

На правах рукописи

Бригаднов Кирилл Андреевич

**Синтез и свойства фосфазенсодержащих
эпоксидных олигомеров**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов
02.00.06 Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

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

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

Научный консультант: кандидат химических наук
Сиротин Игорь Сергеевич
доцент кафедры химической технологии
пластических масс ФГБОУ ВО "Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева".

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Васнев Валерий Александрович
заведующий лабораторией гетероцепных полимеров
ФБУН «Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН»

доктор технических наук, профессор
Марков Анатолий Викторович
профессор кафедры химии и технологии переработки
пластмасс и полимерных композитов «Института
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова»
ФГБОУ ВО «Московский технологический
университет»,

Ведущая организация: ГНЦ РФ «Институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

Защита состоится «5» апреля 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

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

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю. В.

Актуальность работы. Эпоксидные олигомеры (ЭО) являются одними из важнейших промышленных продуктов, широко применяемых в различных областях техники. Материалы и изделия на их основе обладают повышенными механическими и адгезионными характеристиками, диэлектрическими и другими ценными свойствами.

Недостатком ЭО является горючесть, которую пытаются уменьшить введением в их состав антипиренов, инертных наполнителей и модификаторов, хотя существенных прорывов в этом направлении пока не достигнуто.

В последние годы все больше исследователей используют путь введения в состав исходных для синтеза ЭО полифенолов атомов фосфора, в частности в виде фосфазеновой компоненты. Ранее проведенными на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева исследованиями установлена принципиальная возможность синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) на основе 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана (ДФП) и гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Для исключения гелеобразования при синтезе фосфазенсодержащих дифенолов необходимо было использовать значительный избыток диана, что приводило при последующем эпоксидировании к образованию вместе с ФЭО значительной доли обычного эпоксиды. Отвержденные композиции на основе ФЭО содержали до 3 мас.% фосфора и обладали пониженной горючестью (кислородный индекс >27). Для повышения содержания фосфора в ФЭО в настоящей работе были использованы два подхода: первый – уменьшение избытка диана и, тем самым, доли в смеси с ФЭО органического эпоксиды; второй – использование дифенола с меньшей молекулярной массой – резорцина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58316X0056

Цель работы. Общей целью настоящей диссертации является разработка новых и модификация существующих методов синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с повышенным содержанием фосфора на основе индивидуальных хлорциклофосфазенов и их смесей, установление строения и оценка свойств образующихся олигомеров, выявление возможных путей их практического

применения. Для реализации этой цели в рамках работы решали следующие конкретные задачи:

- усовершенствование методов синтеза исходных хлорциклофосфазенов с минимальным набором циклов;
- установление оптимальных условий реакции хлорциклофосфазенов с дифенолами и состава образующихся гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ);
- выявление основных закономерностей эпоксидирования ГАрФ, а также состава и строения образующихся на их основе ФЭО;
- адаптация разработанного одностадийного метода синтеза ФЭО на основе ГАрФ применительно к смесям хлорциклофосфазенов;
- предварительная оценка возможностей использования ФЭО для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

Научная новизна. Реакцией аммонолиза пентахлорида фосфора хлористым аммонием при синтезе хлорциклофосфазенов установлена возможность использования металлического Zn в качестве катализатора. В оптимальных условиях реакция завершается за 3 часа, при этом конечными продуктами являются только три циклических гомолога – ГХФ, октахлорциклотетрафосфазен и додекахлорциклогексафосфазен.

Реакцией ГХФ или смеси хлорциклофосфазенов с дифенилолпропаном и эпихлоргидрином одnoreакторным методом в одну или несколько стадий, синтезированы фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры с содержанием фосфора более 3 мас. %.

Найдены оптимальные условия синтеза эпоксициклофосфазенов пониженной функциональности на основе частично замещенных хлорциклофосфазенов.

Разработан новый метод синтеза гидроксиарилоксифосфазенов реакцией хлорциклофосфазенов с резорцином в системе несмешивающихся растворителей циклогексан + пиридин. На основе этих полифенолов получены ФЭО с эпоксидным числом до 20 % и содержанием фосфора до 8%.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации.

С использованием теории трехмерной поликонденсации Флори рассчитаны соотношения исходных хлорциклофосфазенов и дифенолов, позволяющие исключить образование трехмерных полимерных продуктов. Выявлены отклонения

экспериментальных значений указанных соотношений от вычисленных по теории Флори и сделано предположение, что причиной этого является возрастание стерических факторов при замещении последних атомов хлора в хлорциклофосфазенах.

Синтезированные ФЭО, представляющие собой смеси фосфазенсодержащих эпоксиолигомеров и диановых эпоксидов типа ЭД-20, при отверждении образуют композиции с пониженной горючестью: они не поддерживают распространение пламени и самозатухают после его удаления (кислородный индекс >27%).

Наличие в модифицированном связующем около 40 мас.% эпоксифосфазеновой компоненты приводит к понижению на 20% усадки при отверждении, уменьшению остаточных напряжений на 25% и способствует повышению температуры стеклования в среднем на 30°C. Синтезированный опытный образец ФЭО и передан на испытание в ОАО «Авангард».

Методология и методы исследования основаны на использовании комплекса современных методов для определения состава и свойств синтезируемых олигомеров: ³¹P и ¹H ЯМР спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию, элементный анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и рентгенофазовый анализ. Оценка свойств олигомеров и их композиций была осуществлена в соответствии с системой государственных и международных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе смеси хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана, резорцина и фенола;
- закономерности образования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в ходе одностадийного и двухстадийного одnoreакторного синтеза;
- новый подход к получению фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности;
- метод синтеза гидроксиарилоксифосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов и резорцина в системе двух несмешивающихся растворителей, пиридина и циклогексана;

Степень достоверности и апробация результатов.

Методология и методы исследования базируются на использовании как известных и надежно опробованных ранее методов синтеза олигофосфазенов, так и

разработанных лично автором и подтвержденных при изготовлении опытного образца фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера. Основные результаты и положения диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и обсуждены на XI международном конгрессе по поликонденсации «Polycondensation 2016» (Москва, Санкт-Петербург, Россия, 2016), Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015» (Волгоград, Россия, 2015) и на VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 42 рисунка, 15 таблиц и состоит из списка сокращений и уловных обозначений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников, содержащего 112 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена степень ее разработанности, новизна, теоретическая и практическая значимость, методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

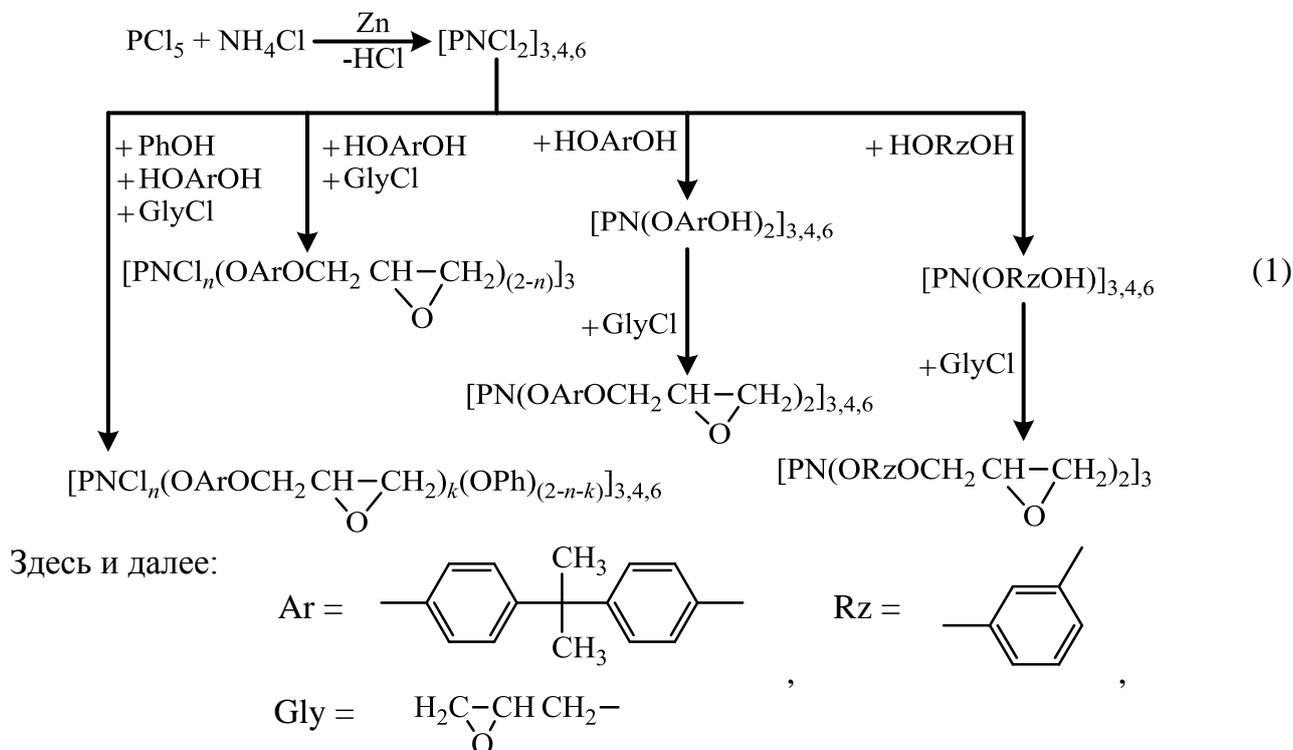
Литературный обзор состоит из шести основных разделов, в которых проведен анализ публикаций по теме диссертации. В первых двух разделах изложены общие характеристики цикло- и полихлорфосфазенов и методы их получения. В третьем разделе описаны основные реакции галогенфосфазенов. В последующих разделах проведен анализ последней научной литературы по синтезу функциональных органосфазенов для модификации эпоксидных смол.

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

В **обсуждении результатов** проанализированы методы синтеза эпоксиарилоксифосфазенов в смесях с эпоксидиановыми олигомерами и представлен новый метод синтеза гидрокси- и эпоксиарилоксифосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и резорцина.

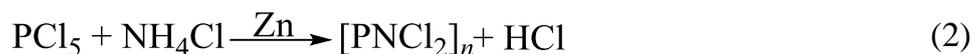
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Преобразования, осуществленные и исследованные в настоящей диссертационной работе, представлены на схеме (1).



Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии металлического цинка

На первом этапе исследовали реакцию частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлористым аммонием в среде хлорбензола в присутствии в качестве катализатора металлического цинка.



Без катализатора продолжительность реакции составляет 50 часов, однако в присутствии 10 мол.% Zn она сокращается до 3 часов. В ходе синтезе наблюдается индукционный период до 40 минут, обусловленный образованием хлорида цинка из исходного металла. Количество используемого катализатора определяет относительное содержание в реакционной смеси индивидуальных гомологов хлорциклофосфазенов (рис. 1).

При использовании 10 мол.% Zn от количества PCl_5 в составе образующихся гомологов присутствует только три фосфазеновых гомолога: 69-70 мол.% гексахлорциклотрифосфазена, 20-22 мол.% октахлорциклотетрафосфазена и 8-9 мол.% додекахлорциклогексафосфазена, линейных хлорфосфазенов и циклов другого

размера в составе синтезируемых олигомеров не найдено. Полное отсутствие в продуктах реакции циклического пентамера наводит на мысль о возможности образования гексамера не только за счет очевидной циклизации соответствующего линейного соединения, но и о возможной дубликации тримерных циклов с образованием шестичленного цикла.

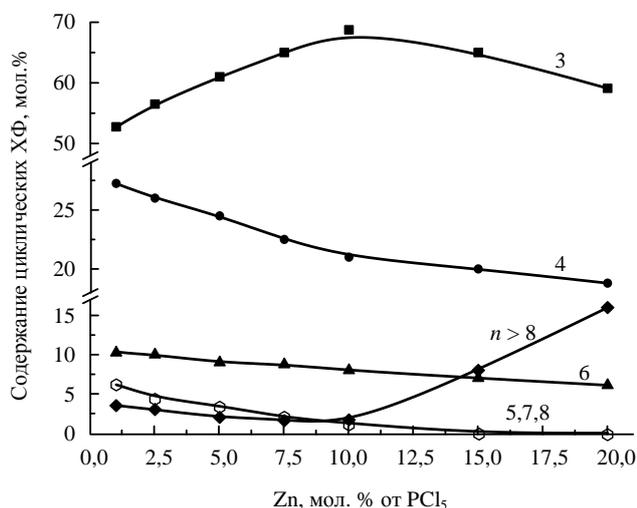
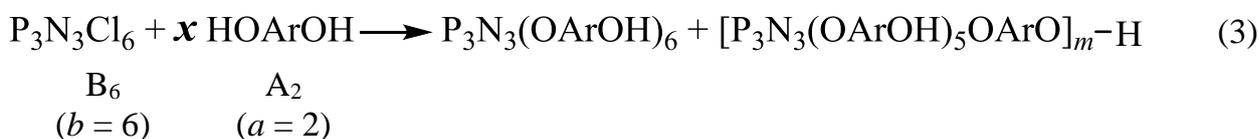


Рисунок 1. Зависимость состава смеси хлорциклофосфазенов от количества цинка. Цифры у кривых – значения n в общей формуле ХЦФ $[PnCl_2]_n$.

Одностадийный, одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров реакцией одновременного взаимодействия хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) был предложен ранее на кафедре пластических масс РХТУ им. Д.И.Менделеева. Для этого использовали значительные молярные избытки дифенилолпропана (ДФП), что, однако, не приводило к полному замещению всех атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов.

Важным моментом в реакции ГХФ и ДФП является молярное соотношение исходных веществ, определяемое высокой функциональностью ГХФ ($b = 6$) и отвечающее за возможность гелеобразования.



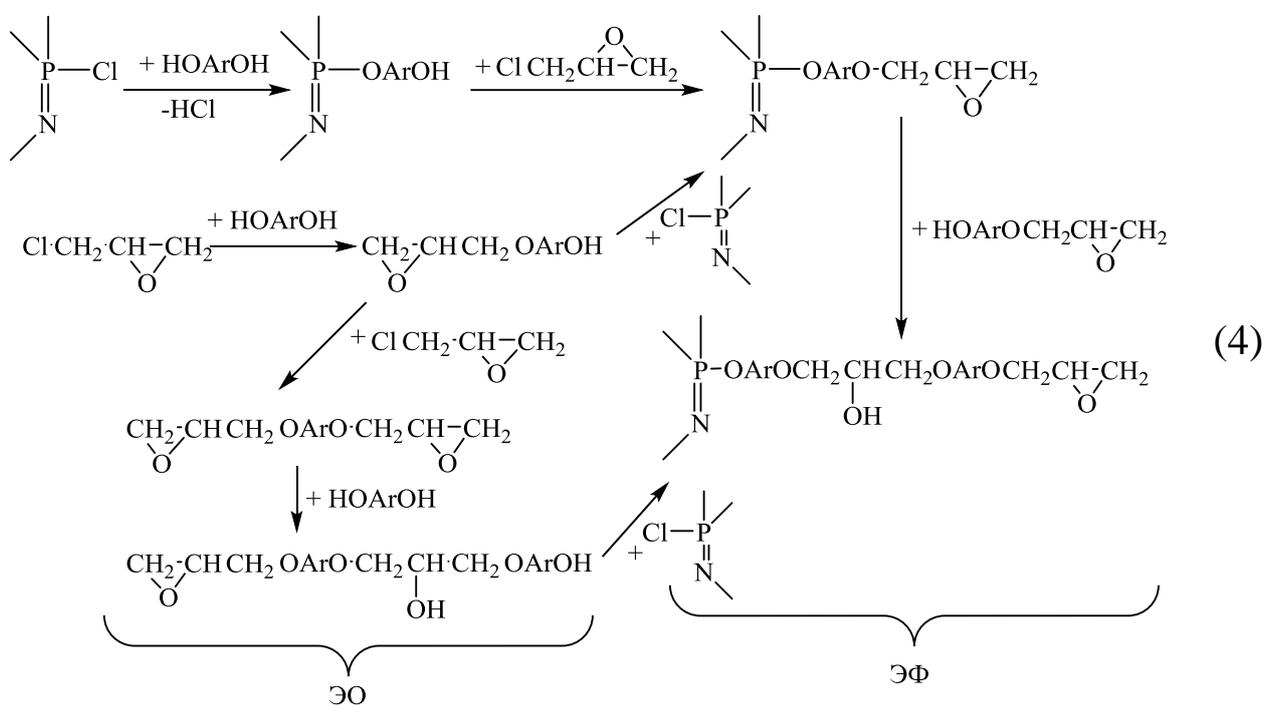
Уравнение гелеобразования по Флори имеет вид:

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq r \leq (a-1)(b-1)$$

в котором $r = \frac{a \cdot x}{b}$ в нашем случае имеем $r = \frac{2 \cdot x}{6} = \frac{x}{3}$

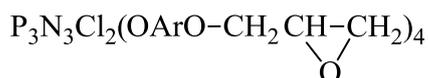
$$\frac{1}{5} \leq \frac{x}{3} \leq 5$$

Следовательно, гелеобразование будет происходить при $x \leq 15$, то есть при использовании меньше 15-кратного мольного избытка ДФП по отношению к ГХФ. Правило Флори выполняется при условии одинаковой активности функциональных групп исходных мономеров и олигомеров на всех стадиях процесса. Однако по ходу последовательного замещения атомов хлора в ГХФ активность оставшихся уменьшается из-за возникающих стерических затруднений. Кроме того, благодаря одновременному протеканию реакции ДФП с ЭХГ, функциональность дифенола вследствие образования моноглицидилового эфира понижается. Так, если принять условно, $a = 1,5$, то расчет по указанной формуле дает $x = 10$.

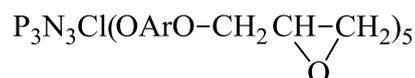


Одностадийный, одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров представляет собой одновременно протекающие реакции (4), образования диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) и эпоксифосфазенов (ЭФ). Исследование зависимости состава модифицированных эпоксифосфазенами эпоксидных олигомеров от соотношения исходных компонентов осуществляли при мольном соотношении ГХФ : ДФП от 1 : 16 до 1 : 6.

В пределах указанных соотношений исходных компонентов основными продуктами фосфазеновой фракции по данным MALDI-TOF масс-спектров являются тетра- (I) и пентазамещенные (II) производные ГХФ и продукт реакции одной из эпоксидных групп пентазамещенного эпоксифосфазена II с гидроксильной группой молекулы моноэпоксида ДФП (III).



I
 $m/z = 1338$



II
 $m/z = 1588$



III
 $m/z = 1872$

Соотношение тетра- и пентазамещенных в составе олигомеров, полученных при исходном соотношении ГХФ : ДФП = 1:6 и 1:8, приблизительно одинаково. Увеличение исходного мольного отношения ГХФ : ДФП выше 1:8 приводит лишь к незначительному увеличению средней степени замещения атомов хлора в соединении общей формулой $P_3N_3Cl_{(6-n)}(OArOGly)_n$ в пределах $n = 4,3 - 4,7$. Дальнейшее увеличение избытка ДФП не влияет на степень замещения хлора, но существенно понижает содержание ЭФ в составе смеси олигомеров (табл. 1).

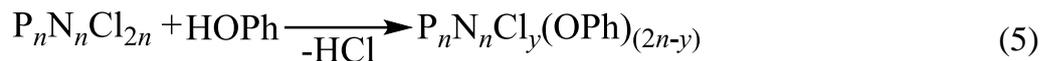
Таблица 1. Состав синтезированных эпоксидных олигомеров и содержание в них фосфазеновой фракции.

Исходное мольное соотношение ГХФ: ДФП	Найдено, %		Количество ЭФ фракции (мас.%), рассчитанное			
	P	Cl	по данным ГПХ	по содержанию		
				фосфора	хлора	эпоксидных групп
1:6	2,41	2,25	39	-	-	-
1:8	3,08	2,70	49	49	60	60
1:10	2,26	1,87	41	32	50	41
1:12	1,79	1,49	36	30	41	33
1:16	1,50	1,25	30	25	38	22

Исследованы реологические и реокинетические свойства ФЭО полученных одностадийным одnoreакторным методом содержащих до 50 мас.% фосфазеновой фракции. Вязкость исходных олигомеров при температуре 40°C составляет 230 Па·с, введение эквивалентного количества отвердителя – метилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА) понижает её до 2,5 Па·с. Время гелеобразования системы ФЭО + МТГФА при 90°C составляет 335 мин, при этом температура стеклования отвержденных композиций по данным термомеханических испытаний равна 180 °С, а усадка и уровень остаточных напряжений на 25% ниже, чем аналогичный показатель для системы ЭД-20+МТГФА.

Одностадийный синтез эпоксидных олигомеров пониженной функциональности

Одностадийный синтез ФЭО обладает множеством достоинств, поэтому представлялось интересным распространить этот подход на одностадийный синтез ЭО с введением в исходную систему ГХФ : ДФП : ЭХГ еще и фенола, выступающего в качестве монофункционального агента, реагирующего с ГХФ и снижающего функциональность последнего. В системе ГХФ + ДФП + фенол + ЭХГ в дополнение к реакциям на схеме (3) возможно протекание следующих превращений:



Использование одновременно фенола и ДФП в реакции должно приводить к образованию смесей фосфазеновых гомологов, в составе которых будут присутствовать как феноксильные, так и эпоксидиановые заместители. По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 2) фосфазеновая фракция включает ряд пентазамещенных производных, содержащих от 5 фенольных до 5 эпоксидиановых заместителей. На основе данных MALDI-TOF масс-спектрометрии, элементного анализа и гелъпроникающей хроматографии установлен ориентировочный состав синтезированных олигомеров (табл. 2).

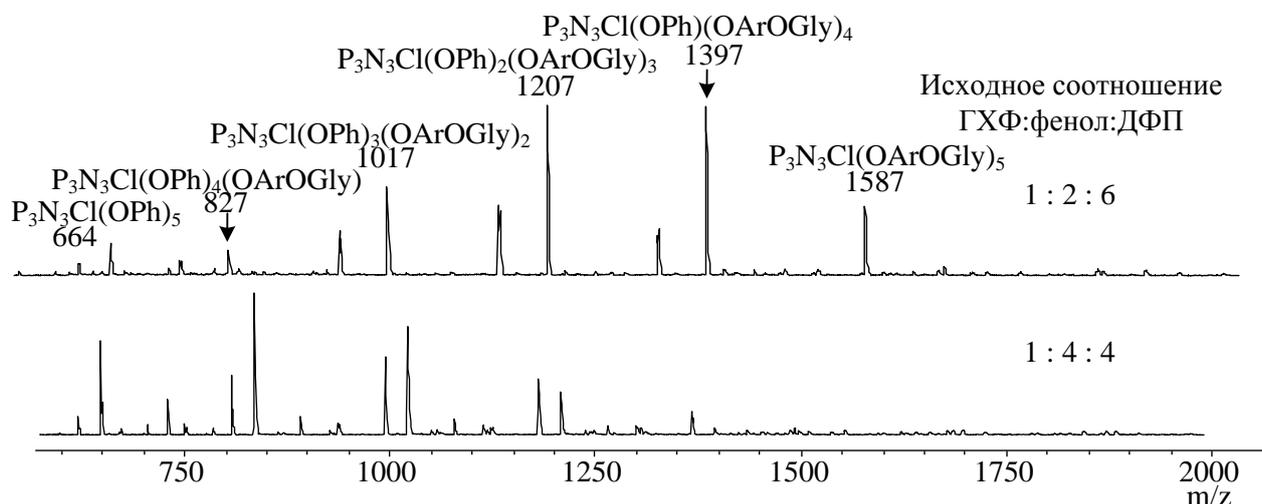


Рисунок 2. Масс-спектры MALDI-TOF фосфазеновой фракции олигомеров, полученных при указанных на рисунке мольных соотношениях исходных компонентов.

Таблица 2. Состав фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Мольное соотношение ГХФ:фенола:ДФП	Содержание, мас.%		Средняя мол.масса фосфазеновой фракции	
	Фосфазеновой фракции	Органическая фракции	MALDI-TOF	ГПХ
			1:2:5	60
1:2:6	54	46	1211	1000-2100
1:2:7	48	52	1250	-
1:4:3	49	51	847	-
1:4:4	47	53	930	800-2000
1:4:5	41	59	961	-

Аналогичные олигомеры пониженной функциональности получены на основе смеси хлорциклофосфазенов, содержащей гомологи с размером цикла 3, 4 и 6 звеньев. Одновременная конденсация смеси ХЦФ фенола и ДФП оказалась малоэффективной в связи с протеканием побочных реакций, поэтому процесс проводили в две стадии. На первой стадии, реакцией хлорциклофосфазенов с фенолом получали частично замещенные хлорфеноксциклофосфазены, которые на второй стадии взаимодействовали с ДФП и ЭХГ в присутствии твердой щелочи.

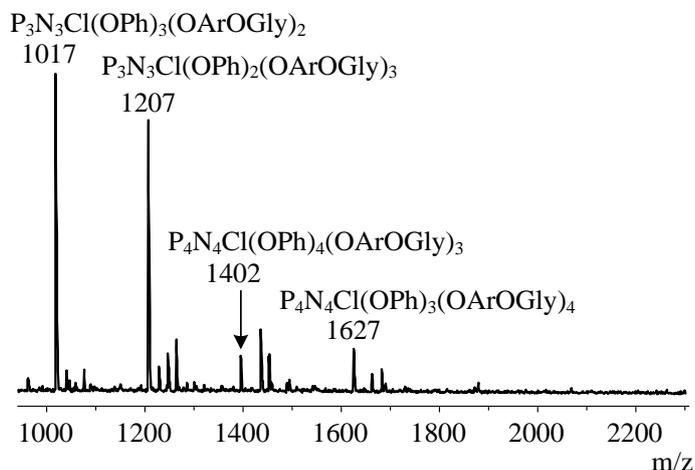


Рисунок 3. Масс-спектры MALDI-TOF ЭФ фракции полученной на основе смеси ХЦФ при исходном соотношении $[NPCl_2]:\text{фенол}:\text{ДФП}$ 1:1:2

Как видно из рис. 3 в смеси присутствуют только четыре основных соединения, представляющие собой пента- и гептазамещенные производные ГХФ и ОХФ, содержащие соответственно 2-3 и 3-4 эпоксидиановых заместителя. На масс-спектре отсутствуют пики производных ДХФ.

Двухстадийный одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров

Двухстадийный метод основан на двух последовательных этапах. На первом осуществляли конденсацию ХЦФ с ДФП (8) в среде кипящего хлорбензола в присутствии гетерогенного акцептора, выделяющегося хлороводорода – карбоната калия. На втором этапе полученную смесь эпоксидировали избытком эпихлоргидрина в присутствии твердой калиевой щелочи (9) в том же реакторе.



Использование карбоната калия, в качестве акцептора позволяет отказаться от пиридина и облегчить стадию выделения образующихся олигомеров. Однако проведение реакции с использованием карбоната калия требует большего мольного избытка ДФП для наиболее полного замещения атомов хлора в ХЦФ. Так полное замещение атомов хлора в составе ГХФ происходит лишь при 12-кратном мольном избытке ДФП на звено вида NPCl_2 .

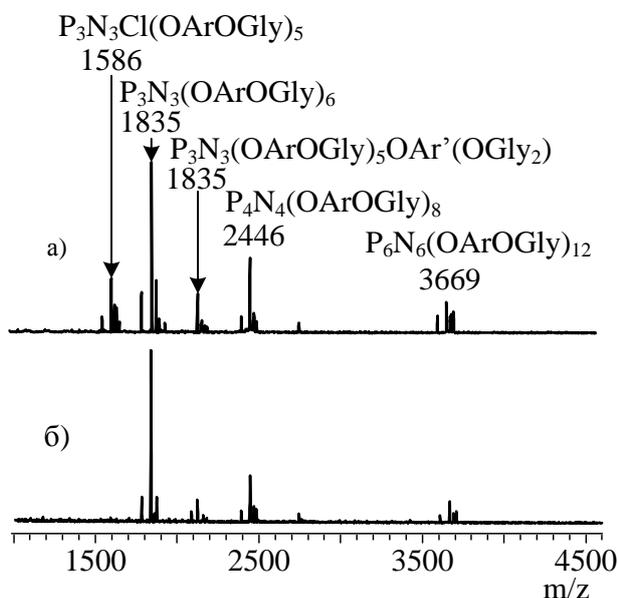
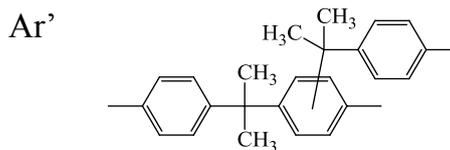


Рисунок 4. MALDI-TOF масс-спектр фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров полученных при исходном соотношении NPCl_2 :ДФП: 1:8 (а); 1:12 (б).



Синтез смесей эпоксидиановых олигомеров и эпоксифосфазенов в две стадии в одном реакторе позволяет достичь наибольшего замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов, в то время, как использование карбоната калия позволяет исключить стадию очистки в случае использования аминных акцепторов. Однако при значительном избытке ДФП, необходимом для полного замещения всех атомов хлора в хлорциклофосфазенов, понижается до 1 мас.% доля фосфора в составе смеси

образующихся олигомеров. В то время, как использование небольшого избытка ДФП на звено вида NPCl_2 (меньше 8 моль), приводит к образованию не полностью замещенных производных ГХФ, как и в одностадийном способе.

Гидроксиарилоксициклофосфазены (ГАрФ) и эпоксидные олигомеры на основе резорцина и хлорциклофосфазенов

Синтез ГАрФ на основе ХЦФ и резорцина осуществляли конденсацией соответствующих ХЦФ и резорцина в среде пиридина, выступающего как растворитель и акцептор хлороводорода или в системе двух несмешивающихся растворителей пиридина и циклогексана, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к каждому из компонентов реакционной массы.



Использование смеси двух несмешивающихся растворителей позволило значительно снизить избыток резорцина необходимый для получения полностью замещенных производных и получить индивидуальные замещенные производные уже при мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:10. В то время как в среде пиридина полностью замещенные индивидуальные производные образуются лишь при соотношении ГХФ:резорцин 1:18.

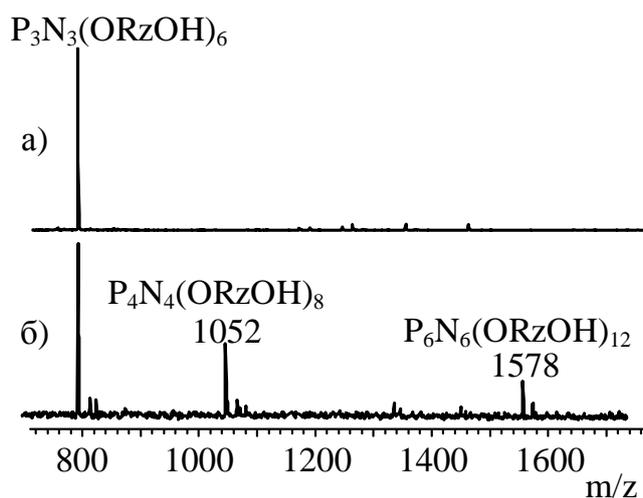


Рисунок 5. MALDI-TOF масс-спектры гидроксиарилоксифосфазенов полученных в смеси пиридин + циклогексан (объемное соотношение 50:50) при исходном соотношении $[\text{NPCl}_2]$:резорцин 1:4 на основе: а) ГХФ; б) смеси ГХФ, ОХФ и ДХФ.

Основными продуктами конденсации ХЦФ и резорцина являются полностью замещенные производные соответствующих циклофосфазенов. Однако попытки выделения и кристаллизации индивидуальных производных не увенчались успехом.

Эпоксидированием производного ГХФ и резорцина избытком ЭХГ в присутствии спиртового раствора щелочи получены соответствующие эпоксидные олигомеры (11).

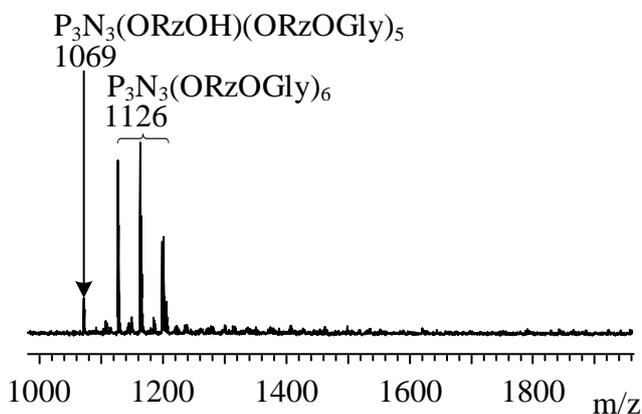


Рисунок 6. MALDI-TOF масс-спектры эпоксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина.

Полученные продукты представляют собой смесь двух указанных на рис. 6 соединений, эти смеси имеют эпоксидное число 19,5, при расчётном значении для гексаэпоксида 22,9 а для пентазамещенного 20,1. Минимальное расхождение найденного и вычисленного значений эпоксидного числа олигомеров свидетельствует о незначительном содержании возможных примесей. Олигомеры содержат до 8% фосфора и отверждается обычными для эпоксидных соединений отвердителями (амины, ангидриды) с образованием полностью негорючих композиций.

Выводы

- 1 Разработаны одно- и двухстадийный методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) реакцией хлорциклофосфазенов, двухатомных фенолов и эпихлоргидрина. С использованием ЯМР-спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии установлено строение и состав ФЭО и на основании реокинетического анализа процессов их отверждения выявлена возможность использования указанных олигомеров для получения негорючих или огнестойких полимерных композиционных материалов.
- 2 В качестве катализатора реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлористым аммонием использован металлический цинк, в присутствии 10 мол.% которого, в отличие от ранее известных методов синтеза хлорциклофосфазенов, образуются только три циклических гомолога – тример, тетрамер и гексамер.

- 3 Непосредственное взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и избытка дифенилолпропана (ДФП) в среде эпихлоргидрина в присутствии твердой щелочи (одностадийный синтез) приводит к образованию смеси органических и фосфазеновых эпоксидов, причем в составе последних установлено наличие только тетра- и пентазамещенных эпоксидных производных ГХФ с содержанием остаточного хлора не более 3%
- 4 В условиях одностадийного синтеза с одновременным или предварительным замещением части атомов хлора в ГХФ на остатки монофенолов и последующим взаимодействием промежуточных арилоксихлорфосфазенов с избытком ДФП и эпихлоргидрина удалось уменьшить содержание остаточного хлора в образующихся ФЭО, состав которых оказался более сложным при сохранении значений эпоксидного числа до 17 %.
- 5 Реакцией ГХФ и резорцина в среде двух несмешивающихся растворителей (циклогексан и пиридин) синтезированы соответствующие гидроксиарилоксициклофосфазены, выявлены оптимальные условия их образования и последующего эпоксидирования эпихлоргидрином с образованием ФЭО с эпоксидным числом до 20 % и содержанием фосфора до 8 мас. %.
- 6 Разработанный одностадийный метод синтеза ФЭО отличается технологической простотой и может быть осуществлен в рамках существующих производств эпоксидных смол. На основании предварительной оценки реологических свойств ФЭО и реокинетики отверждения установлена возможность их переработки стандартными методами, в частности, методом мокрой намотки. Синтезирован и передан для испытаний на завод «Авангард» опытный образец ФЭО.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1 Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Сураева О.В., Борисов Р.С. Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены на основе циклических хлорфосфазенов // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 12. С. 1956-1965.
- 2 Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Борисов Р.С. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. № 4. С. 423-428.

- 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 Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Поляков В.А., Борисов Р.С., Гусев К.И., Т. А. Рудакова, Филатов С.Н., Киреев В.В. Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2016. Т. 58. № 5. С. 387-393.
- 5 Киреев В.В., Симонов-Емельянов И.Д., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Филатов С.Н., Апексимов Н.В., Никитина А.Р. Технологические свойства фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // Пластические массы. 2016. № 3-4. С. 26-28.
- 6 Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов 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.
- 7 Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Савинцева Е.М., Сураева О.В. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры // Олигомеры 2013: Труды XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. Т. 2. / [отв. ред. – М.П. Березин]. 2013. С. 26.
- 8 Сураева О.В., Бригаднов К.А., Савинцева Е.М., Биличенко Ю.В., Сиротин И.С. Арилоксифосфазены на основе гексахлорциклотриофсфазена и гидрохинона // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 17. № 3. С. 108-112.
- 9 Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Гуреньков В.М., Панфилова Д.В., Суворова А.А. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 18. № 3. С. 12-14.
- 10 Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров // Тезисы докладов шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014». 2014. Т. 1. С. 123.
- 11 Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Онучин Д.В., Сокольская И.Б. Эпоксидные олигомеры на основе циклофосфазенов //

Олигомеры-2015: сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров / отв.ред. М.П. Березин; ВолГТУ. - Волгоград. 2015. С. 59.

- 12 Brigadnov K.A., Bilichenko Y.V., Kireev V.V., Sokolskaya I.B., Borisov R.S. Flame retardant epoxy resins modified with epoxyphosphazenes. 11th International congress on polycondensation, "Polycondensation 2016", Moscow-Saint-Petersburg, Russia. September 11-15. — Moscow, 2016. — 170 с.
- 13 Чучалов А.В., Королькова А.А., Мусинов Р.А., Хохлова К.А., Бригаднов К.А. Каталитический метод синтеза хлорфосфазенов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. 2016.
- 14 Хохлова К.А., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Мусинов Р.А., Киреев В.В. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе резорцина // Тезисы седьмой Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2017". 2017. Т. 1. С. 201.
- 15 Патент РФ 2537403, Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами / Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. заявл. 03.07.2013; опубл. 10.01.2015
- 16 Патент РФ 2639708, Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ её получения / Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Онучин Д.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Филатов С.Н., Киреев В.В., Му Цзяньсинь. заявл. 26.12.2016; опубл. 22.12.2017