



На правах рукописи

Филатов Сергей Николаевич

**Синтез функциональных производных
олигоорганоксиклотрифосфазенов и
полимеров на их основе**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс в ФГБОУ ВО «Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич
заведующий кафедрой химической технологии пластических масс
Российского химико-технологического университета имени Д.И.
Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Папков Владимир Сергеевич
заведующий лабораторией физики полимеров Института
элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Кириллин Алексей Дмитриевич
заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических
соединений Московского технологического университета

доктор химических наук, профессор
Черникова Елена Вячеславовна
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
Московского государственного университета имени М.В.
Ломоносова

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Защита состоится « 29 » июня 2016 г. в 11:00 на заседании диссертационного
совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. 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 « » 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертации. Полифосфазены, основные цепи макромолекул которых построены из чередующихся атомов фосфора и азота, представляют как научный, так и практический интерес в связи с негорючестью и повышенной термостойкостью этих полимеров, а также способностью к комплексообразованию и выявившимся в последнее время перспективами использования в биомедицинских целях. Расширение возможных областей применения полимерных фосфазенов требует совершенствования известных и разработки новых методов синтеза исходных для их получения мономеров и олигомеров. Особенно перспективными в этом плане представляются производные с боковыми органическими заместителями, содержащими различные функциональные группы. Однако введение последних часто представляет определенные трудности в связи с возможными побочными деструкционными превращениями основной фосфазеновой цепи, что требует разработки соответствующих подходов.

В связи с химической лабильностью связанных с атомами фосфора алкокси- радикалов более предпочтительным для последующих превращений представляются ароматические заместители, равно как и более стабильные циклические олигофосфазены – в частности, циклотрифосфазотриеновые.

Наличие различных заместителей в арилоксициклотрифосфазеновых радикалах в совокупности с регулируемой функциональностью открывает широкие возможности в области синтеза большого числа новых как олигоциклотрифосфазенов, так и полимеров на их основе.

Цель работы. Общей целью настоящей диссертации явилась разработка методов синтеза функционализированных олигоарилоксициклотрифосфазенов путём химических превращений различных заместителей в соединенных с атомами фосфора ароматических радикалах, установление строения и свойств указанных олигомеров, а также выявление возможностей и путей их практического использования. В рамках этой общей цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить оптимальные условия и закономерности превращений функциональных групп в олигоарилоксифосфазенах с высокой конверсией и без побочных превращений, затрагивающих фосфазеновый цикл;
- отработать методы выделения и очистки образующихся олигомеров, а также провести их идентификацию;
- выявить возможности и закономерности образования полимеров на основе функциональных фосфазенов, а также определить направления их практического использования.

Научная новизна. Реакцией гексахлорциклотрифосфазена с фенолями фенолов и бисфенолов синтезированы и охарактеризованы ряды арилоксициклофосфазенов, химическим превращением которых получены новые функционализированные олигофосфазены, содержащие в ароматических радикалах гидроксильные, метилольные, альдегидные, карбоксильные, аминные, амидные, азометиновые, аллильные, метакриловые и эпоксидные группы.

Установлены оптимальные условия введения и превращения указанных групп без побочных реакций затрагивающих фосфазеновые циклы.

Разработанные методы синтеза функционализированных олигофосфазенов значительно расширяют как синтетические возможности этого класса соединений, так и открывают широкие перспективы получения на их основе новых полимеров и модификации существующих. Установлена близость реологических характеристик олигоэпоксифосфазенов и обычных эпоксидных смол и возможность отверждения их смесей различного состава обычными отвердителями.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные закономерности реакций замещения, присоединения, окисления и восстановления функциональных групп в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах олигоарилоксифосфазенов значительно расширяют существующие в химии полимеров представления об этих реакциях; установленные закономерности могут быть распространены на другие классы элементоорганических олигомеров и полимеров, например, кремнийорганические.

Несомненное теоретическое значение имеет обнаруженная способность ацетамидофенкосициклотрифосфазена к формированию кристаллосольватов, что является несомненным вкладом в физико-химию клатратных мезоструктур.

Амино- и карбоксилсодержащие олигофосфазены прошли успешные испытания в качестве отвердителей промышленных эпоксидных олигомеров, придающих повышенную огнестойкость отвержденным ими композиций. Модифицированные эпоксифосфазеновыми олигомерами эпоксидные диановые смолы имеют оптимальные для переработки реологические характеристики и после отверждения образуют огнестойкие композиции с повышенной температурой стеклования (до 200⁰С).

Метакрилатсодержащие олигофосфазены успешно испытаны в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных материалов и рекомендованы к промышленному использованию.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов синтеза и исследования для определения физико-химических свойств образующихся мономеров, олигомеров и полимеров, изучения их молекулярно-массовых характеристик, состава и термостабильности. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающую хроматографию, различные варианты ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектроскопию, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы, дифференциальную сканирующую калориметрию и др.

Положения, выносимые на защиту:

– синтез новых типов олигоарилоксифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и различных фенолов, дифенолов и их производных;

- закономерности образования функциональных феноксиклотрифосфазенов при взаимодействии ГХФ с замещенными фенолами;
- результаты исследований взаимодействия ГХФ с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном (дианом) и его производными;
- новые подходы получения функционализированных арилоксифосфазенов;
- способ получения термостойких негорючих эпоксидных связующих на основе циклофосфазенов;
- практические пути применения полученных функциональных олигофосфазенов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на: V-ой Международной научно-практической конференции (Нальчик, 2009); V-ой и VI-ой Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2010, 2014); II-ой и IV-ой Международной конференции Российского химического Общества им. Д.И. Менделеева (Москва, 2010, 2012); 8-ом и 9-ом Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2012, 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); V-ой Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 28 научных статей, из них 19 в изданиях рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ, отдельные разделы диссертации опубликованы в тезисах десяти Международных научных конференций.

Личный вклад автора. В диссертация обобщены результаты исследований, выполненных в период 2004-2015 гг. лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами, аспирантами и студентами как кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, так и подразделений других научных учреждений. Вклад автора состоит в постановке целей и задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментов, а также в анализе, интерпретации и обобщении результатов, формулировании научных положений и выводов, оформлении публикаций.

Механические и физико-химические испытания полимерных стоматологических композиций проведены в ЗАО «ВладМиВа» к.х.н. В.Ф. Посоховой и А.И. Четвериковой под руководством д.т.н. В.П. Чуева. Термогравиметрический анализ проведен в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН к.х.н. М.И. Бузиным. Исследования диэлектрических характеристик выполнены в ООО «НПФ Диэлектрик» к.т.н. Масловым В.А. Спектры MALDI-TOF сняты в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН к.х.н. Р.С. Борисовым. Спектры ЯМР записаны к.ф.-м.н. И.Б. Сокольской в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС и к.х.н. В.А. Поляковым в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автор выражает всем кто принимал участие в выполнении указанных исследований глубочайшую благодарность.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 199 страницах содержит 29 рисунков, 11 таблиц и 211 библиографических ссылок.

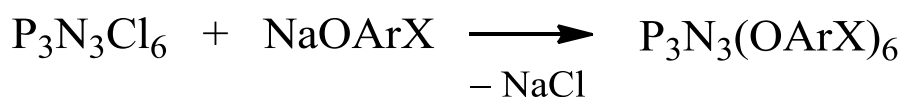
Во введении с учетом последних достижений химии олигомерных и полимерных фосфазенов изложена актуальность и перспективность выбранного направления исследований.

В литературном обзоре проанализированы, в основном, научные работы и труды последних 15-20 лет по тематике представленных в работе исследований: синтез различных классов циклических и линейных олигофосфазенов, их химические превращения, зависимость свойств от природы присоединенных к атомам фосфора органических радикалов, основные методы получения полимеров на основе указанных олигомеров, а также направления и пути их практического использования.

В экспериментальной части приведены основные характеристики исходных веществ, способы их очистки и идентификации. Дано описание основных методик синтеза функционализированных арилоксициклотрифосфазенов, способов их выделения, очистки и анализа, использованных физико-химических методов анализа и исследования.

В обсуждении результатов сопоставлены и проанализированы основные подходы к синтезу и превращениям арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, метилольные, карбоксильные, амидные, аминные, эпоксидные и другие функциональные группы. Намечены и частично реализованы некоторые направления использования синтезированных олигомеров для получения новых термо- и огнестойких полимеров, а также для модификации свойств различных классов известных высокомолекулярных соединений.

В основу синтеза функционализированных арилоксициклотрифосфазенов в настоящей работе были положены превращения по схеме:



в которой Ar –C₆H₄ или п-C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄-п, а X – инертные по отношению к атомам хлора гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) группы, способные к последующим превращениям.

При осуществлении указанных реакций учитывали следующие основные моменты:

- а) инертность функциональных групп X в исходных замещенных фенолах по отношению к связи P–Cl гексахлорциклотрифосфазена (формиатная, ацетамидная или аллилокси-группы);
- б) стабильность связи P–O–арил по отношению к реагентам, осуществляющим превращения группы X;
- в) необходимость достижения максимального замещения атомов хлора, в ГХФ

С учетом этих основных критериев осуществляли все исследования по синтезу и превращениям арилоксициклотрифосфазенов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Функционализированные феноксициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4X)_6$

Основные превращения, осуществленные в настоящей части диссертационной работы, представлены на общей схеме (1). Как следует из таблицы 1, практически все соединения I–XII получены с достаточными выходами, кроме гекса-(*p*-аминофенокси)циклотрифосфазена, который при использовании формильной защитной группы образуется в незначительном количестве; лишь в случае синтеза через бензилиден-4-аминофенол удалось выделить и очистить указанное соединение с выходом 40–50%.

Приведенные в таблице 1 соединения I–X – индивидуальные вещества характеризующиеся синглетным сигналом на ЯМР ^{31}P -спектрах с химическим сдвигом (δ_P) в области от 8 до 10 м.д., причем его величина мало зависит от природы функциональных групп X.

Соединения XI и XII (таблица 1) не являются индивидуальными веществами, а представляют собой смеси соединений со значениями *n* и *m* указанными на схеме 1 и в таблице 1. Состав этих смесей при исходном мольном соотношении циклофосфазен : малеиновый ангидрид (глицидилметакрилат) в пределах 1:3 – 1:5 включает набор соединений с *n* или *m* = от 1 до 6 (схема 1); это свидетельствует о статистическом характере как ацилирования, так и алкилирования. Однако масс-спектры XI и XII существенно различаются (рисунки 1 и 2).

Если в случае малеинатарилоксифосфазенов XI на спектрах проявляются пики со значениями *m/z*, соответствующим соединениям с 1–4 кислыми группами, то на спектре метакрилатсодержащих продуктов XII рядом с каждым пиком индивидуального соединения с 1–5 метакриловым радикалом появляются пики с уменьшенными на 15 единиц значениями *m/z*, что соответствует потере от одной до нескольких метильных групп.

Для выяснения возможных причин этого необычного явления, протекающего в процессе десорбции-ионизации при анализе методом MALDI, нами гидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана были специально синтезированы олигометакрилоксипропилсилесеквиоксаны (OMCCO) общей формулы $[CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2-Si-O_{1.5}]_n$.

Масс-спектры OMCCO показали, что каких-либо превращений основного силесеквиоксанового каркаса в процессе десорбции-ионизации не происходит.

Вместе с тем в более высокомолекулярной области спектров (*m/z* > 2000) присутствуют пики OMCCO с гидроксипропильными радикалами, образование которых может быть обусловлено гидролитическим расщеплением сложно-эфирной связи.

Причины и возможный механизм отщепления метильных радикалов от молекулы соединения XII пока не ясны; можно лишь предположить существенное влияние на этот процесс содержащихся в олигомерах XII карбоксильных групп, ионизация которых приводит к появлению в системе дополнительных протонов и последующему гетеролитическому превращению с участием метильных радикалов. Вместе с тем нельзя исключить возможность и гомолитических реакций их отщепления.

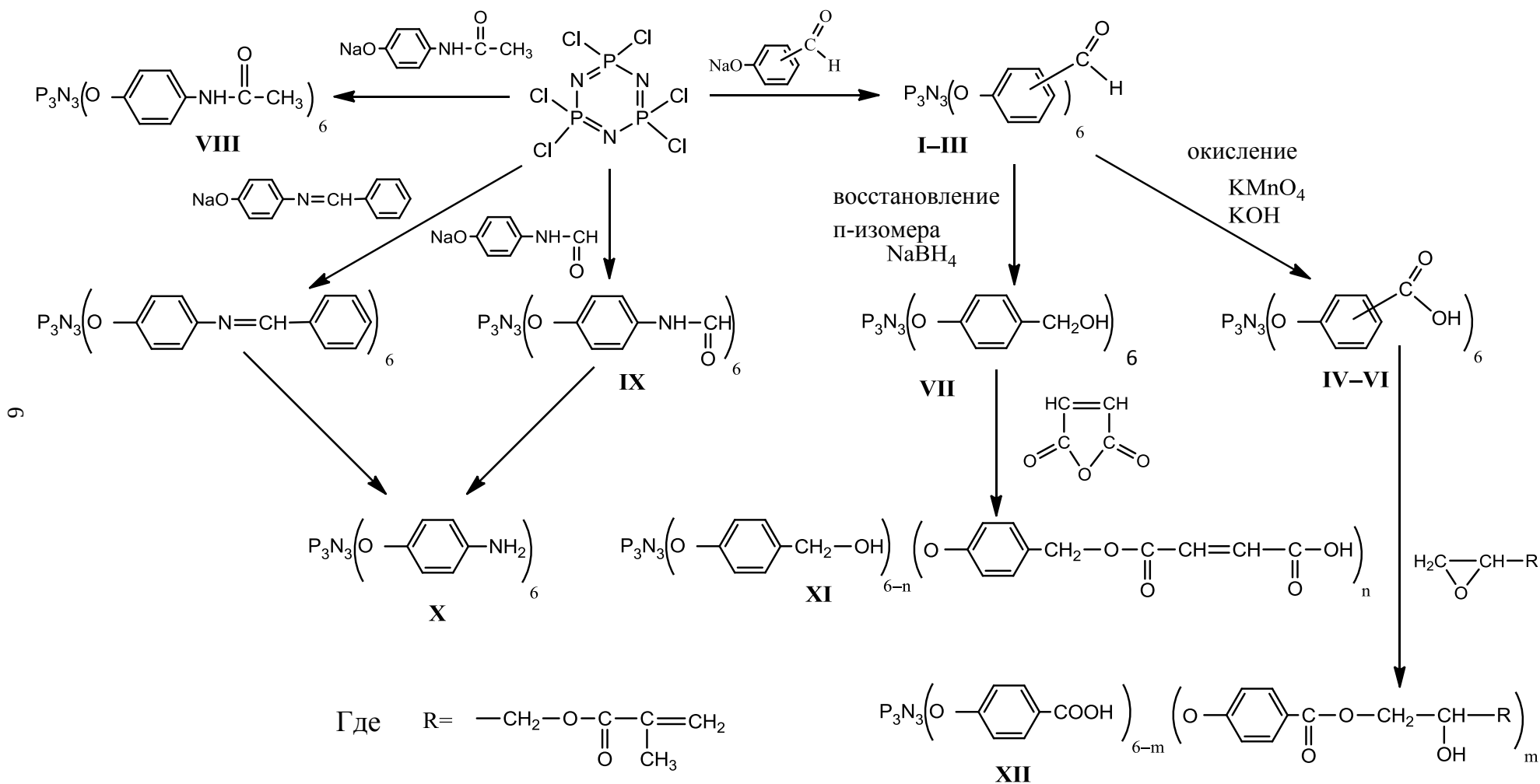


Схема 1 – Общая схема синтеза функционализированных феноксициклотрифосфазенов

Таблица 1 Функционализированные циклотрифосфазеновые соединения $P_3N_3(OC_6H_4X)_6$, $\delta_p = 8-10$ м.д.

Обоз- наче- ния	X	Выход, %	T _{пл.} , °C	Примечания
I	пара-C(O)H	72	150	Кристаллизуется при охлаждении расплава
II	мета-C(O)H	40	83	При охлаждении не кристаллизуется
III	орто-C(O)H	70	163	То же
IV	пара-COOH	80	320 (с разл.)	–
V	орто-COOH	77	310 (с разл.)	–
VI	мета-COOH	65	–	Разлагается выше 170 °C
VII	пара-CH ₂ OH	65	220	Кристаллизуется при охлаждении расплава
VIII	пара-NHC(O)CH ₃	60	260	Образует соединения включения с молекулами растворителя
IX	пара-NHC(O)H	50	–	–
X	пара-NH ₂	48	160– 162	Мол. масса 784 (MALDI)
XI	–CH ₂ OC(O)CH=CHCOOH + –CH ₂ OH (МПФ)	70	–	Число малеинатных групп может достигать 4 на один фосфазеновый цикл
XII	–C(O)OCH ₂ CH(OH)Met* + –COOH (МКФ)	50	–	Число метакрилат-содержащих радикалов можно регулировать в пределах от 1 до 5

* Met – метакрилатсодержащий радикал $-CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$

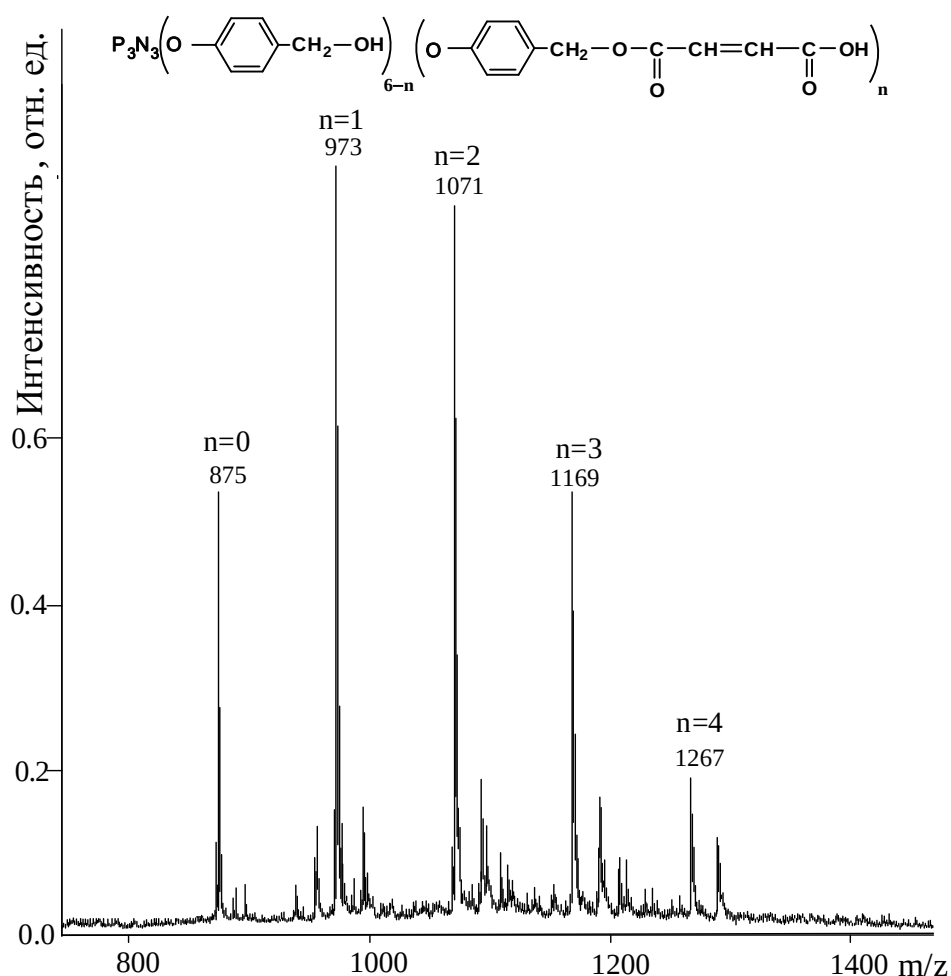
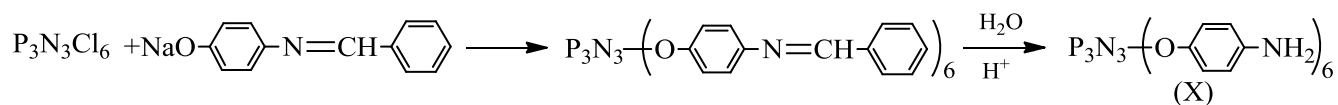


Рисунок 1 – MALDI-TOF масс-спектр соединения XI

Рентгеноструктурным анализом кристаллического парацетамольного соединения VIII установлена не характерная для плоских циклотрифосфазенов конформация фосфазенового кольца типа полукресло. В кристаллической решетке этого соединения имеются сравнительно большие каналы размером 1,4-1,5 нм, способные заполняться молекулами растворителя с образованием соединений включения (клатратов) ранее обнаруженных для спироциклических циклотрифосфазеновых производных.

Гидролиз гекса-параацетамидо- (VIII) и гекса-пара-формамидофеноксциклотрифосфазенов (IX) в различных условиях с целью получения гекса-(п-аминофенокс)циклотрифосфазена (X) сопровождался побочными превращениями и не приводил к образованию X со сколь-либо существенным выходом. Поэтому синтез X был осуществлён через стадию шиффового производного ГХФ по схеме:



По этой схеме соединение X было получено с выходом до 50% и охарактеризовано ЯМР ^1H и ^{31}P -спектрами, а также методом MALDI-масс-спектрометрии.

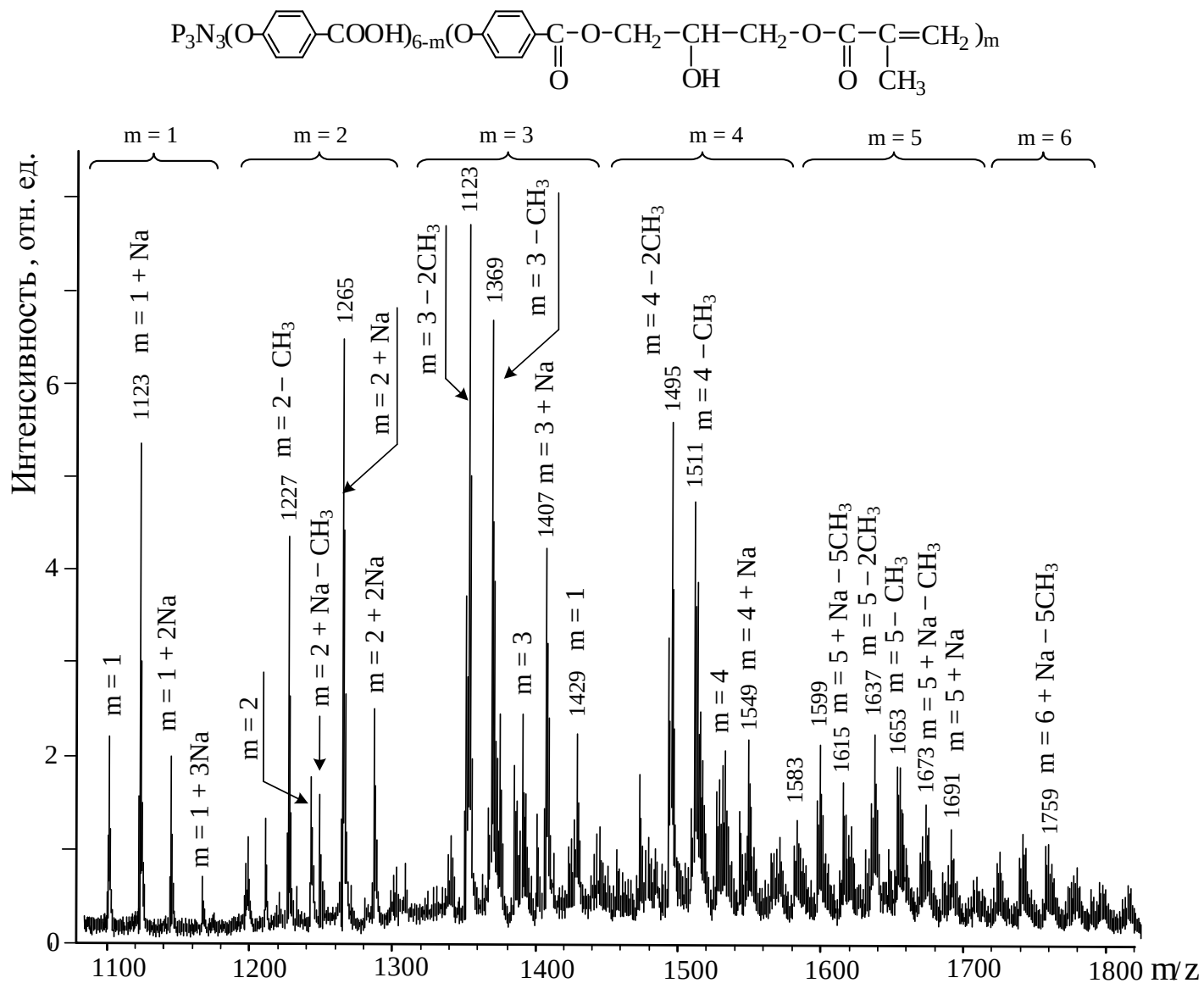
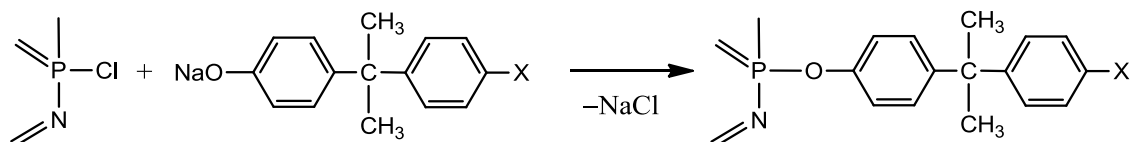


Рисунок 2 – MALDI-TOF масс-спектр соединения XII

2. Функционализированные арилоксициклотрифосфазены на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (дифенилолпропана)

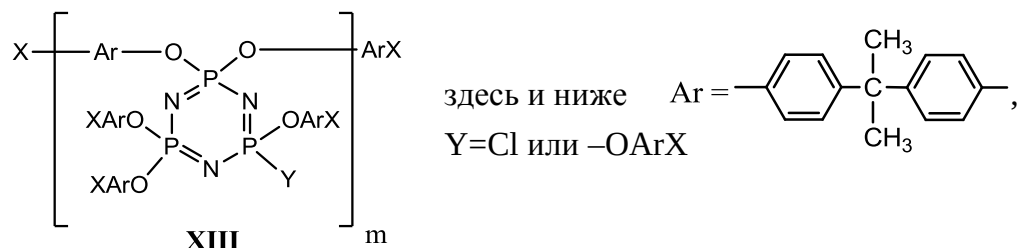
Использование в реакциях замещения атомов хлора в ГХФ вместо монофенольных производных двухядерного дифенола представляется целесообразным в связи с меньшей подверженностью ароматических ядер побочным превращениям, в частности, окислению и близкой реакционной способностью обеих ОН- групп.

Ниже представлена общая схема получения фосфазеновых производных дифенилолпропана:



где X = OH, ONa или $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Специфической особенностью дифенилолпропана является практическая невозможность получения его монофенолятных производных: при реакции с натрием всегда образуется равновесная смесь моно и дифенолятов и исходного дифенола; последний при выбранных условиях с ГХФ не реагирует, а дифенолят при взаимодействии с другими фосфазеновыми циклами будет приводить к образованию олигомерных молекул, содержащих соединенные диоксиароматическими фрагментами замещенные трифосфазеновые циклы:



На примере монофенолята дифенилолпропана установлено, что при мольном соотношении ГХФ:диан = 1:8 добиться полного замещения атомов хлора в ГХФ удастся только при осуществлении процесса в диглиме при 70°C ; в среде тетрагидрофурана по данным ЯМР ^{31}P -спектров (рисунок 3а) образуется смесь гекса- ($\text{Y}=\text{OArX}$) и пентазамещенных продуктов ($\text{Y}=\text{Cl}$) в соотношении 2:1.

Синтезированные в среде ТГФ олигомеры по данным ГПХ имеют молекулярную массу $M_n=9700-11000$, что соответствует среднему значению $m=7-9$, при этом содержание остаточного хлора не превышает 2,5%. Регулировать молекулярную массу олигомеров типа XIII можно соотношением моно- и дифенолятов диана, т.е. количеством исходного натрия, необходимого для образования фенолятов.

На MALDI-масс-спектрах олигомеров XIII с X=OH проявляются пики только соединений с $m=1-3$, видимо, вследствие затрудненной или невозможной десорбции-ионизации более высокомолекулярных соединений.

При мольном соотношении ГХФ: фенолят дифенилолпропана 1:12 в составе образующегося олигомера методом спектроскопии MALDI (рисунок 4) зафиксировано, в

основном, гексазамещенное соединение ($m/z=1500$ и $m/z=1522$ – катионизированная форма), а также незначительное количество олигомеров с 2 и 3 фосфазеновыми циклами.

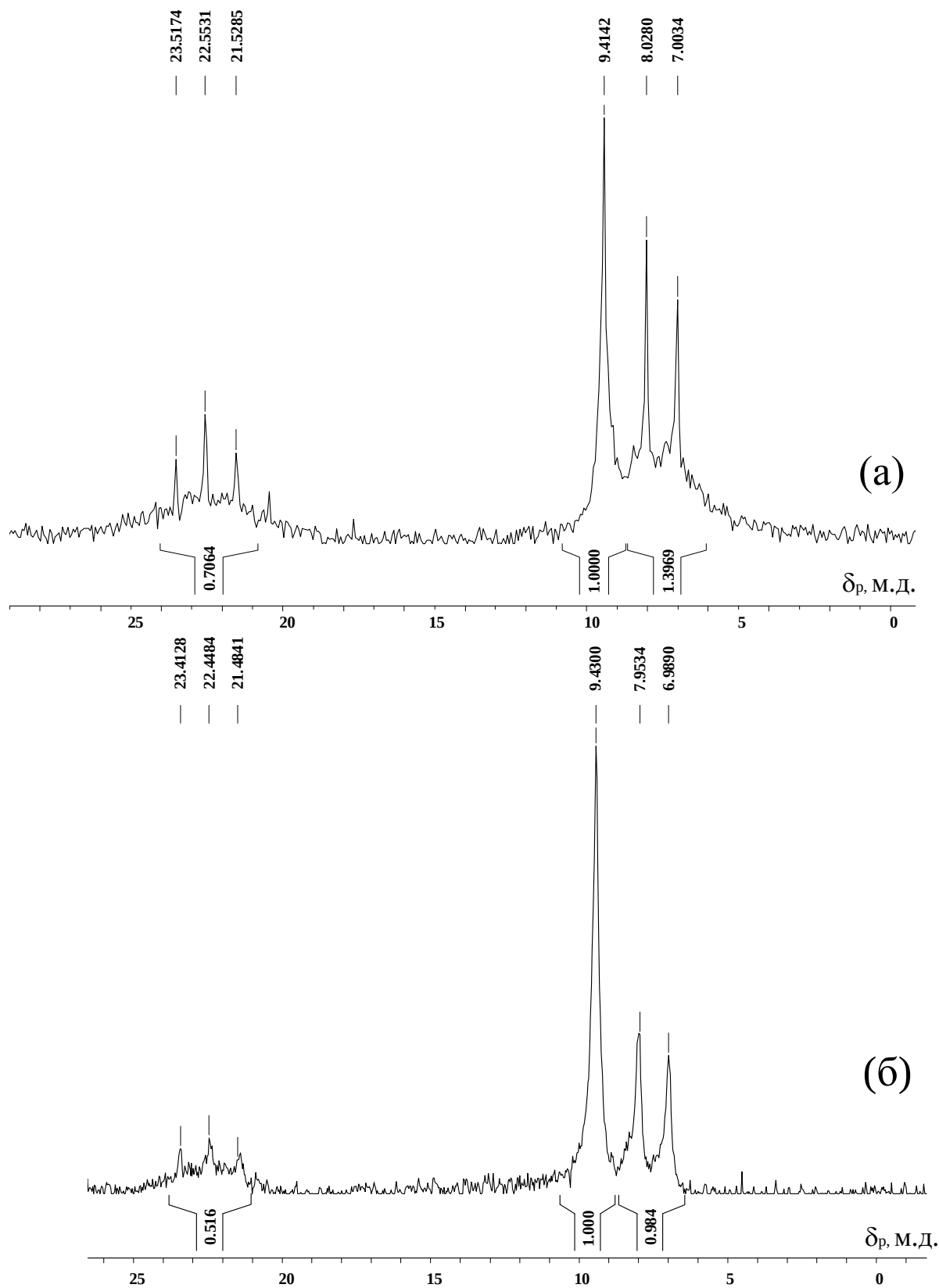
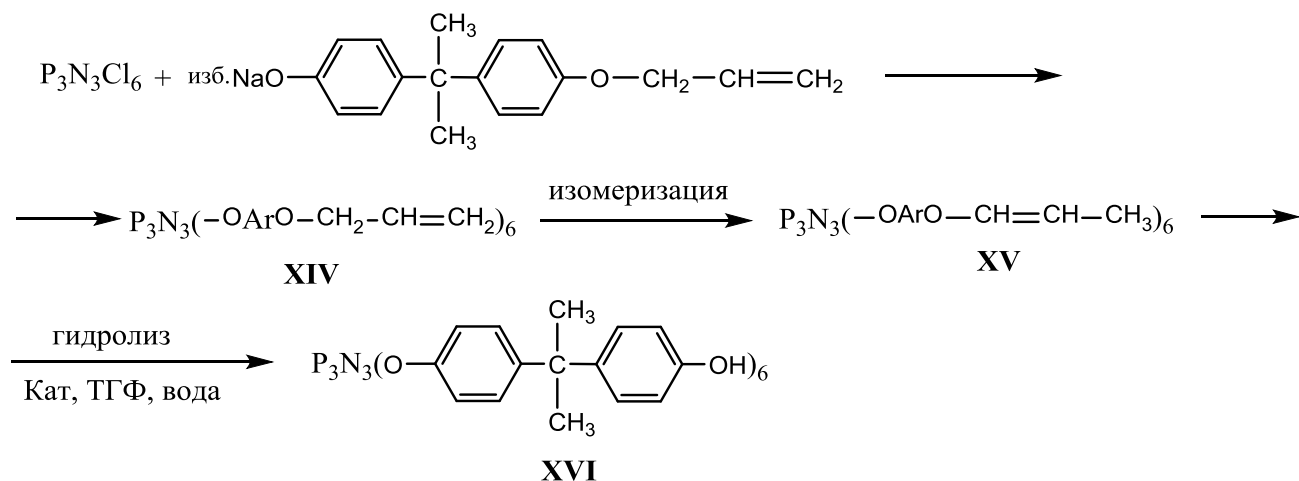


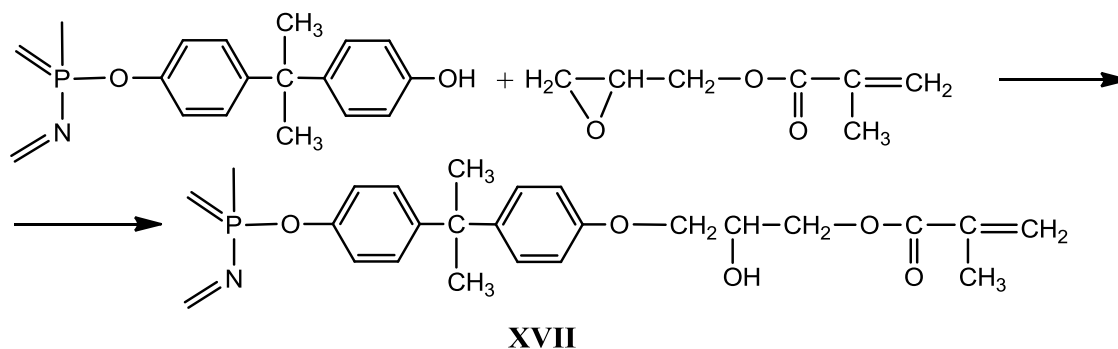
Рисунок 3 – ЯМР ^{31}P -спектры олигомеров XIII с $\text{X} = -\text{OH}$ (а) и с $\text{X} = -\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (б)

Для минимизации и полного исключения межмолекулярных реакций конденсации и получения XIII с $m=1$ в реакции с ГХФ был использован моноаллиловый эфир дифенилолпропана и осуществлены превращения по схеме:

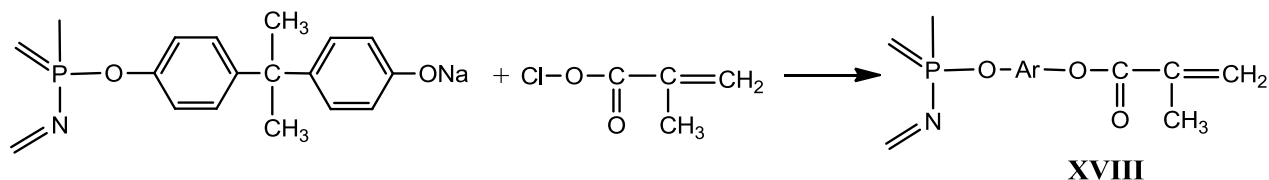


При использовании в качестве катализатора соляной кислоты за 3 часа при 50⁰С удалось количественно отщепить все защитные группы в соединении XV и получить XVI в виде белого аморфного порошка с выходом 87% и содержанием по данным потенциометрического титрования 6,75% фенольных групп (вычислено 6,81%).

Обработкой олигомерной формы соединения XVI глицидилметакрилатом при кислотном катализе получены метакрилатсодержащие арилоксициклотрифосфазены XVII:



Фенолятная форма XVI успешно использована для синтеза аналога XVII реакцией с метакрилоилхлоридом:



При осуществлении этой реакции по данным ГПХ наблюдалось некоторое увеличение молекулярной массы образующегося олигомера, видимо, вследствие межмолекулярного взаимодействия фенолятной формы XVI с остаточными незамещенными связями P-Cl.

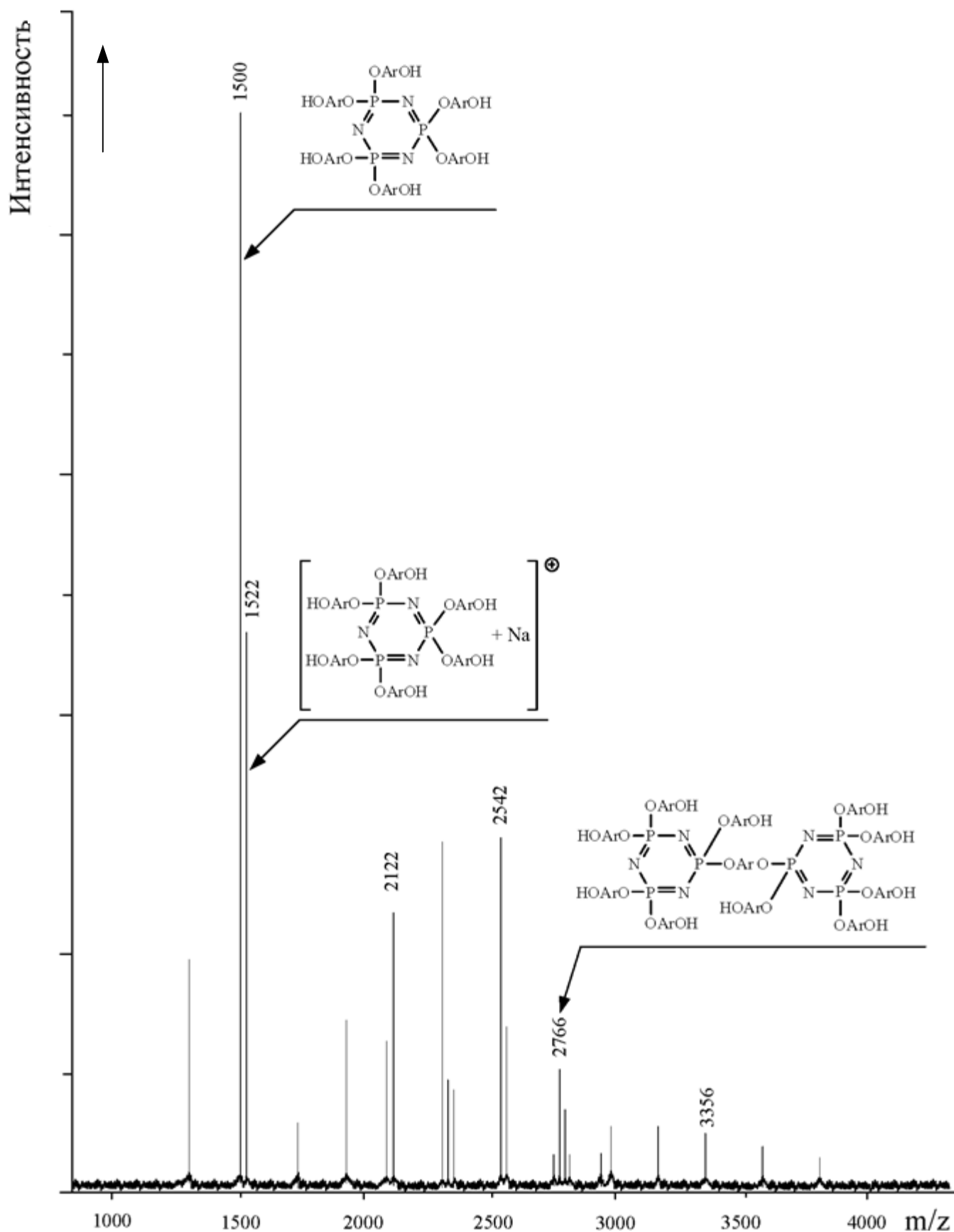
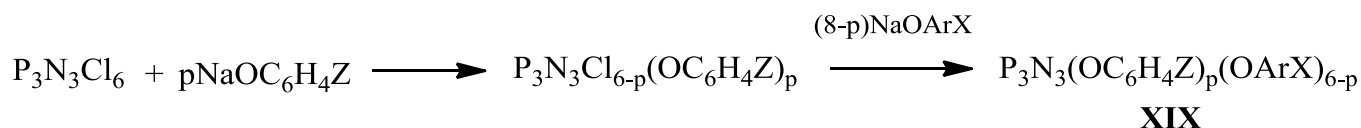


Рисунок 4 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XIII с X=OH, полученного реакцией фенолятов дифенилолпропана с ГХФ в мольном соотношении 12:1

Указанный факт подтверждён сопоставлением ЯМР ^{31}P спектров исходного и конечного олигомеров: в случае последнего наблюдается уменьшение интенсивности сигналов пентазамещенного трифосфазенового цикла (рисунок 3б).

В связи с намечаемым использованием соединений XIII-XVIII для получения новых полимеров и модификации существующих представлялось целесообразным синтезировать их аналоги с регулируемым содержанием функциональных групп X. С этой целью было использовано предварительное частичное замещение атомов хлора в ГХФ на инертные к последующим превращениям радикалы, в качестве которых были выбраны фенокси- и галогенфенокси- группы:



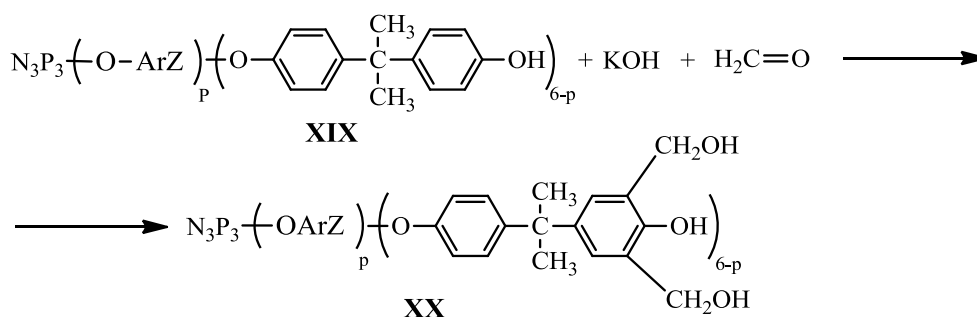
где X = OH или ONa, Z = H, Cl, Br.

Синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов XIX осуществляли, регулируя количество функциональных групп X соотношением исходных фенолятов. Исследование реакции проводили на примере п-хлорфенола, используя на первой стадии мольное соотношение ГХФ:фенолят п-хлорфенола 1:4, 1:3 и 1:2, затем вводили в реакционную смесь избыток монофенолята дифенилолпропана и осуществляли процесс до полного замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле.

При указанных выше соотношениях исходных веществ, судя по MALDI масс-спектрам продуктов замещения (рисунок 5), процесс носит статистический характер: они содержат набор веществ с 2-4 хлорфеноксигруппами, причем интенсивность пиков индивидуальных соединений (m/z 1000, 1100 и 1198) определяется соотношением исходных фенолятов моно- и дифенилолпропана.

Как следует из рисунка 5, во всех случаях образующийся продукт содержит три соединения: основное, отвечающее выбранному соотношению реагентов и два с большим и меньшим соотношением замещенных фенолов. Указанная закономерность соблюдается и при использовании обычного фенола и п-бромфенола.

Олигомеры XIX реагируют в мягких условиях с формальдегидом в среде бутанола или пропанола в присутствии щелочи и за 7 ч при 55°C образуют соответствующие метилольные производные:



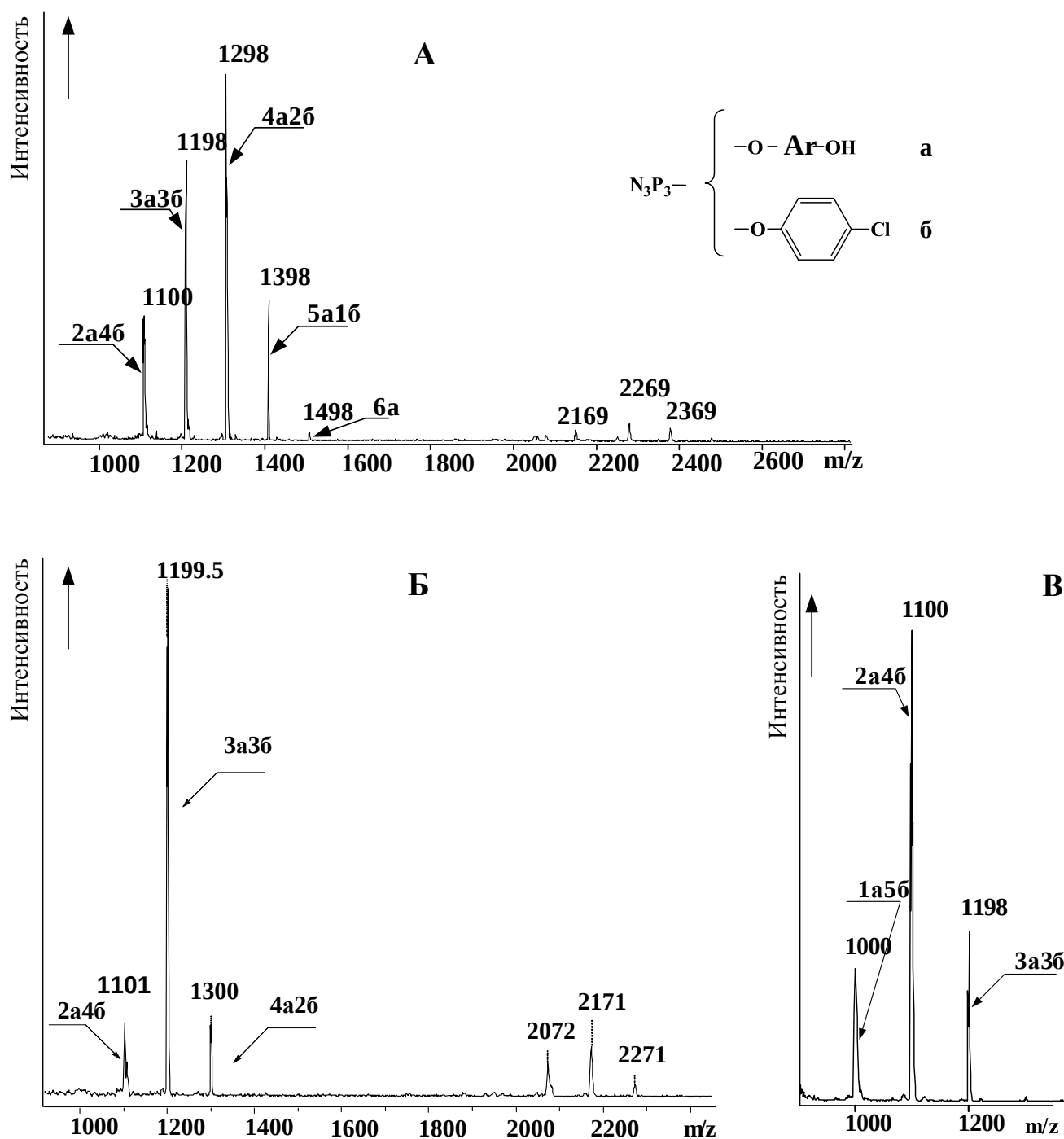
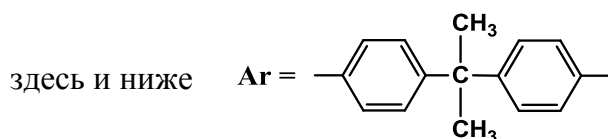
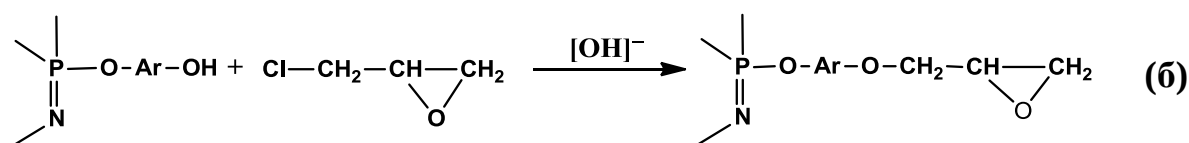
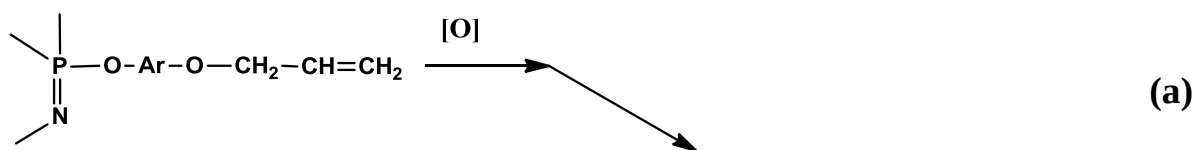


Рисунок 5 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XIX, синтезированного при соотношении ГХФ : фенолят п-хлорфенола = 1:2 (А), 1:3 (Б) и 1:4 (В).

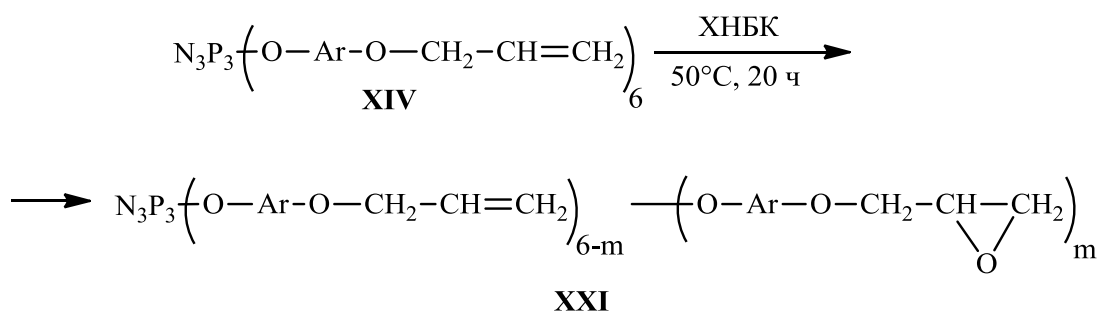
По интегральным интенсивностям сигналов протонов метиловых и метильных групп на ЯМР ^1H спектрах установлено, что при проведении реакции в пропанол к олигомеру XIX ($\text{X}=\text{OH}$, $\text{Z}=\text{Cl}$, $r=3$) присоединяются в среднем 5,5 метиловых групп из шести возможных, а при реакции в бутаноле 3,3 группы.

3. Эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры

Для синтеза эпоксифосфазеновых олигомеров были использованы два метода: окисление oleфиновых связей в ароматических радикалах арилоксифосазенов и реакция гидроксильных групп в соединениях типа XIII с эпихлоргидрином:



Для осуществления реакции (a) был использован гекса(п-аллилоксиарилокси)циклотрифосфазен XIV, окисление которого проводили м-хлорнадбензойной кислотой (ХНБК):



Анализ протонных ЯМР-спектров XXI показал, что эпоксидирование проходит не полностью: в одной молекуле исходного фосфазена XIV окисляется в среднем не более 5 аллилокси-групп, а эпоксидное число оказалось равным 13% при расчетном для гексазамещенного соединения ($m=6$) 15,7%. На MALDI масс-спектре олигомера XXI (рисунок 6) присутствуют пики молекулярных ионов с 4, 5 и 6 эпоксидными группами – m/z 1802, 1818 и 1834 $[\text{M}+\text{H}]$ соответственно, причем интенсивность указанных пиков увеличивается в этом же ряду.

При проведении реакции (б) для взаимодействия с эпихлоргидрином были использованы олигомеры XIII с $\text{X}=\text{ONa}$ или OH . В случае фенолятной формы XIII процесс протекал гетерогенно и сопровождался увеличением молекулярной массы продукта реакции за счёт межмолекулярного взаимодействия оксирановых циклов с гидроксильными группами.

Для реакции с эпихлоргидрином использовали соединение XVI с $\text{X}=\text{OH}$, полученное взаимодействием ГХФ в среде хлорбензола при 110°C в присутствии пиридина; по данным спектров MALDI (рисунок 7a) олигомер XVI содержал преимущественно $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$ ($m/z=1500$).

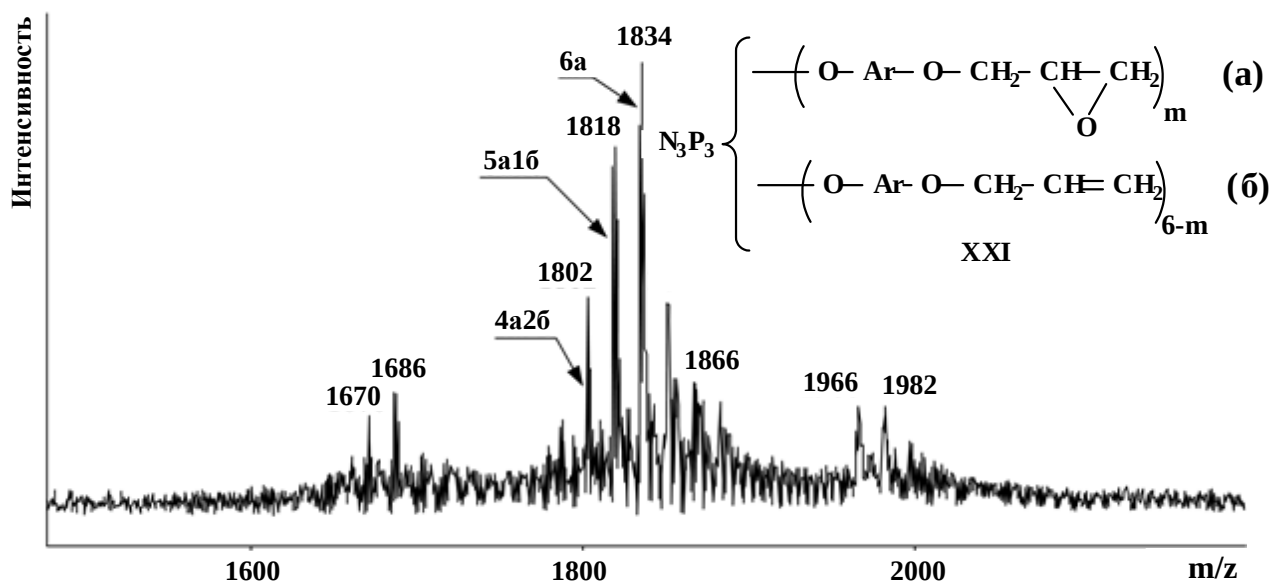


Рисунок 6 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XXI

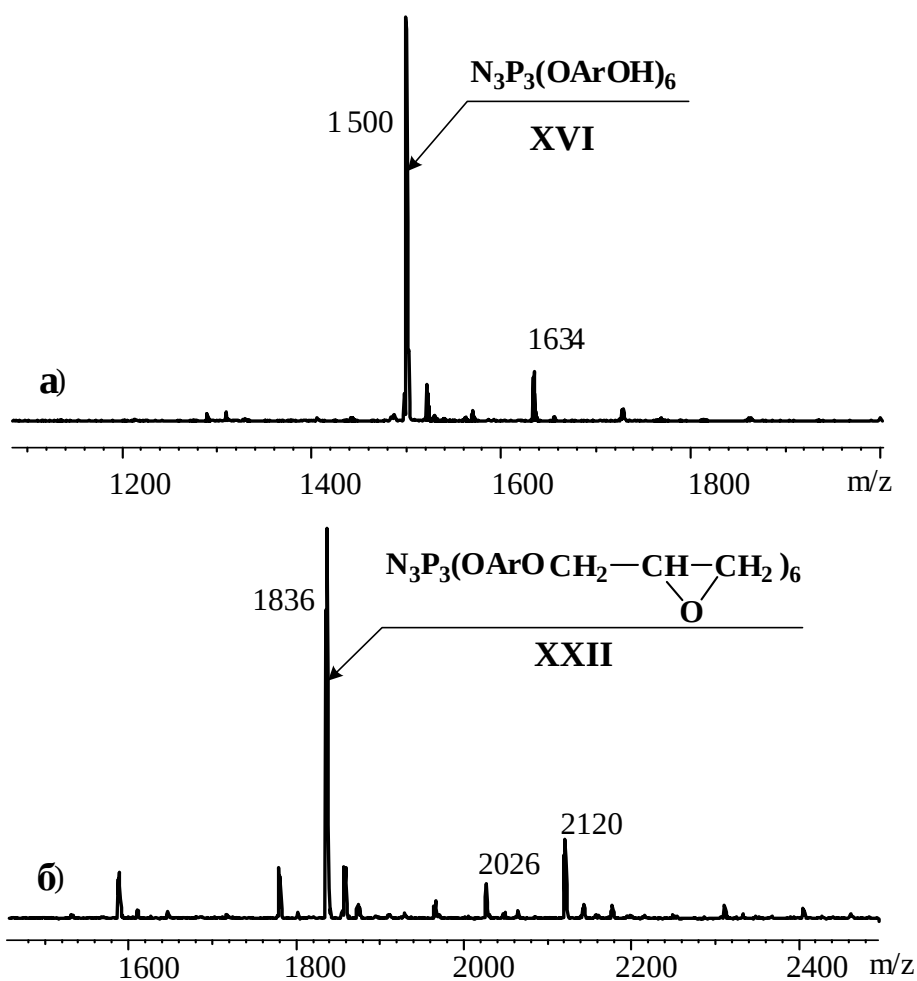


Рисунок 7 – MALDI-TOF масс-спектры исходного гидроксикарилоксифосфазена XVI (а) и продуктов его эпоксидирования XXII (б)

эпоксидом, так и разработанный ранее на кафедре пластмасс¹ однореакторный, одностадийный синтез указанной смеси в среде эпихлоргидрина как реагента и растворителя.

В последнем случае в реакции использовали избыток дифенилолпропана, количество которого рассчитывали таким образом, чтобы в дальнейшем из его избытка образовывался в необходимом количестве обычный эпоксиолигомер типа ЭД-20 или ЭД-22.

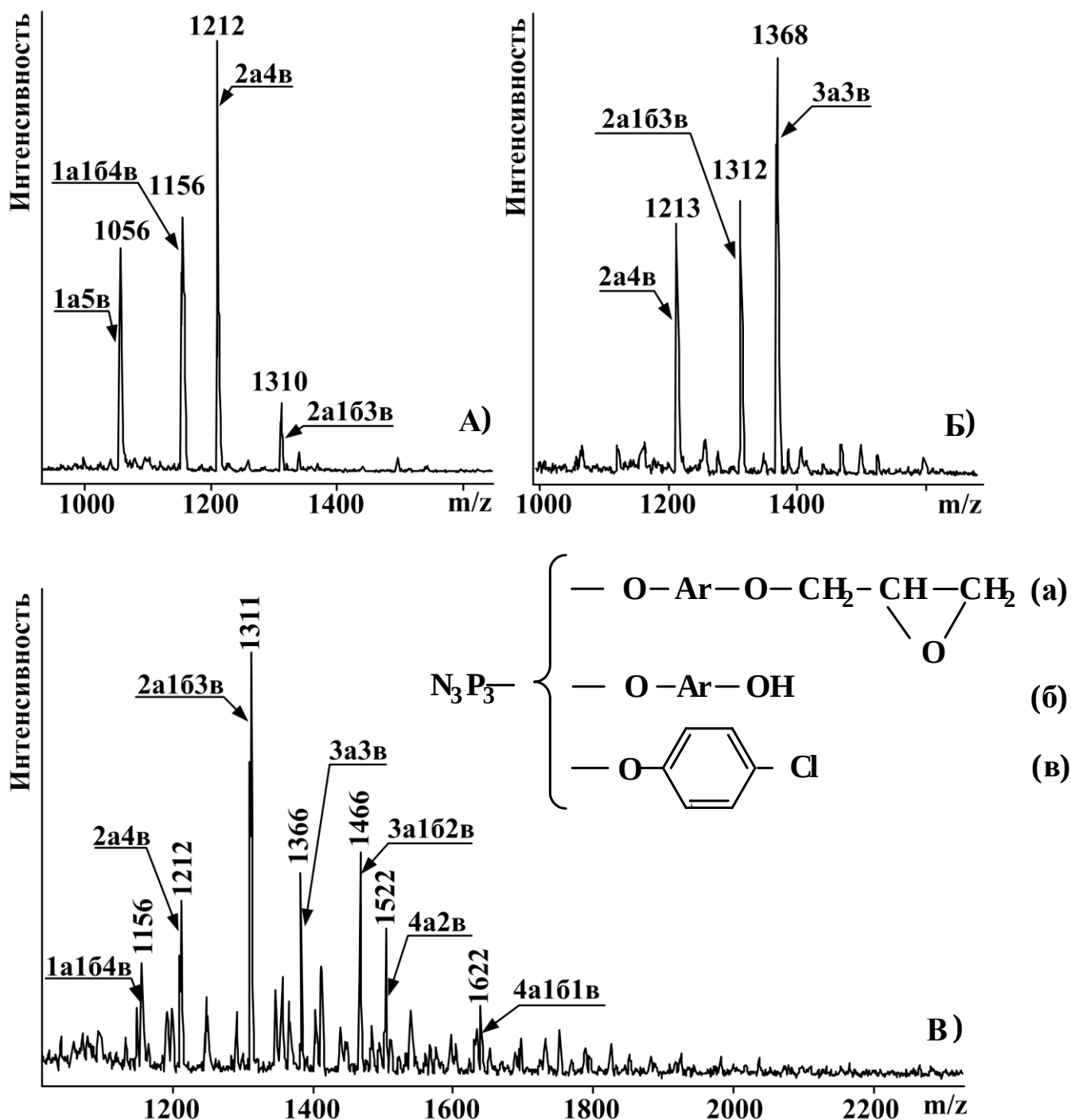


Рисунок 8 – MALDI-TOF масс-спектры эпоксисодержащих олигомеров XIX, синтезированных при соотношении ГХФ : фенолят п-хлорфенола: 1: 4 (А), 1:3 (Б) и 1:2 (В)

¹ Патент РФ 2537403

Ниже в качестве примера приведены соотношения ГХФ : п-хлорфенол : дифенилолпропан при синтезе XXIII:

Мольное соотношение ГХФ : п-хлорфенол : дифенилолпропан		1 : 3 : 10	1 : 3 : 6	1 : 3 : 4
Содержание эпоксифосфазенов в смеси олигомеров, масс. %		25	50	75
Содержание в смеси, масс. %:	фосфора	3,0	5,3	6,2
	хлора	4,5	6,7	8,5
	эпоксидных групп	16,9	13,7	10,6

Полученные фосфазенсодержащие эпоксиолигомеры представляют собой однородные, прозрачные, вязкие жидкости, не мутнеющие при длительном хранении, что свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов, при этом вязкость смеси возрастает с увеличением доли эпоксифосфазена, оставаясь при этом ниже 100 МПа·с (при 40⁰С). Необходимо отметить, что при 70⁰С вязкость смесей понижается до уровня вязкости органического олигомера и составляет 1-5МПа·с.

Смесевые эпоксиолигомеры отверждаются обычными отвердителями – диаминами при комнатной температуре и изометилтетрагидрофталевым ангидридом при нагревании.

4. Свойства и применение функционализированных олигоциклотрифосфазенов

4.1. Метакрилат- и карбоксилсодержащие олигоциклотрифосфазены

Соединения XI и XII с карбоксильными и ненасыщенными (малеиновая или метакриловая) группами были использованы для модификации стоматологических пломбировочных композиций на основе промышленных бисакрилатов – диметакрилатов триэтиленгликоля (ТГМ-3) и дифенилолпропана (бис-ГМА).

Основной целью модификации было увеличение адгезии композиции к тканям зуба (гидроксиапатит) и металлам за счёт включения в состав образующейся пространственной сетки карбоксильных групп.

Из сопоставления механических свойств модифицированных добавками олигомеров XI и XII отвержденных стоматологических композиций следует, что оба олигомера повышают разрушающие напряжение при сжатии по сравнению с базовыми немодифицированным составом (рисунок 9), однако, композиция с XII на 20-30% превосходит по указанному параметру композицию, модифицированную XI.

Другие механические характеристики модифицированных композиций такие как микротвёрдость и разрушающие напряжение при изгибе находятся на одном уровне с базовой композицией, в то же время закономерно за счёт введения в состав пространственной сетки

гидрофильных гидроксильных и карбоксильных групп понижается водостойкость и водопоглощение, оставаясь, однако, выше требований ГОСТ Р 51202-98 (таблица 2).

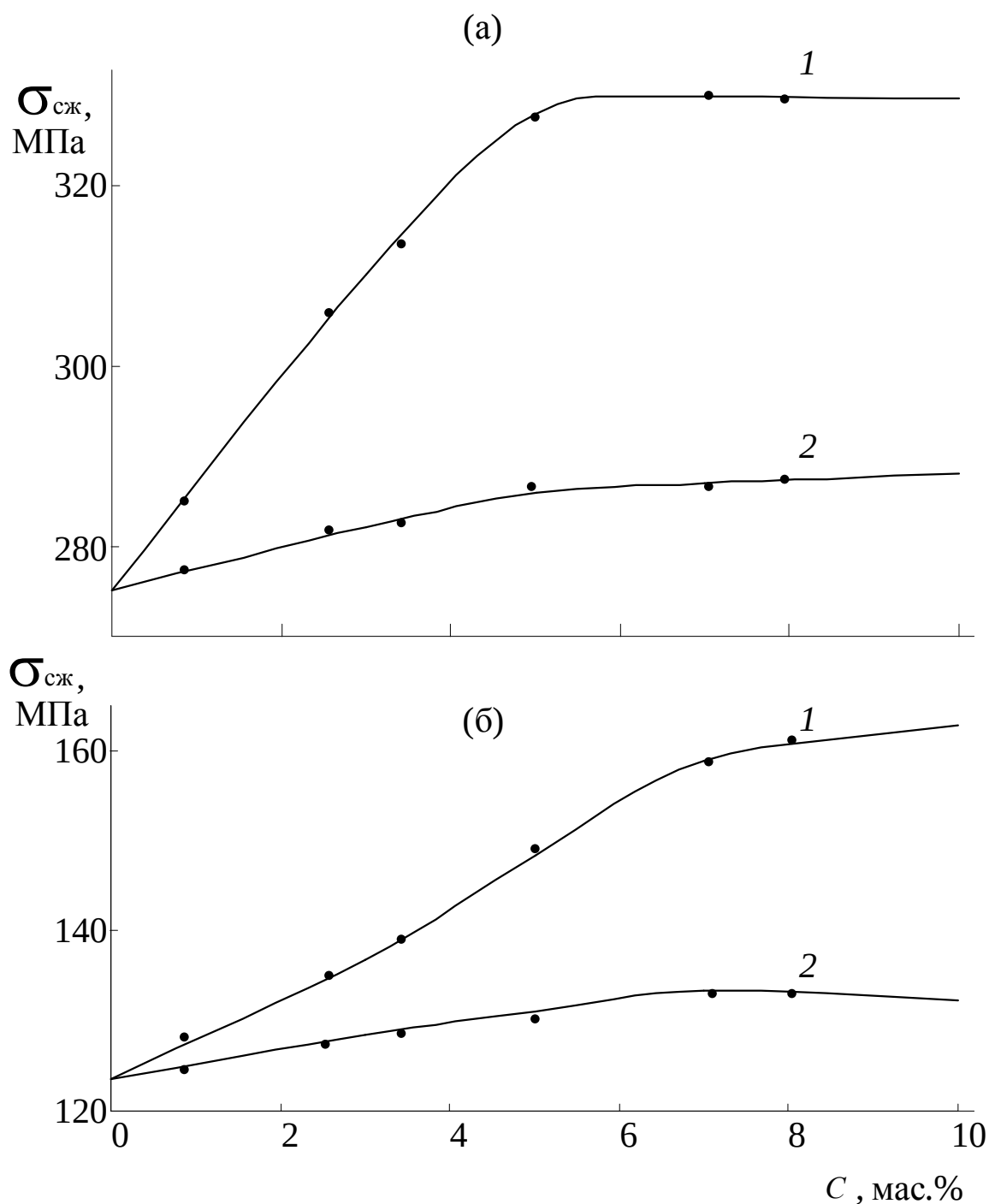


Рисунок 9 – Зависимость разрушающего напряжения при сжатии $\sigma_{сж}$ от содержания модификаторов XII (1) или XI (2) в наполненных (а) и ненаполненных (б) композициях

Как и следовало ожидать наличие в составе модификаторов XI и XII карбоксильных групп в 5-7 раз повышает адгезию композиции к тканям зуба и металлам, что делает указанные добавки несомненно перспективными для практического использования.

Таблица 2 – Некоторые характеристики отвержденных стоматологических композиций, модифицированных добавками XI (числитель) и XII (знаменатель)²

Количество модификатора, % от массы связующего	Адгезия, МПа		Водопоглощение мкг/мм ³	Водорастворимость мкг/мм ³	Разрушающее напряжение при изгибе МПа	Микротвёрдость кг/мм ²
	к тканям зуба	к стали				

Ненаполненные композиции

–	3.8	2.8	47.5	6.4	67	59
5	$\frac{11.9}{8.3}$	$\frac{6.8}{7.2}$	$\frac{50.6}{52.1}$	$\frac{6.9}{7.1}$	$\frac{66.5}{64.3}$	$\frac{59.4}{61.3}$
10	$\frac{19.3}{18.7}$	$\frac{12.4}{10.9}$	$\frac{55.4}{59.4}$	$\frac{8.4}{7.9}$	$\frac{67.3}{66.8}$	$\frac{59.1}{61.9}$

Наполненные композиции³

–	2.5	1.7	18.4	4.9	104.2	98.4
5	$\frac{11.2}{10.8}$	$\frac{6.6}{7.0}$	$\frac{30.4}{16.4}$	$\frac{3.7}{3.0}$	$\frac{97.6}{110.0}$	$\frac{97.5}{100.0}$
10	$\frac{17.9}{18.9}$	$\frac{10.9}{9.8}$	$\frac{41.4}{17.0}$	$\frac{5.1}{3.4}$	$\frac{98.9}{113.4}$	$\frac{98.8}{100.9}$

4.2. Эпоксидные циклотрифосфазеновые олигомеры

Важнейшими характеристиками, связанными с практическим применением эпоксидов, является их способность к отверждению и вязкостные параметры как в чистом виде, так и в комбинации с отвердителями.

Поскольку эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры отверждаются известными для эпоксидов отвердителями, нами были оценены вязкостные свойства как исходных олигомеров

² Испытания проведены в ЗАО «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и А.И. Четвериковой

³ Композиции наполнены силанизированным тонкодисперсным кварцевым порошком в количестве 77 масс. %

так и их смесей с отвердителями аминного (триэтилентетраамин – ТЭТА) и ангидридного типа (изометилтетрагидрофталевый ангидрид – МТГФА).

4.2.1. Реологические и реокинетические характеристики эпоксидных фосфазенсодержащих олигомеров

Оценку реологических и реокинетических свойств указанных олигомеров проводили на примере продуктов одностадийного синтеза в системе ГХФ + дифенилолпропан + твёрдый КОН + избыток эпихлоргидрина. Ниже приведены некоторые показатели использованных олигомеров, представляющих собой гомогенные смеси эпоксида типа ЭД-20 и эпоксифосфазена типа XXII:

Обозначение	ФЭО-1	ФЭО-2
Содержание фосфазенового компонента, мас. %	30	40
Эпоксидное число смеси, мас. %	18.3	16.9
Содержание остаточного хлора, %	< 3	

В качестве отвердителя использовали эквивалентное количество ТЭТА или МТГФА.

Исходные ФЭО-1 и ФЭО-2 имеют начальную вязкость при 40⁰С 130 и 220 Па·с; с повышением температуры до 70⁰С их вязкость понижается примерно в 100 раз и при этой температуре практически не различается, составляя 2-3 Па·с при скорости сдвига 4с⁻¹.

Введение в ФЭО указанных отвердителей понижает начальную вязкость композиций, особенно сильно в случае МТГФА: при 70⁰С вязкость композиций ФЭО + МТГФА не превышает 0,15 Па·с, что имеет важное значение при возможном использовании их в качестве пропиточных составов.

Отверждение композиций с помощью ТЭТА исследовали в интервале температур 45-55⁰С. Как видно из таблицы 3 время начала отверждения ($t_{\text{нг}}$) при 45⁰С для обоих олигомеров одинаково, а время полного гелеобразования (t_r) несколько выше для ФЭО-2, однако, это различие нивелируется в ходе отверждения обеих систем при 55⁰С.

Таблица 3 – Параметры отверждения ФЭО-1 (числитель) и ФЭО-2 (знаменатель) триэтилентетраамином (ТЭТА).

Температура отверждения, ⁰ С	Время, мин	
	начала гелеобразования $t_{\text{нг}}$	полного гелеобразования t_r
45	5/5	17/27
50	4/4	11/17
55	2/2	6/6

Изменение относительной вязкости во времени отверждения систем ФЭО + МТГФА при 90⁰С полностью идентично для обоих олигомеров, а параметры гелеобразования при указанной температуре равны $t_{гг}=140$ и $t_g=475$ мин. Это свидетельствует о значительном технологическом времени жизни композиции, что может существенно улучшить процессы формирования армированных изделий методом мокрой намотки.

4.2.2. Огнестойкость эпоксидных фосфазенсодержащих композиций

Эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры и модифицированные ими обычные органические эпоксиды содержат до 5-7% фосфора и априори могут иметь пониженную горючесть. Так отвержденные ТЭТА безгалогенные циклотрифосфазеновые олигомеры XXII и XXIII при Z=H не поддерживают горения при горизонтальном и вертикальном способах закрепления образцов, не образуют горячих капель, поджигающих вату, и относятся к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89.

Известно, что введение галоген-содержащих соединений в состав полимерных композиций обычно повышает огнестойкость последних. Нами эта концепция проверена на примере олигоэпоксифосфазенов XXIII с Z = H, Cl и Br.

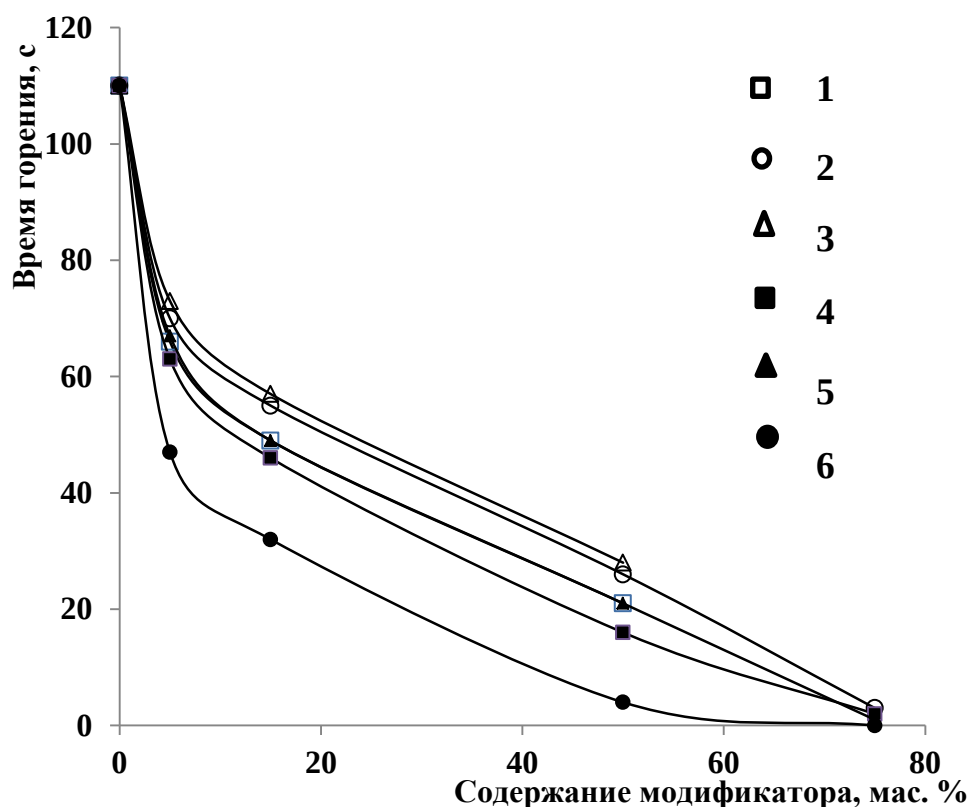


Рисунок 10 – Зависимость времени горения горизонтально закрепленных образцов отвержденных композиций на основе эпоксидных смол ЭД-20 (1-5) и ЭХД (6) от содержания в них эпоксифосфазеновых олигомеров XXIII (1,2,3,6–Z=Cl; 4 – Z=Br; 5 – Z=H).

Как видно из рисунка 10 горючесть композиций ЭД-20 с добавками безгалогенных и галогенсодержащих олигофосфазенов уменьшается примерно в одинаковой степени с увеличением количества эпоксифосфазена.

Так, если введение 5-15 мас. % каждого из трех типов XXIII лишь уменьшает скорость горения, то при 20-50%-ном их содержании вертикально закрепленные образцы горят не более 60-70с, а горизонтальные при двукратном приложении пламени сгорают не полностью и не образуют поджигающих вату горящих капель. Отвержденные композиции, содержащие 75 масс. % олигомеров XXIII, относятся уже к высшей категории стойкости к горению ПВ-0, что подтверждают значения кислородных индексов (КИ). Для композиций с 30, 50 и 75%-ным содержанием XXIII (Z=Cl) КИ составляют 25, 28 и 32 соответственно. Следовательно, олигомеры с более чем 50%-ным содержанием эпоксифосфазенов XXIII в стандартных условиях не поддерживают горения или вовсе не горят.

Аналогичное понижение горючести наблюдается и при введении в эпоксидные смолы гидроксифеноксифосфазенов XIII и их эпоксидных производных XXII. Из полученных результатов следует, что огнестойкость фосфазенсодержащих эпоксидных композиций в основном определяется содержанием фосфор-азотной компоненты, способствующей формированию более плотного кокса и уменьшающей выделение летучих в газовую фазу.

4.2.3. Диэлектрические и адгезионные свойства эпоксифосфазенсодержащих композиций

Сравнительную оценку диэлектрических свойств композиций, содержащих эпоксифосфазеновые олигомеры, проводили по стандартным методикам (ГОСТ 6433.1-71), с использованием образцов, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 – Составы отвержденных композиций на основе ЭД-22 и эпоксифосфазена XXIII (Z=Cl, p=3).

Образец №	Содержание XXIII в смеси, масс. %		Количество МТГФА, масс. % от смеси ЭД-22 и XXIII	Эпоксидное число исходной смеси ЭД-22 и XXIII
	до введения МТГФА	в отвержден-ной композиции		
1	0	0	85	22
2	50	35	43	11
3	75	50	40	8

Как видно из рисунка 11 при увеличении количества олигоэпоксифосфазена в смеси с ЭД-22 заметных изменений в значениях объемного электрического сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости по сравнению с промышленной эпоксидной смолой не происходит.

Электрическая прочность отвержденных композиций равна 29 и 28 кВ/мм для образцов 2 и 3 соответственно, усадка при отверждении 1,0 и 0,9% и потеря массы после 2-часовой выдержки при 200⁰С составляет 1,4 и 1,2%.

Измерение удельной ударной вязкости по ГОСТ 14235-69 не показало существенных изменений этой характеристики от содержания эпоксифосфазена в смеси с ЭД-22.

При оценке адгезии модифицированных композиций к листовой стали методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был выявлен когезионный разрыв, при этом когезионная прочность составила 8,62, 9,20 и 9,34 МПа для образцов 1, 2 и 3 соответственно.

Как видно, модифицированные эпоксифосфазенами композиции не уступают по основным характеристикам исходному олигомеру ЭД-22, но имеют существенное преимущество в огнестойкости.

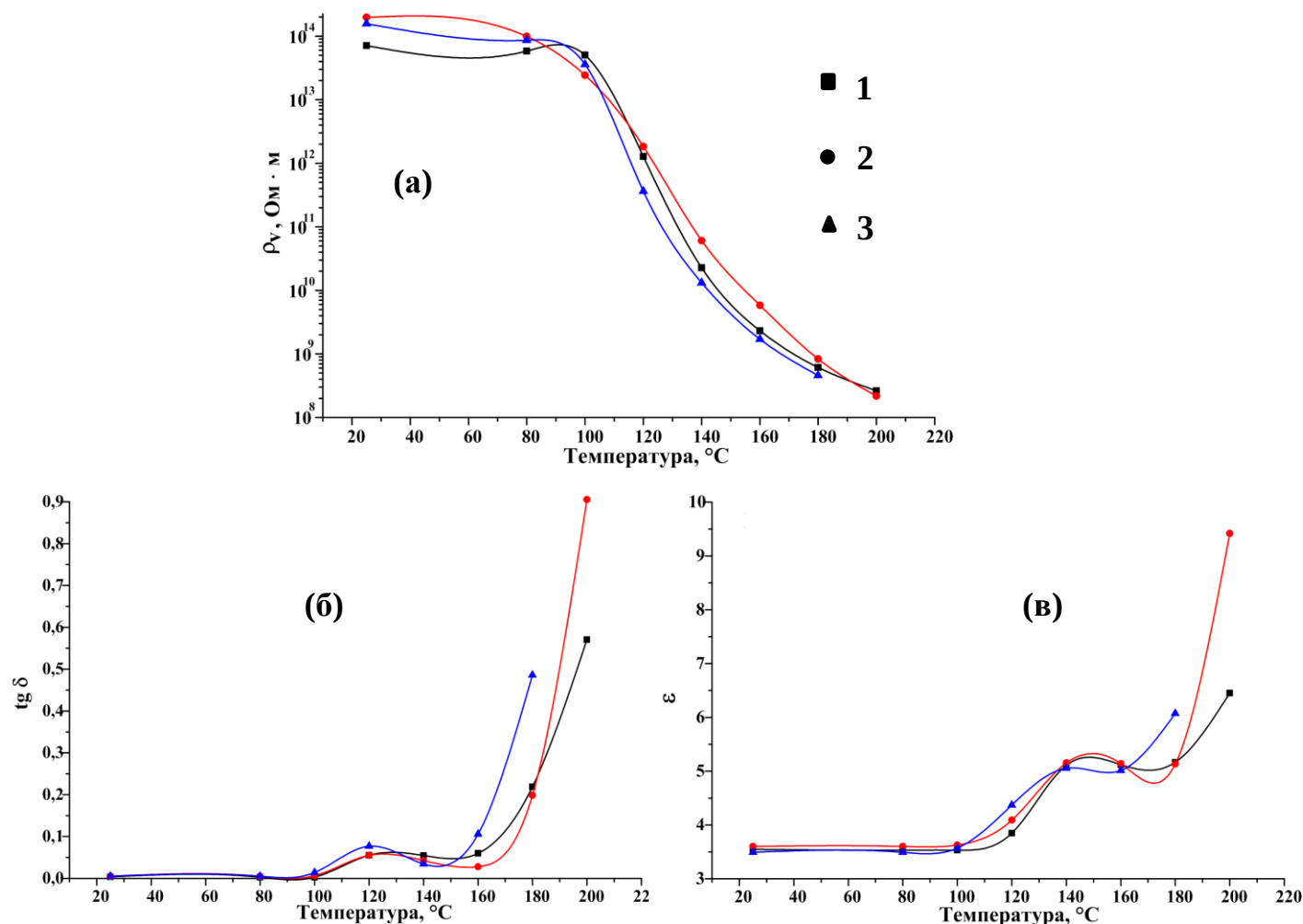


Рисунок 11 – Температурная зависимость удельного объемного электрического сопротивления (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б) и диэлектрической проницаемости (в) отвержденных с помощью МТГФА олигомеров. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 4.

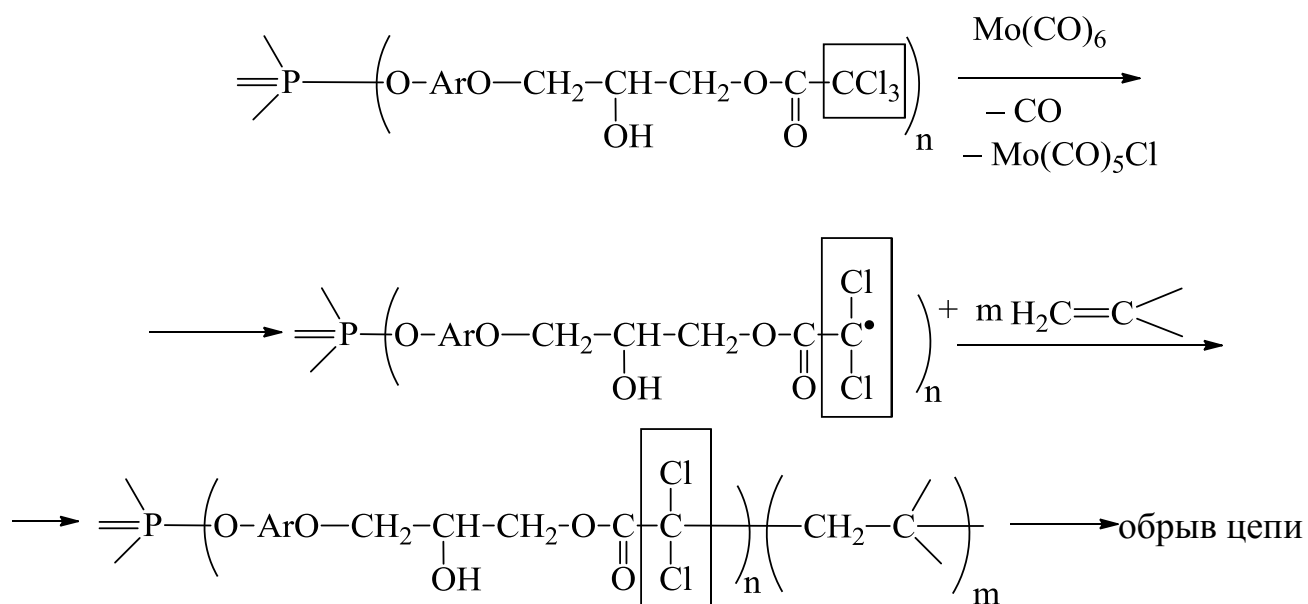
4.2.4. Другие возможные направления практического использования функционализированных олигофосфазенов

Рассмотренные выше свойства отвержденных фосфазенсодержащих олигоэпоксидов позволяют рекомендовать использовать их в качестве связующих для армированных пластиков, клеев, диэлектрических покрытий и заливочных компаундов. В работе были выявлены также и другие возможности их применения.

Так гекса-(п-аминофенокси)циклотрифосфазен (соединение X таблицы 1) использован для отверждения промышленной эпоксидной смолы ЭД-20: совмещение X со смолой ЭД-20 хорошо протекает при 80-90⁰С, а отверждение (ТЭТА) – при 130⁰С за 2 часа с выходом гель-фракции > 95%. Отвержденная композиция относится к одной из высших категорий стойкости к горению (ПВ-1 по ГОСТ 28157-89) и имеет температуру начала потери массы 350⁰С (динамический ТГА, азот, ΔТ=10 град/мин) по сравнению с 290⁰С для отвержденных триэтилететраамином эпоксидиановых олигомеров.

Олигомеры XIX (Z=Cl, X=OH, p=2-4) хорошо совместимы с фенольными новолачными смолами и отверждаются уротропином с 97%-ным образованием гель-фракции. Так отвержденная смесь новолачной смолы с 15 мас. % XIX по данным ТГА (ΔТ=20 град/мин, аргон) обнаруживает 30%-ную потерю массы при 580⁰С в сравнении с 525⁰С у немодифицированной смолы. Метиловная конденсация XX приводит к формированию фосфазенсодержащего аналога резита с коксовым остатком при 700⁰С более 50%.

Установлена возможность модификации полимеров виниловых мономеров путем использования в полимеризации иницирующих систем карбонил переходного металла + галогенсодержащие соединения. В качестве последнего были использованы продукты взаимодействия эпоксифосфазенового олигомера XXIII с трихлоруксусной кислотой, которые, реагируя с карбонил молибдена образуют фосфазенсодержащие радикалы, иницирующие полимеризацию винилового мономера:



где $n=1-4$.

Варьируемая полифункциональность эпоксифосфазенов позволяет, с одной стороны, регулировать молекулярную массу образующегося полимера, получать разветвленные, звездообразные макромолекулы, а, с другой, включать в их состав циклофосфазеновые структуры, повышающие термоокислительную устойчивость и понижающие хрупкость и способность к деструкции, в частности, к деполимеризации.

ВЫВОДЫ

1. Нуклеофильным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) реакциями с фенолятами фенолов, дифенолов и их производных, а также химическими превращениями соединенных с атомами фосфора арилокси-радикалов синтезировано и охарактеризовано 10 типов новых олигоарилоксифосфазенов, в составе которых идентифицировано более 50 ранее не описанных индивидуальных соединений. Установлены оптимальные условия синтеза указанных олигомеров и возможности их использования для получения термо- и огнестойких полимеров, а также для модификации органических полимеров и материалов на их основе. Совокупность полученных результатов представляет собой значительный вклад в химию олигомерных и полимерных фосфазенов.
2. Взаимодействием ГХФ с замещенными фенолами синтезированы и охарактеризованы гексафеноксидициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4X)_6$:
 - реакцией ГХФ с изомерными Na-гидроксibenзальдегидами $(X = -C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix})$ получены соответствующие гексапроизводные $P_3N_3(OC_6H_4C(O)H)_6$, последующим окислением конвертированные в карбоксильные ($X = -COOH$), а восстановлением – в метилольные соединения ($X = -CH_2OH$);
 - смешанные олигомеры с регулируемым соотношением различных групп X синтезированы взаимодействием карбоксилсодержащих фосфазенов с глицидилметакрилатом, а метилольных – с малеиновым ангидридом;
 - гекса-п-аминофеноксидициклотрифосфазен ($X = NH_2$) получен замещением атомов хлора в ГХФ бензилиден-4-аминофенолятом натрия и последующим кислотным гидролизом образующегося азометинового гексапроизводного с $X = -N=CHC_6H_5$;
 - синтезирован и охарактеризован не описанный ранее гекса-п-ацетиамидофеноксидициклотрифосфазен ($X = -NHC(O)CH_3$), в кристаллической структуре которого методом рентгеноструктурного анализа обнаружены полости, способные заполняться молекулами растворителя с образованием соединений включения (клатратов).
3. Проведено комплексное изучение взаимодействия ГХФ с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном (дианом) и его производными, в результате которого установлено, что:
 - при реакции ГХФ с избытком монофенолята диана наряду с гекса-(гидроксиарилоксициклотрифосфазеном) $P_3N_3[OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH]_6$ (ГАРФ) из-за наличия в монофеноляте равновесного количества дифенолята образуются олигомеры с молекулярной массой до 15000, молекулы которых состоят из соединенных диоксиароматическими радикалами нескольких замещенных фосфазеновых циклов;
 - предложен и реализован альтернативный метод получения ГАРФ взаимодействием ГХФ с фенолятом п-аллилоксициана, изомеризацией аллильных заместителей в

образующемся гексаарилоксифосфазене в пропен-1-енильные и кислотным гидролизом последних;

- обработкой формальдегидом в присутствии кислот синтезированы и охарактеризованы ранее не описанные метилольные производные ГАРФ;
 - реакцией Na-фенолятов ГАРФ с эпихлоргидрином или метакрилоилхлоридом получены соответствующие эпоксидные и метакриловые олигофосфазены, причем аналоги последних синтезированы также обработкой ГАРФ глицидилметакрилатом.
4. При сопоставлении методов синтеза олигомерных эпоксифосфазенов установлено, что:
- эпоксидирование аллилсодержащих арилоксициклофосфазенов надкислотами протекает неполностью с формированием олигомеров с эпоксидным числом до 13% в отличие от эпоксидирования ГАРФ избытком эпихлоргидрина в присутствии щелочи, при котором почти все гидроксильные группы ГАРФ могут быть замещены эпоксидными;
 - регулирование свойств олигоэпоксиарилоксифосфазенов возможно при использовании циклофосфазенов с варьируемым соотношением арилоксиостатков фенола или галогенфенолов и диана; в результате эпоксидирования смешанных гидроксиарилокси- и галогенфеноксициклофосфазенов получены олигомеры с эпоксидным числом до 8%, содержанием фосфора 6-7% и галогенов до 11%;
 - отвержденные безгалогенные и галогенсодержащие олигоэпоксифосфазены являются негорючими, а их композиции с обычными эпоксидными олигомерами – огнестойкими.
5. Выявлены следующие направления практического использования функциональных олигофосфазенов:
- в качестве отвердителей промышленных эпоксидных смол успешно использованы amino- и карбоксилсодержащие олигофосфазены, применение которых существенно повышает огнестойкость отвержденных композиций;
 - эпоксифосфазеновые олигомеры и модифицированные ими обычные эпоксидные смолы имеют оптимальные вязкостные свойства и могут быть переработаны существующими методами; после отверждения указанные олигомеры образуют негорючие или огнестойкие композиции с температурой стеклования до 200⁰С;
 - метакрилатсодержащие олигофосфазены оказались эффективными модификаторами стоматологических пломбировочных материалов, существенно улучшающими механические и физико-химические характеристики последних; эти олигомеры прошли успешные испытания и рекомендованы к промышленному использованию.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

1. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимова Н.В., Кочергина Л.М., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Бригаднов К.А., Сиротин И.С., Филатов С.Н. Реологические и реокинетические свойства

фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58. № 2. С. 152–156.

2. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Метакрилатные композиции, модифицированные олигосилсесквиоксанами с метакриловыми и циклотрифосфазеновыми заместителями // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. № 5. С. 328–333.

3. Онучин Д.В., Бригаднов К.А., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Киреев В.В. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксифосфазенами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. № 5. С. 322–327.

4. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Тупиков А.С., Панфилова Д.В., Четверикова А.И. Полимерные стоматологические композиции, модифицированные метакрилаткарбоксифосфазенами // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 5. С. 826–830.

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

6. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A // Mendeleev Communications. 2014. Т. 24. № 3. С. 154–155.

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

8. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Четверикова А.И., Чуев В.П., Борисов Р.С. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013. Т. 55. № 6. С. 718–722.

9. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Лысенко К.А., Бузин М.И., Чуев В.П. Синтез и структура гекса-пара-ацетамидо-феноксидциклотрифосфазена // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. № 6. С. 906–909.

10. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Терехов И.В., Бузин М.И., Комарова Л.И. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксиметилфеноксидциклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. № 8. С. 1330 – 1335.

11. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоариллоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53. № 7. С. 1142–1149.

12. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Y., Filatov S.N. and Kireev V.V. Preliminary silylation for structure determination of oligomeric silsesquioxanes by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry // European Journal of Mass Spectrometry. 2009. Vol. 15. Issue 2. P. 231–238.

13. Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г., Филатов С.Н. Дериватизация силсесквиоксанов для определения структуры методом масс-спектрометрии с матричноактивированной лазерной десорбцией-ионизацией // Масс-спектрометрия. 2008. Т.5. № 1. С. 25–30.

14. Киреев В.В., Посохова В.Ф., Сокольская И.Б., Чуев В.П., Дятлов В.А., Филатов С.Н. Метакрилатсодержащие олигоорганосилсесквиоксаны // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т. 50. № 4. С. 748–752.

15. Прудсков Б.М., Филатов С.Н. Модификация виниловых полимеров в процессе синтеза // Химическая промышленность сегодня. 2008. №2 . С. 16– 20.

16. Му Цзяньсинь, Филатов С.Н., Киреев В.В. Новые полисилоксанфосфазены разветвленного типа // Хим. промышленность сегодня. 2008. №5. С. 16–18.

17. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Филатов С.Н. Сополимеризация трихлорметилсодержащего эпоксидного олигомера с метилметакрилатом, иницируемая карбонил молибдена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1207–1214.

18. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Филатов С.Н., Липендина О.Л. Полимеризация метилметакрилата и винилацетата, иницируемая системой карбонил марганца- 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1024–1028.

19. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Поляков В.А., Берёзкина С.А., Филатов С.Н., Behzad Shirkavand Nadavand. Полимеризация стирола, иницируемая системой карбонил металла-трихлорметильное органическое соединение // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1989–1995.

Тезисы докладов на Международных и Всероссийских научных конференциях

20. Киреев В.В., Филатов С.Н., Чуев В.П., Посохова В.Ф. Синтез олигомерных органосилсесквиоксанов с функциональными группами // Повышение ресурсо- и энергоэффективности: наука, технология, образование» Труды Международного симпозиума, посвященного 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева 2009 г. С. 152–153.

21. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Биличенко В.В., Чистяков Е.М., Гусев К.И., Филатов С.Н., Чуев В.П., Гапочкина Л.Л. Функциональные олигоариллоксифосфазены // Олигомеры 2009. Тезисы докладов X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров г. Волгоград. С. 73.

22. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Биличенко В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Гусев К.И. Функциональные олигоариллоксифосфазены // Новые полимерные материалы. Материалы V международной научно-практической конференции. г. Нальчик. 2009 г. С. 104–108.

23. Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Чуев В.П., Прудсков Б.М. Полимерные композиции, модифицированные наноструктурированными олигоорганосилсесквиоксанами // Новые полимерные материалы. Материалы V международной научно-практической конференции. г. Нальчик. 2009 г. С. 108–112.

24. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Тимошенко Н.В., Лысенко К.А. Синтез функциональных олигоариллоксициклотрифосфазенов // Полимеры 2010. Тезисы докладов V Всероссийской Каргинской конференции г. Москва. С. 36.

25. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В. Органо-неорганические материалы для стоматологии // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов: Тез. докл. II междунар. конф. Российского хим. Общества им. Д.И. Менделеева. 28.09.2010 С.374.

26. Чуев В.П., Посохова В.Ф., Четверикова А.И., Рюшина В.А., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В. Карбоксилсодержащие фосфазены стоматологического назначения // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т.3: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. 536 с. С. 211.

27. Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификация эпоксидных материалов функциональными ариллоксифосфазенами // 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.

28. 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. Poznan. Poland. 2013. С. 130.

29. 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. Черноголовка: ИПХФ РАН. 2013. Т. 2. С. 78.

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

31. Панфилова Д.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // Сборник тезисов V международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград. 2015 г. С. 242.

Статьи в специализированных журналах и сборниках научных трудов

32. Филатов С.Н., Берёзкина С.А., Прудсков Б.М., Киреев В.В. Полимеризация стирола, инициируемая системой карбонил металла – трихлорэтанол // Успехи в химии и химической технологии. 2003. Том 17. № 5. С. 72-79.

33. Филатов С.Н., Берёзкина С.А., Прудсков Б.М., Киреев В.В. Полимеризация стирола с инициирующей системой карбонил металла – трихлорэтанол // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение, г. Тверь. 2004. Сборник научных трудов. С. 178–183.

34. Филатов С.Н., Ким М.А., Чуев В.П., Посохова В.Ф., Бредов Н.С. Синтез и исследования метакрилатсодержащих олигоорганосилсесквиоксанов // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Том 22. № 5. С. 17-20

35. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Бабушкина М.А. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Том 23. № 5. С. 75–77.

36. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Иванова Ю.В. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Том 24. №2(107). С. 85–90.

37. 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. С. 46–50.

38. 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. С.106–109.

39. 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. С.112–114.

40. Терехов И.В., Харланов В.Н., Филатов С.Н., Орлов А.В. Синтез спироциклофосфазенов с двойными связями на основе гексахлорциклотрифосфазена и 3,6-диаллилпирокатехина // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. №. 3. С. 80–82.

Патенты РФ

41. Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Четверикова А.И., Чистяков Е.М., Чуев В.П. Стоматологическая полимерная композиция с повышенной адгезией к тканям зуба: патент РФ 2509551; заявл. 25.05.2012; опубл. 20.03.2014.

42. Киреев В.В., Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М. Способ получения термостойких негорючих эпоксидных связующих на основе циклофосфазенов: положительное решение о выдаче патента по заявке №2014152791/04(084368); заявл. 25.12.2014.