидроксарилоксифосфазенов могут быть получены негорючие бензоксазины с содержанием гексафункционального фосфазенового компонента до 50%.

Рассмотренная возможность применения фосфазенов в качестве катализатора полимеризации и антипирена одновременно при получении полимеров на основе ВА-*mt* с введенным ГХФ или продуктам его взаимодействия с анилином (PN-*a*) и *o*, *m*, *n*-толуидинами (PN-*ot*, PN-*mt*, PN-*pt* соответственно), а также тетразамещенного геминального производного PN-*mt*(4) и ГФФ позволяет сделать следующие выводы:

– PN-*a* оказался неприменим из-за плохой совместимости с матрицей, а ГФФ не влиял на полимеризацию, но проявлял свойства антипирен аддитивного типа. PN-(*o*, *m*, *p*)*t*, PN-*mt*(4) и особенно ГХФ понижали тепловой эффект и температуру полимеризации до 180-150°C, которая в их присутствии приобретала выраженный двухстадийный характер;

– каталитическая активность фосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазина снижалась в ряду: **ГХФ > PN-*mt*(4) > PN-*mt* ≈ PN-*ot* > PN-*pt* > PN-*a* > ГФФ** (не активен). Введение 10 м.ч. и более любого из фосфазенов позволяло достичь категории негорючести V-0 по стандарту UL-94;

– получены полностью негорючие ковалентно-связанные трехкомпонентные системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен.

Дальнейшими направлениями исследования является разработка связующих каталитического отверждения и полимерных композиционных материалов на основе разработанных композиций.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Sirotin I.S. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines/ I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, **A.A. Kuzmich**, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 6. – P. 1225-1242. DOI: 10.3390/polym12061225. (**WOS, Scopus**).

2. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,30-Dichloro-4,40-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization/ V.V. Petrakova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.A. Sarychev, V.V. Shutov, **A.A. Kuzmich**, N.V. Bornosuz, M.V. Gorlov, N.V. Pavlov, A.V. Shapagin, R.R. Khasbiullin, I.S. Sirotin // *Polymers*. – 2021. V. 13. – №9. – P. 1421-1439. DOI: 10.3390/polym13091421 (**WOS, Scopus**).

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях:

1. Сарычев И.А. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / И.А. Сарычев, **A.A. Кузмич**, В.В. Воробьева // Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – М.: Перо Москва, 2018. – С. 188.

2. **Кузмич А.А.** Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / А.А. Кузмич, И.С. Сиротин, В.В. Воробьева, И.А. Сарычев // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019 года. Программа и тезисы докладов. – М.: ИНЭОС РАН, 2019. – С. 103.

3. Воробьева В.В. Синтез бензоксазинов на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) и исследование реакции конденсации / В.В. Воробьева, **A.A. Кузмич**, И.А. Сарычев, И.С. Сиротин // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т.33, №6 (216). – С. 15-17.

4. Воробьева В.В. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / В.В. Воробьева, И.А. Сарычев, **A.A. Кузмич** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский,

А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2019. ISBN 978-5-317-06100-5.

5. **Кузмич А.А.** Разработка методики оценки свойств бензоксазиновых полимеров / А.А. Кузмич, И.С. Сиротин // Авиация и космонавтика: Тезисы 22 Международной конференции, Москва, 20-24 ноября 2023 года. – Москва: Издательство «Перо», 2023. – С. 295.

6. Sirotnin I.S. Benzoxazine polymerization in presence of aryloxyphosphazenes and arylaminophosphazenes / I.S. Sirotnin, **A.A. Kuzmich**, V.V. Petrakova, V.V. Shutov // ISPBZ-2024. 5th International symposium on polybenzoxazines: Book of abstracts. – Bangkok: Chulalongkorn University, 2024. – P. 23.