

На правах рукописи

Терехов

**ТЕРЕХОВ ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ  
АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ  
КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

**Москва – 2014**

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук  
**Филатов Сергей Николаевич**  
доцент кафедры химической  
технологии пластических масс  
Российского химико-технологического  
университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
**Шапошникова Вера Владимировна**  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук

кандидат химических наук  
**Монин Евгений Алексеевич**  
начальник лаборатории  
ГНЦ РФ Государственного научно-  
исследовательского института химии и  
технологии элементоорганических  
соединений

Ведущая организация:

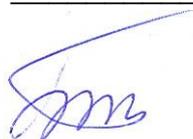
Московский государственный  
университет тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «22» октября 2014 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом  
университете имени Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в  
конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Биличенко Ю.В.

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Особое место среди гибридных органо-неорганических соединений занимают цикло- и полифосфазены. Благодаря устойчивости к горению, значительной термостойкости, стойкости к излучениям, биологической инертности и высоким механическим показателям, олигомерные и полимерные фосфазены нашли применение в различных областях науки и техники в качестве гидравлических жидкостей и смазок, средств доставки лекарств, ионных жидкостей, ядер для создания дендримерных структур, в тканевой инженерии и пр. Отдельно следует отметить использование органофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства полимерных композиционных материалов.

Несмотря на наличие довольно значительного массива научных исследований и практических разработок в этой области (среди наиболее известных ученых, изучающих фосфазены, можно выделить Г.Р. Олкока, М. Бекке-Геринг, М. Глериа, В.В. Киреева и др.), широкое промышленное применение органофосфазенов сдерживается сложностью их получения и необходимостью создания технологически адаптированных методов синтеза. Поэтому исследования и разработка новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтез новых уникальных олигомерных и полимерных соединений этого класса является актуальной научной задачей.

**Целью настоящей работы** является синтез функциональных олигомерных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способные образовывать химические связи с высокомолекулярными соединениями и эффективно влиять на свойства композиционных материалов на их основе. Для достижения поставленной цели в работе решаются такие **задачи**, как получение и характеристика гексазамещенных арилоксициклофосфазенов, содержащих до шести вышеперечисленных групп, исследование свойств и возможности применения олигофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства полимерных материалов.

**Научная новизна.** Разработан новый более эффективный метод синтеза гексакис-п-аминофеноксидциклотрифосфазена (АЦФ) с использованием защитной азометиновой группы и установлена высокая эффективность АЦФ как отвердителя-

модификатора композиций на основе эпоксидных олигомеров. С использованием защитной аллилокси-группы впервые синтезирован, выделен и охарактеризован гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен. Разработан удобный способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп, на основе которых получены олигомеры, содержащие в своем составе метилольные или эпоксидные группы. При эпоксидировании ненасыщенных олигофосфазенов надкислотами установлен ряд активности последних: м-хлорнадбензойная > надуксусная > мононадфталевая > надмуравьиная кислота.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Синтезированные соединения представляют интерес в качестве прекурсоров для получения на их основе самоорганизующихся наноразмерных структур с заданной формой и геометрией, а также дендримеров, которым все больше внимания уделяют в современном научном мире. Синтезированные в работе олигоэпоксифосфазены с молекулярной массой 1000-1600 и эпоксидным числом 5-8% при отверждении образуют огнестойкие и полностью негорючие композиции с повышенными эксплуатационными характеристиками. Эти композиции представляют несомненный интерес для различных областей науки и техники.

**Методология и методы исследования.** В ходе выполнения работы были синтезированы и охарактеризованы при помощи современных методов анализа ( $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ТГА, ДСК и др.) ряд функциональных олигофосфазенов и определены оптимальные условия их получения. Оценка практически ценных свойств была осуществлена в соответствии с системой государственных и международных стандартов.

**Положения, выносимые на защиту:** новый подход к синтезу п-аминофеноксидциклотрифосфазена через защитную азометиновую группу; установление условий получения нового гексазамещенного арилоксициклофосфазена, содержащего шесть гидроксильных групп; синтез эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров методом эпоксидирования; новые гидроксид- и эпоксисодержащие арилоксициклофосфазены с регулируемым количеством функциональных групп и их использование при модификации различных полимерных материалов.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Все результаты получены экспериментально, воспроизводимы и с широким, квалифицированным использованием современных физико-химических методов исследования. Все полученные данные и положения работы опубликованы в российских и международных рецензируемых научных журналах (в том числе рекомендуемых ВАК) и обсуждены на Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Москва, 2012); 8-ом и 9-ом Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2012 и 2013); XI International Congress of Young Chemists – «YoungChem2013» (XI Международный конгресс молодых химиков, Познань, Польша, 2013); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров – «Олигомеры 2013» (Ярославль, 2013); 6-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014» (Москва, 2014).

**Основное содержание работы.**

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 26 рисунков, 6 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, содержащего \_\_ наименований.

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, отражена степень ее разработанности, новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, а также методы исследования, положения, выносимые на защиту, и степень достоверности и апробация результатов.

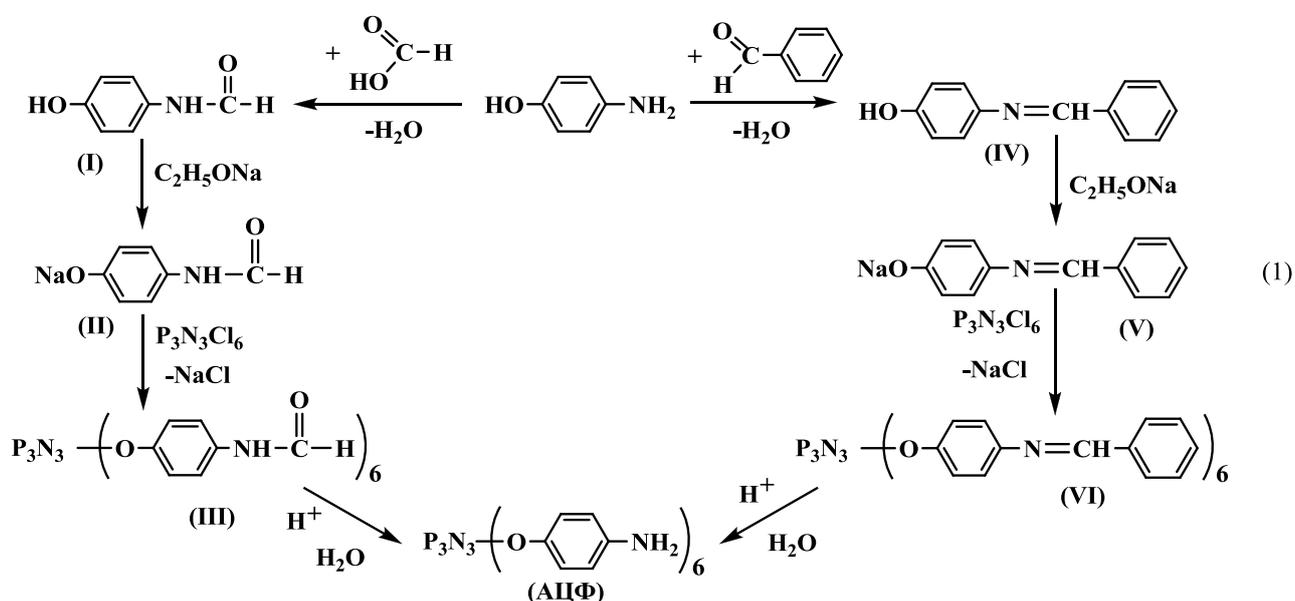
**Литературный обзор** состоит из пяти основных разделов, в которых проведен анализ публикаций по теме диссертации. В первых двух разделах изложены методы получения цикло- и полифосфазенов, а также способы получения органоциклофосфазенов, отмечены сферы их использования. В остальных разделах проведен обзор способов получения функциональных арилоксициклофосфазенов, их свойств и применения, отражены актуальные современные направления исследований в этой области и рассмотрены возможные пути введения некоторых функциональных групп.

В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны методики синтеза и очистки исследуемых индивидуальных фосфазенов и олигомеров, а также использованные в работе методы исследования.

В обсуждении результатов сопоставлены и проанализированы методы синтеза различных функциональных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способные образовывать химические связи с различными высокомолекулярными соединениями и эффективно улучшать свойства композиционных материалов на их основе.

### 1 Синтез и свойства аминосодержащих арилоксициклофосфазенов

Для существенного упрощения метода синтеза гекса(п-аминофенокси)циклотрифосфазена (АЦФ) был использован доступный п-аминофенол с защищенной аминогруппой. Из легко удаляемых защитных групп, устойчивых в щелочной среде, были выбраны азометиновая (основание Шиффа) и формильная группы:



Ввиду низких выходов и сложности очистки продуктов при использовании формильной защитной группы, в качестве основного способа получения арилоксициклотрифосфазена с аминными группами был выбран метод с использованием основания Шиффа.

Бензилиден-4-аминофенол (IV) синтезировали реакцией п-аминофенола с бензальдегидом в среде этилового спирта. Полученное соединение представляет

собой игольчатые кристаллы светло-желтого цвета с температурой плавления 182-184°C. Фенолят полученного бензилиден-4-аминофенола получали переалкоголизом из этилата натрия. Реакцию с ГХФ проводили в среде сухого ТГФ при температуре кипения растворителя при мольном соотношении фенолят : ГХФ равном 8. Строение полученного вещества подтверждали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии.

Снятие защиты с аминогруппы осуществляли гидролизом соединения **VI** в присутствии разбавленной соляной кислоты. Температура плавления полученного АЦФ составляет 160-162°C. На MALDI-TOF масс-спектре АЦФ все сигналы ( $m/z$  784  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 806  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  и 822  $[\text{M}+\text{K}]^+$ ) отвечают молекулярным ионам искомого соединения. АЦФ был использован в качестве отвердителя промышленной смолы ЭД-20, а полученные композиции были испытаны на стойкость к горению по ГОСТ 28157-89. При изучении режимов отверждения было установлено, что совмещение АЦФ с ЭД-20 хорошо протекает уже при температуре 80-90°C, а отверждение – при 130°C (2 часа, 95% гель-фракции). Количество АЦФ, необходимое для образования гель-фракции с выходом >95%, соответствует расчетному и составляет 39% от массы связующего.

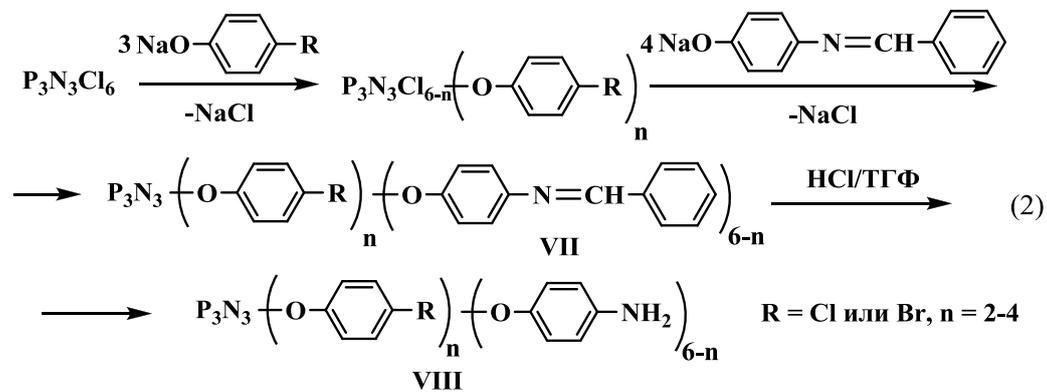
Таблица 1 – Состав и свойства отвержденной с помощью АЦФ и его смесями с этилендиамином смолы ЭД-20 (гель-фракция 95%)

Опыт №	Отвердители, масс %		Время горения горизонтально закрепленного образца, с	Наличие горящих капель, поджигающих вату	Категория стойкости к горению
	АЦФ	Этилендиамин			
1	0	8,4	110	Да	ПГ
2	5	7,2	73	Нет	ПГ
3	15	5	41	Нет	ПГ
4	39	0	4	Нет	ПВ-1*

\* Время горения вертикально закрепленного образца 7 с; после второго приложения пламени 28 с.

Испытания по стойкости к горению отвержденных с помощью АЦФ эпоксидных смол проводили в соответствии с ГОСТ 28157-89 (таблица 1). Было установлено, что при постепенном увеличении содержания АЦФ в композициях увеличивается их устойчивость к горению, а при использовании в качестве отвердителя только АЦФ композиция относится к одной из наивысших категорий стойкости к горению ПВ-1. По данным динамического ТГА ( $\Delta T=10$  град/мин, аргон) у образца 2 с 5% АЦФ температура начала разложения повышается с  $290^{\circ}\text{C}$  (образец 1) до  $330^{\circ}\text{C}$ , а при использовании для отверждения только АЦФ (образец 4) до  $350^{\circ}\text{C}$ .

С целью дальнейшего повышения эффективности АЦФ как отвердителя-антипирена был осуществлен синтез аминифенольного производного на основе ГХФ, *p*-аминофенола и галогенфенолов по следующей схеме:



Присоединение феноксирадикалов к исходному ГХФ осуществляли последовательным замещением атомов хлора галогенфенолятом в растворе ТГФ без нагревания в течение 2 часов, затем фенолятом основания Шиффа при кипении растворителя в течение 8 часов. На MALDI-TOF масс-спектре полученного соединения присутствует множество пиков, свидетельствующих о статистическом характере замещения и отвечающих молекулярным ионам фосфазенов с различным соотношением присоединившихся радикалов. Основные пики отвечают молекулярным ионам фосфазенов с четырьмя, тремя и двумя аминогруппами.

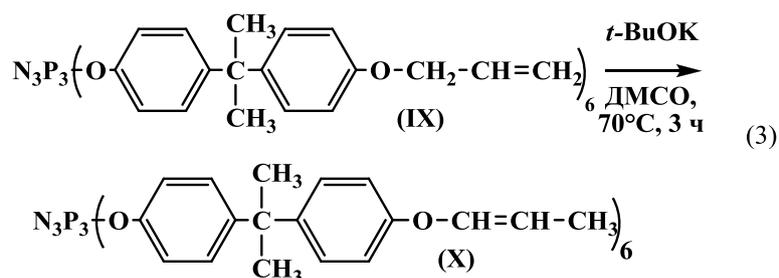
Полученные смешанные циклофосфазены в отличие от АЦФ хотя и содержат 2-4 аминогруппы, но так же хорошо отверждают эпоксидные олигомеры. Наличие в их составе 12-16% хлора или брома делает их более эффективными антипиренами.

## 2 Получение гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена

Фосфазены с гидроксильными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах являются важными промежуточными продуктами при получении широкого спектра соединений и материалов с улучшенными характеристиками, в том числе термостойких фенолформальдегидных смол. Поэтому целью данного раздела был синтез гексагидроксисодержащего арилоксициклотрифосфазена на основе дифенолпропана (ДФП). Так как ДФП является бифункциональным соединением, одну из его гидроксильных групп замещали защитной группой, в качестве которой нами была использована аллильная, т.к. она является легко вводимой и устойчивой.

С использованием в качестве модельного соединения диаллилового эфира ДФП были проверены различные варианты постановки и снятия такой защитной группы. Наилучших результатов удалось добиться при изомеризации двойной связи с использованием сильного основания *трет*-бутоксид калия до проп-1-енил производного. Гидролиз проп-1-енилового эфира с использованием различных реагентов (соляная кислота,  $\text{HgCl}_2/\text{HgO}$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$ ) проходит достаточно легко.

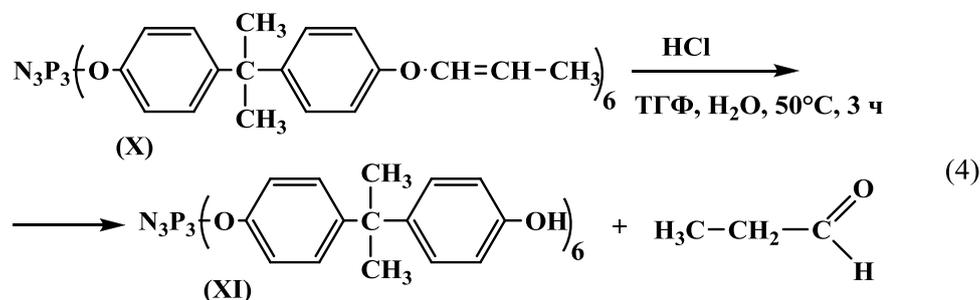
Синтез гексазамещенного производного моноаллилового эфира дифенолпропана и ГХФ был разработан на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева ранее. Изомеризацию двойной связи проводили в присутствии *трет*-бутоксид калия в безводном ДМСО:



При комнатной температуре полная изомеризация происходит только за 20-25 часов, однако повышение температуры до  $70^\circ\text{C}$  способствует ускорению реакции и процесс проходит уже за 3-5 часов. Синглет на  $^{31}\text{P}$  спектре при 9,41 м.д. свидетельствует о том, что в результате реакции с сильным основанием не происходит каких-либо изменений в фосфазеновом кольце. На ЯМР  $^1\text{H}$  спектре наблюдается исчезновение сигналов протонов аллильной (6,25-5,91, 5,47-5,21 и 4,61-

4,45 м.д.) и появление сигналов протонов изомеризованной группы (6,27-6,11, 4,78-4,58 и 1,63-1,50 м.д.). На MALDI-TOF масс-спектре присутствует пик только искомого молекулярного иона с  $m/z$  1739  $[M+H]^+$  (расч. 1738).

В присутствии хлорида ртути или йода гидролиз проп-1-енилового эфира **X** проходит довольно быстро, однако анализ  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектров продукта показал, что процесс сопровождается частичной деструкцией фосфазенового цикла. При окислительном гидролизе с перманганатом калия за 24 часа при комнатной температуре удалялись лишь от 1 до 3 защитных групп с молекулы фосфазена. Гидролиз соединения **X** в присутствии соляной кислоты приводил к наилучшим результатам:

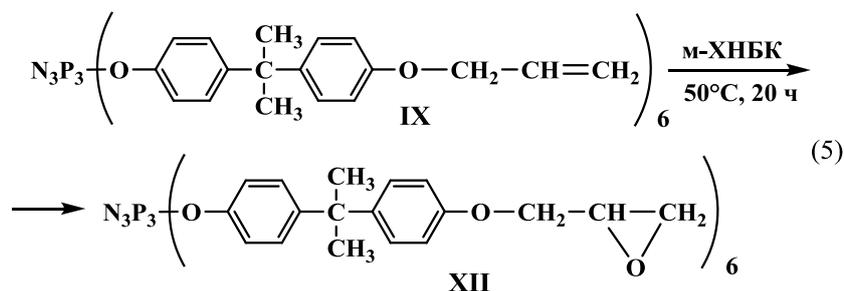


За 3 часа при  $50^\circ\text{C}$  удалялись все проп-1-енильные группы и после очистки выход продукта составил 87%, что подтверждают ЯМР спектры соединения **XI**. Содержание фенольных групп в продукте реакции, определенное методом кондуктометрического титрования, составило 6,75% (теоретическое 6,81%), что свидетельствует о получении производного **XI**. Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии так же подтверждают образование индивидуального соединения **XI** с шестью свободными гидроксильными группами (основной пик с  $m/z$  1500  $[M+H]^+$  и пик с  $m/z$  1522  $[M+Na]^+$  отвечает молекулярным ионам искомого соединения).

### 3 Синтез эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров эпексидированием ненасыщенных связей

В развитие ранее проведенных исследований по эпексидированию эвгенольных и аллилоксиарилокси-производных фосфазенов, в настоящей работе определены оптимальные условия эпексидирования аллилокси-групп в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах. При эпексидировании модельного соединения – диаллилового эфира дифенолпропана – установлена наибольшая эффективность м-

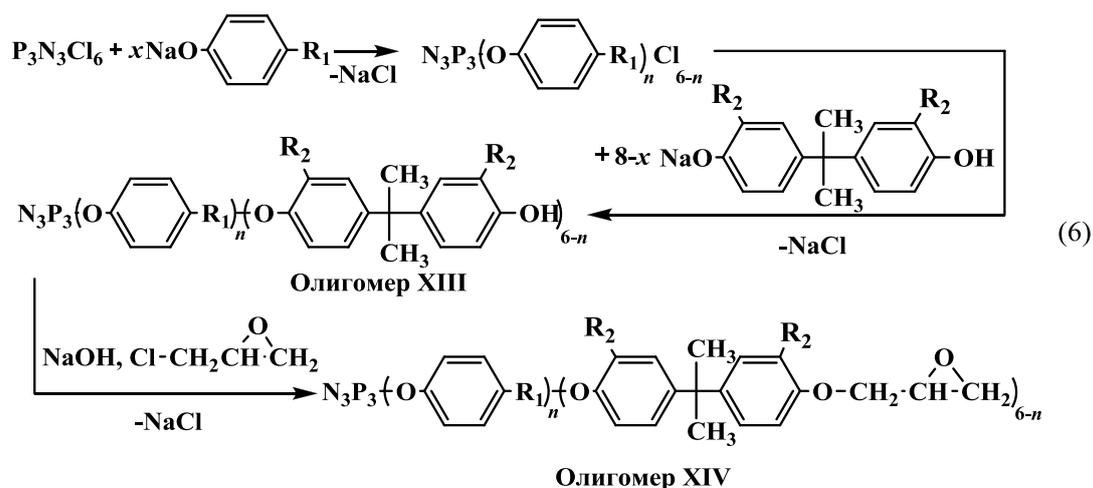
хлорнадбензойной кислоты, которая была использована для синтеза эпоксифосфазенов на основе аллилоксипроизводных:



Протонный ЯМР спектр показал, что эпосидирование проходит не полностью: из интегральных интенсивностей протонов  $\text{CH}_2$  конечных групп было установлено, что в одной молекуле фосфазена окислено в среднем пять аллильных групп. Содержание эпоксидных групп оказалось равным 13,1% при расчетном 15,7%. На MALDI-TOF масс-спектре эпоксисодержащего производного **XII** присутствуют пики молекулярных ионов с шестью, пятью и четырьмя эпоксидными группами ( $m/z$  1834, 1818 и 1802  $[\text{M}+\text{H}]^+$  соответственно), при этом интенсивность указанных пиков уменьшается в этом же ряду.

#### 4 Гидрокси- и эпоксисодержащие арилоксициклофосфазены с регулируемым количеством функциональных групп

Нами были разработаны альтернативные методы получения гидроксисодержащих олигомеров с последующим их превращением в эпоксисодержащие олигомеры по схеме:



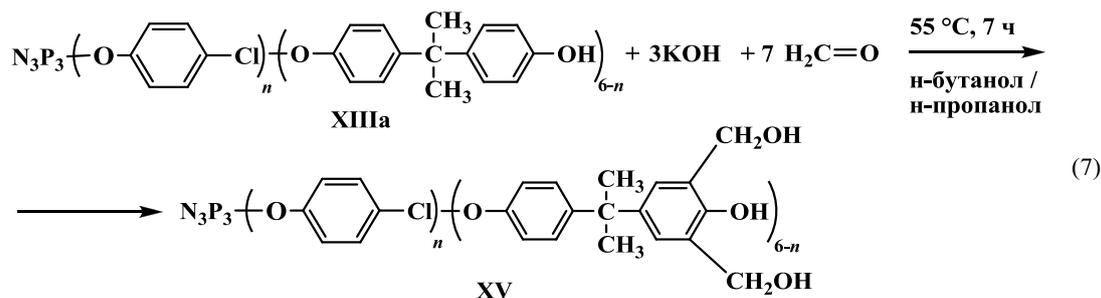
где  $\text{R}_1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$  (олигомеры типа **XIIIa** и **XIVa**,  $x = 2, 3$  или  $4$ ),  $\text{R}_1=\text{Br}$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$  (**XIIIб** и **XIVб**,  $x = 3$ ),  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$  (**XIIIc** и **XIVc**,  $x = 3$ ) или  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Cl}$  (**XIIIe** и **XIVe**,  $x = 3$ ).

Выше и далее значение  $x$  – мольное соотношение фенол (галогенфенол) : ГХФ ( $x = 2, 3$  или  $4$ ), а  $n$  – число молей остатков фенолов, приходящихся на один моль циклотрифосфазена. Использование галогенфенолов обусловлено ожидаемым дополнительным эффектом понижения горючести образующихся олигомеров.

Олигомеры, содержащие в ароматических радикалах гидроксильные группы, синтезировали последовательным замещением атомов хлора в ГХФ сначала на остатки фенолов, затем на гидроксиарилокси-радикалы. Изучение реакции проводили с использованием хлорфенола. На первой стадии использовали мольное соотношение фенолят хлорфенола : ГХФ = 4:1, 3:1 и 2:1 с целью преимущественного образования тетра-, три- и дизамещенного производных соответственно, после чего в реакционную смесь вводили избыток монофенолята дифенолпропана и вели процесс до достижения полного замещения атомов хлора в ГХФ. На MALDI-TOF масс-спектре олигомера **XIIIa**, полученного с мольным соотношением хлорфенол : ГХФ  $x = 4$ , основной сигнал отвечает молекулярному иону с четырьмя хлорфенольными и двумя бисфенольными радикалами ( $n=4$ ,  $m/z$  1100  $[M+H]^+$ ). Однако в спектре наблюдаются сигналы продуктов с  $n=3$  ( $m/z$  1198  $[M+H]^+$ ) и  $n=2$  ( $m/z$  1000  $[M+H]^+$ ).

При проведении реакции с  $x$  равным 3 или 2 на MALDI-TOF масс-спектрах так же проявляются соединения с разным количеством присоединившихся хлорфенольных радикалов, что свидетельствует о статистическом характере реакции замещения. В случае олигомера **XIIIa**, полученного с мольным соотношением  $x = 2$ , наблюдаются небольшие сигналы, отвечающие соединением с двумя фосфазеновыми циклами, соединенными через дифенолпропильный мостик ( $m/z$  2169, 2269 и 2369  $[M+H]^+$ ). Образование бициклофосфазеновых соединений связано с наличием в исходной смеси не только монофенолятов дифенолпропана, но и его дифенолятов, образующихся за счет обменных реакций.

Метилольные производные гидроксциклотрифосфазенов были синтезированы по схеме:



Учитывая плохую растворимость олигомера **XIIIa** в щелочной воде и этиловом спирте, были опробованы другие полярные растворители. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве растворителей н-бутанола и н-пропанола. По интегральным интенсивностям протонов метилольных групп и групп  $\text{CH}_3$  радикалаДФП на  $^1\text{H}$  ЯМР спектре было установлено, что при проведении реакции в н-пропанол к олигомеру **XIIIa** присоединяется в среднем 5,5 метилольных групп из 6 возможных, а при реакции в н-бутаноле – 3,3 группы.

При отверждении уротропином ФФС, содержащей 15% олигомера **XIIIa**, так же как и при отверждении ФФС олигомером **XVa** с 3,25 метилольными группами (175% от массы) и олигомером **XVa** с 5,5 метилольными группами (106% от массы), количество экстрагируемых ацетоном на аппарате Сокслета веществ (4 часа) не превышает 3%. Данные ТГА (20 град/мин, аргон) показали, что потеря веса 30% у стандартной ФФС наблюдается при  $\sim 525^\circ\text{C}$ , а у модифицированной при  $\sim 580^\circ\text{C}$ . Эти данные согласуются с литературными о повышении термостойкости ФФС добавками гидроксисодержащих фосфазенов.

Синтез эпоксидных производных типа **XIV** (см. выше) осуществляли обработкой соединений **XIII** избытком эпихлоргидрина (ЭХГ) в смеси спирта и ТГФ, поскольку лишь таким образом удается добиться гомогенности реакционной смеси.

MALDI-TOF масс-спектры олигомеров **XIVa** показали, что в них присутствуют как соединения с полностью присоединившимися фрагментами эпихлоргидрина, так и содержащие незамещенные гидроксильные группы. Присоединение эпихлоргидрина не по всем OH-группам обуславливает пониженные значения эпоксидных чисел олигомеров: **XIVa** при  $x=4$  ЭЧ = 5,4-5,8%, при  $x=3$  – 7,0-7,4% и при  $x=2$  – 7,6-8,2% (расчетные – 7,10, 9,44 и 11,30% соответственно). При этом олигомеры **XIVa** содержат 5-11% галогена и 6-7% фосфора, что априори определяет их

пониженную горючесть. Эпоксидные числа олигомеров **XIVб**, **XIVс** и **XIVе** при  $x=3$  составили 6,6-6,8% (расчетная 8,6%), 7,4-7,9 (10,2%), и 4,6-5,0% (8,2%) соответственно.

Все отвержденные этилендиамином олигомеры **XIV** не поддерживают горения при горизонтальном и вертикальном способах закрепления образцов, не образуют горящих капель, поджигающих гигроскопичную хирургическую вату, и относятся к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89, т.е. являются негорючими. Они совместимы с промышленной эпоксидной смолой ЭД-20, а их смеси отверждаются этилендиамином с образованием 95-97% гель-фракции. При этом при увеличении количеств эпоксиэфазенов в смоле ЭД-20, время горения горизонтально закрепленных образцов сокращается. При увеличении количества модификатора до 50 мас.% горизонтально закрепленные образцы, содержащие олигомеры **XIVа**, **б** и **е**, при двукратном приложении пламени перестают сгорать полностью. При добавлении 75% эпоксиэфазенов отвержденные композиции так же, как и чистые эпоксиэфазеновые олигомеры, относятся к высшей категории стойкости к горению ПВ-0.

Заключение об огнестойкости и негорючести так же подтверждают значения кислородных индексов, измеренных по ГОСТ 12.1.044-99. Для композиций с 35, 50 и 75% олигомера **XIVа** ( $x=3$ ) он составил 24,7, 28,5 и 31,4% соответственно. Это свидетельствует о том, что продукты, содержащие более 50% эпоксиэфазенов, перестают поддерживать горение в стандартных условиях.

С целью упрощения синтеза модифицированных олигомеров был разработан метод прямого их получения с требуемым содержанием эпоксиэфазеновых олигомеров типа **XIV**. Для этого на стадии синтеза гидроксисодержащих олигомеров **XIII** количество монофенолята дифенолпропана рассчитывали таким образом, чтобы в дальнейшем из его избытка образовывался аналог эпоксидной смолы ЭД-22. После образования гидроксисодержащих эпоксиэфазенов в реакционную смесь сразу добавляли раствор щелочи в этиловом спирте и избыток эпихлоргидрина. Таким образом, при получении модифицированных эпоксидных смол исключали стадии выделения гидроксисодержащих эпоксиэфазенов и совмещения получаемых модификаторов с эпоксидной смолой.

Для исследования влияния добавок олигофосфазенов на диэлектрические свойства эпоксидных композиций использовали изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) в качестве отвердителя композиций, составы которых приведены ниже:

Обозначение образца	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Эпоксидное число олигомера	22	11	10,3
Содержание олигомера <b>XIVa</b> (масс.%) в смеси с ЭД-22	0	50	75
Количество ИМТГФА (% от массы олигомера) с добавкой 0,1 масс.% УП-606/2	80,0	42,5	40,0
Содержание олигомера <b>XIVa</b> (масс.%) в отвержденной композиции	0	35	50

Зависимости удельного объемного электрического сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры, измеренные по ГОСТ 6433.1-4.-71, показали, что при добавлении и увеличении количества эпоксисодержащего фосфазена заметных изменений, в сравнении с отвержденной промышленной смолой ЭД-22 (образец 1), не происходит. Образование гель-фракции при 150°C во всех образцах начинается через 3,5 минуты. Электрическая прочность (пробивное напряжение) образца **2** составляет 29 кВ/мм, **3** – 27,9 кВ/мм, усадка данных образцов составила 1,0 и 0,9% соответственно, потери массы при выдержке 2 часа при 200°C 1,4 и 1,2%. Величины этих характеристик практически одинаковы с таковыми для отвержденной эпоксидной смолы ЭД-22. Это означает, что разработанные модифицированные композиции ничем не уступают промышленным смолам по своим диэлектрическим показателям, но при этом они не поддерживают горения.

При оценке адгезии полученных композиций к стали 3 методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был обнаружен когезионный разрыв. При этом когезионная прочность в ряду образцов **1**, **2** и **3** повышается с увеличением содержания эпоксифосфазена ( $\sigma_{\text{ког}} = 8,62, 9,20$  и  $9,34$  МПа соответственно). Измерение ударной прочности отвержденных олигомеров по ГОСТ 14235-69 (прибор типа Динстат)

показало отсутствие существенных изменений её значений (колеблется в районе 8 кДж/м<sup>2</sup>) при изменении содержания эпокисодержащего фосфазена в композиции.

### **Выводы:**

1. Синтезирован и охарактеризован ряд новых олигоциклотрифосфазенов с аминными, гидроксильными, гидроксиметилгольными и эпоксидными группами и установлена возможность использования этих олигомеров в качестве отвердителей и модификаторов фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров и для получения огнестойких и негорючих композиций с повышенными термическими и адгезионными характеристиками.
2. Разработан новый эффективный метод синтеза гексакис-п-аминофеноксидциклотрифосфазена (АЦФ) с использованием защитной азометиновой группы. Установлена высокая эффективность АЦФ как отвердителя-модификатора композиций на основе эпоксидных олигомеров. С целью дальнейшего повышения эффективности АЦФ как отвердителя-антипирена получены и охарактеризованы аминоксифенольные производные на основе ГХФ, п-аминофенола и галогенфенолов.
3. Взаимодействием Na-фенолята аллилоксидифенолпропана и гексахлорциклотрифосфазена с последующим снятием аллильной защиты впервые выделен и охарактеризован гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен.
4. С использованием частично замещенного галогенарилоксициклотрифосфазена разработан удобный способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством ОН-групп. Реакцией формальдегида с олигомерным циклотрифосфазеном, содержащим хлорфеноксид- и гидроксарилокси-радикалы, синтезированы производные с 3–5 метилольными группами в молекуле. Введение полученных соединений в новолачные фенолформальдегидные смолы повышает термостойкость композиций на их основе.
5. При исследовании эпоксидирования аллилоксиарилоксициклотрифосфазена надкислотами установлена наибольшая эффективность м-хлорнадбензойной кислоты, с использованием которой получен эпокисодержащий фосфазеновый олигомер с содержанием эпоксидных групп до 13%.

6. Огнестойкие и полностью негорючие олигоэпоксифосфазены синтезированы обработкой смешанных п-галогенфенокси-гидроксиарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином. Полученные олигомеры с молекулярной массой от 1000 до 1600 и эпоксидным числом 5-8% легко отверждаются стандартными отвердителями и хорошо совмещаются с промышленными эпоксидными смолами.

7. Полученные одностадийным методом смеси обычных эпоксидных и эпоксифосфазеновых олигомеров при содержании последних 50-75 масс % образуют при отверждении композиции с механическими и диэлектрическими показателями на уровне соответствующих промышленных образцов, однако обладающие повышенными огнестойкостью и адгезионными характеристиками.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Терехов И.В., Бузин М.И., Комарова Л.И. Термическая поликонденсация гексапарагидроксиметилфеноксициклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения, Сер. Б. 2012. Т. 54. № 8. С. 1330-1335.

2. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Борисов Р.С., Киреев В.В. Галогенсодержащие гидроксиарилоксифосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №10. С. 1648 – 1652.

3. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of hydroxyaryloxycyclotriphosphazene based on bisphenol A // Mendeleev communications. 2014. V.24. P. 154-155.

4. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Бузин М.И. Гекса-парааминофеноксициклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // Пластические массы. 2014. №. 3-4. С. 18 – 19.

5. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. Т. 26. №11(140). С. 46-50.

6. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Дерновая Е.С., Заузина Е.А. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с амино и гидроксигруппами // Успехи в химии и

химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. Т. 26. №4(133). С.106-109.

7. Терехов И.В., Филатов С.Н., Орлов А.И., Савельева А.В., Заузина Е.А. Синтез отвердителей фенолоформальдегидных смол на основе арилоксициклотрифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Т. 27.2013.№3(143). С.112-114.

**Тезисы докладов и сообщений:**

1. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификация эпоксидных материалов функциональными арилоксифосфазенами // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Тезисы докладов в 2 томах. Т. 2. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. С.168-169.

2. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V. New advanced epoxy resins based on aryloxycyclophosphazenes // YoungChem2013 - XI International Congress of Young Chemists. 2013. С. 130.

3. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М. Синтез термостабилизирующих фосфазеновых модификаторов эпоксидных смол // Олигомеры 2013: Труды XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Черногловка: ИПХФ РАН. 2013. Т. 2. С. 78.

4. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификация эпоксидных композиций амино- и эпоксисодержащими арилоксифосфазенами // Сборник тезисов шестой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014». М.: МГУ. 2014.Т. 2. Ч. 1. С. 434.