

На правах рукописи

**Панфилова Дарья Викторовна**

**Карбоксилсодержащие олигофосфазены  
и полимерные композиции на их основе**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2018 год**

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук

**Чистяков Евгений Михайлович**

доцент кафедры химической  
технологии пластических масс ФГБОУ  
ВО «Российский химико-  
технологический университет имени  
Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

**Белова Лия Олеговна**

профессор кафедры Химии и  
технологии элементоорганических  
соединений имени К.А. Андрианова  
ФГБОУ ВО «Московский  
технологический университет»

кандидат химических наук

**Монин Евгений Алексеевич**

заведующий лабораторией ГНЦ РФ  
ФГУП «ГНИИХТЭОС»

Ведущая организация:

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Волгоградский государственный  
технический университет (ФГБОУ ВО  
«ВолгГТУ»)

Защита состоится «27» сентября 2018 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204. 01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047  
г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд.443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева  
(<http://diss.muctr.ru/author/242/>).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Отрасль полимерных композиционных материалов с каждым годом развивается все интенсивнее в связи с возрастающими потребностями в материалах со специальными свойствами. Олигомерные и полимерные фосфазены обладают органо-неорганической структурой и возможностью введения в боковые цепи различных радикалов, что позволяет получать на их основе полимерные композиты с уникальными эксплуатационными характеристиками.

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы эффективные фосфазеновые модификаторы и добавки для эпоксидных связующих. Полученные соединения придают композициям огнестойкость и значительную термостойкость. В связи с увеличивающимся объемом выпуска эпоксидных смол актуальной задачей является разработка новых эффективных модификаторов на основе органофосфазенов.

Фотоотверждаемые стоматологические композиции модифицированные олигомерными фосфазенами производят на опытном заводе «ВладМиВа» в Белгороде и с каждым годом они получают все большее распространение не только в России, но и за рубежом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения №14.574.21.071 уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0171.

**Целью настоящей диссертации** явился синтез карбоксилсодержащих олигомерных фосфазенов конденсацией формилфеноксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой (метод Дебнера), позволяющий получить соединения, содержащие кроме карбоксильных групп также и двойные связи.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи**:

- выявить возможность использования реакции формилфеноксициклофосфазенов с малоновой кислотой и найти оптимальные условия ее осуществления;

- установить состав и строение образующихся карбоксильных производных циклофосфазенов;

- оценить эффективность полученных соединений в качестве модификаторов, отвердителей и сшивающих агентов для эпоксидных и акриловых композиций.

**Научная новизна.** Установлена возможность использования реакции Дебнера (конденсация формильных групп малоновой кислотой) для синтеза органофосфазенов с карбоксильными группами (ФКГ) и реакционноспособными двойными связями в связанных с атомами фосфора органических радикалах. Выявлена взаимосвязь между растворимостью ФКГ в органических растворителях и промышленных эпоксидных смолах и смесях бисметакрилатов от соотношения функционализированных и инертных органических радикалов, связанных с атомами фосфора. Установлен состав и строение новых органофосфазенов.

Показана эффективность синтезированных карбоксильных производных органоциклофосфазенов в качестве отвердителей промышленных эпоксидных и модификаторов метакриловых композиций повышающих их огнестойкость и адгезионные характеристики.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** На основании анализа литературных данных высказано предположение о возможности перенесения реакции Дебнера (взаимодействие альдегидов с малоновой кислотой) на олигомерные фосфазены с альдегидной группой в связанных с атомом фосфора ароматических радикалах.

Успешное осуществление этой реакции на примере пара-, мета- и орто-формилфеноксиклотрифосфазенов позволило синтезировать ранее неизвестные функциональные олигомеры, которые оказались эффективными модификаторами и отвердителями эпоксидных смол, существенно повышающими термическую стабильность и огнестойкость композиций на основе указанных смол. Установлена возможность повышения адгезионных характеристик пломбирочных стоматологических композиций на основе

смесей бисметакрилатов введением в состав 5-10 масс. % карбоксиэтильных фосфазеновых олигомеров.

**Личный вклад автора** состоит в поиске и анализе литературных данных в области синтеза, проведение синтетических экспериментов, включая сополимеризационные, подготовке синтезированных соединений к исследованиям физико-химическими методами анализа, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, формировании на их основе материалов к публикации в научных журналах и представлении основных результатов на научных конференциях.

#### **Положения, выносимые на защиту**

Использование реакции конденсации формильных групп в формилфеноксифосфазенах для синтеза новых карбоксильных олигофосфазенов и определение условий ее проведения.

Установление строения и состава полученных продуктов методами ЯМР и ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Анализ свойств синтезированных карбоксилфосфазенов и модельных соединений с карбоксиэтильными группами и пути регулирования их состава и строения.

Применение полученных функциональных олигофосфазенов в качестве отвердителей промышленных эпоксидных и модификаторов метакриловых композиций, повышающих их огнестойкость и адгезионные характеристики.

**Методология и методы исследования.** В работе использованы методы исследований:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР и ИК спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, метод малоуглового светорассеяния, метод оптического клина, электронная микроскопия. Оценка физико-химических характеристик проведена методами ДСК и ТГА, стойкость к горению исследована в соответствии с ГОСТ 28157-89, адгезия измерена методом сдвига по ГОСТ 14759-69.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Результаты работы были доложены на VIII, X, XI, XII Международных конгрессах молодых учёных

по химии и химической технологии (Москва, «МКХТ-2012, 2014, 2016, 2017»); V международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015» (Волгоград, Россия, 2015); VII-ой Международной конференции Российского химического Общества им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2015); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016); V международной конференции-школе по химической технологии (Волгоград, Россия, 2016), XVI Международной междисциплинарной научной ГЕО-конференции (Альбена, Болгария) «SGEM 2016».

По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей, 4 которых входят в перечень ВАК и тезисы 5 докладов на научных конференциях, получен патент РФ.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 122 стр., содержит 32 рисунка, 8 таблиц и 125 библиографических ссылок.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении отражена актуальность и перспективность выбранного направления исследований.

В обзоре литературы проанализированы научные работы и труды по теме диссертации. Сопоставлены методы синтеза фосфазенсодержащих соединений, оценены их характеристики и возможные области использования, выбраны и отражены актуальные современные направления исследований в этой области.

В обсуждении результатов представлены основные результаты по теме диссертации.

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

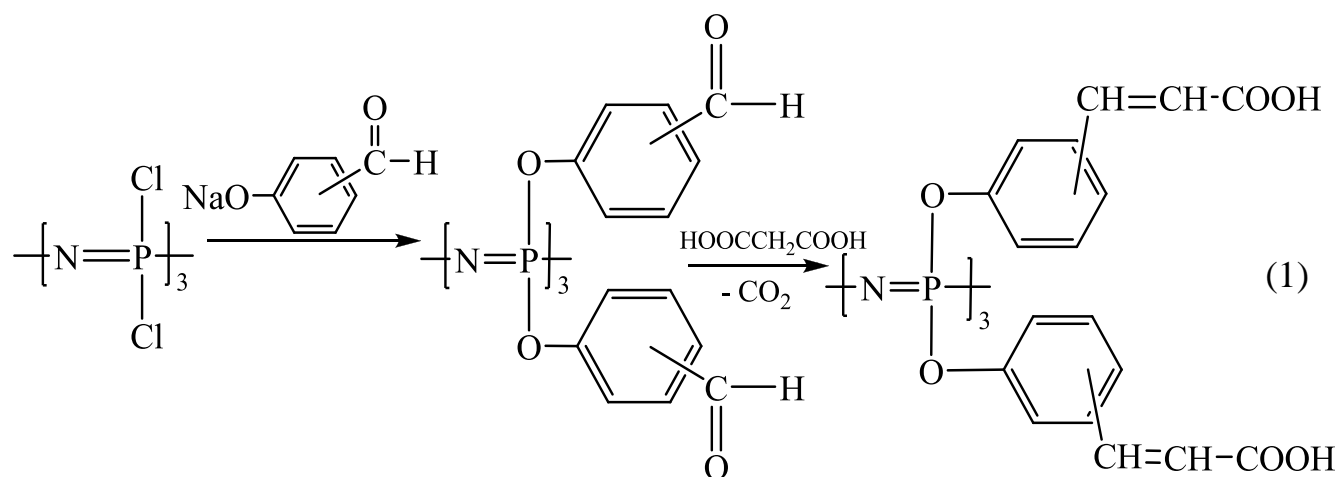
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной задачей диссертации является синтез новых олигомерных карбоксилсодержащих арилоксифосфазенов и полимерных композиций на их основе.

### 1 Функциональные гексазамещенные карбоксилциклотрифосфазены

Для синтеза непредельных карбоксильных фосфазеновых производных была использована известная в органической химии реакция Дебнера, представляющая собой видоизмененную реакцию Кнёвенагеля.

При конденсации альдегидов с малоновой кислотой в присутствии пиридина и пиперидина (в качестве катализатора) происходит декарбоксилирование исходной кислоты и образование этенилкарбоксильных производных. Синтез гексазамещенных карбоксилциклотрифосфазенов проводили в соответствии со схемой (1):



Выявлено, что для синтеза гексазамещенных карбоксильных производных циклотрифосфазена оптимальным мольным соотношением малоновая кислота: гексаформилфеноксициклотрифосфазен является 10:1.

В результате реакции конденсации образуются гексакис[пара-, мета- и орто-(β-карбоксиэтенилфенокси)]циклотрифосфазены. При анализе полученных соединений методом малоуглового светорассеяния было выявлено, что гексакис[пара-(β-карбоксиэтенилфенокси)]циклотрифосфазен (п-КФЦФ) является кристаллическим веществом, а орто- производное (о-КФЦФ) – аморфное соединение, однако при прогревании его в течение 40 минут при

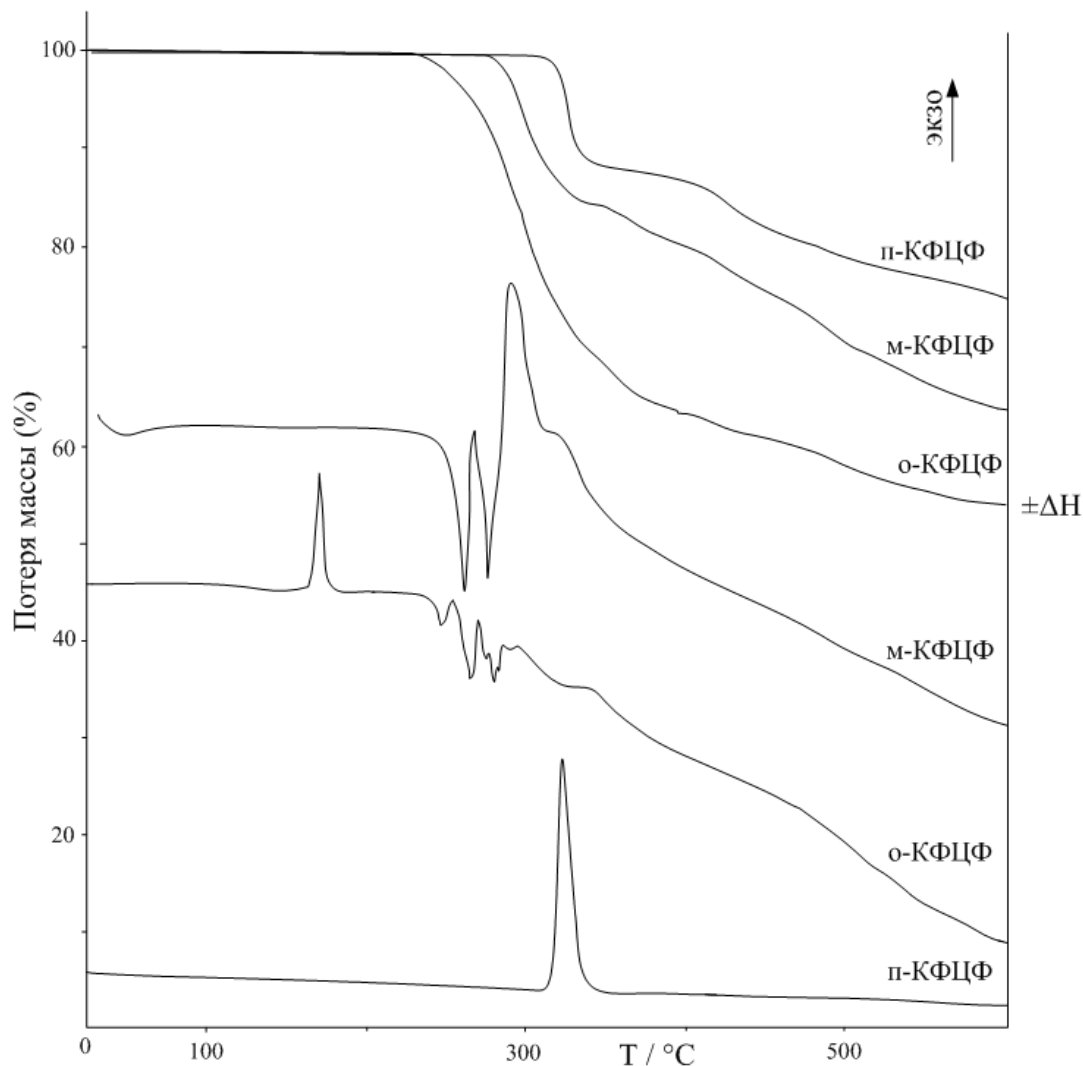
температуре выше температуры его размягчения (стеклования), установленной методом ДСК, образец становится кристаллическим. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии гексакис[м-( $\beta$ -карбоксиэтилфенокси)]циклотрифосфазен (м-КФЦФ) является кристаллическим веществом с температурой плавления 250°C.

Снятые при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин кривые динамического ТГА трех образцов показывают существенные различия (рисунок 1): наиболее термически устойчивым оказался п-КФЦФ, который начинает терять в весе при 300 °С, при этом после потери 10% массы процесс замедляется и только выше 400 °С он продолжается, хотя и с меньшей скоростью. Примечательно, что при 600 °С потеря массы достигает 25%, что близко к расчетной для полного декарбоксилирования.

Существенно различаются кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов изомерных КФЦФ. Наиболее однозначной является кривая ДСК п-изомера, содержащая только один экзотермический пик, соответствующий началу декарбоксилирования. Каких-либо других пиков, свидетельствующих о фазовом или физических переходах на кривой п-КФЦФ не наблюдается в отличие от двух других изомеров. На кривой ДСК м-КФЦФ имеется два эндотермических пика при 250 и 275 °С, которые свидетельствуют о плавлении, и один близкий к ним пик с температурой 300°C, свидетельствующий о начале декарбоксилирования.

Более сложный вид имеет кривая ДСК о-изомера: при сохранении эндотермических пиков 250-270 °С и резко выраженного эндотермического пика декарбоксилирования в области 300 °С на кривой появляется экзотермический пик около 170 °С. Причиной его появления является начинающийся процесс упорядочения в системе с переходом ее в полукристаллическое состояние, которое как и в случае м-изомера, плавится при 250-275 °С.





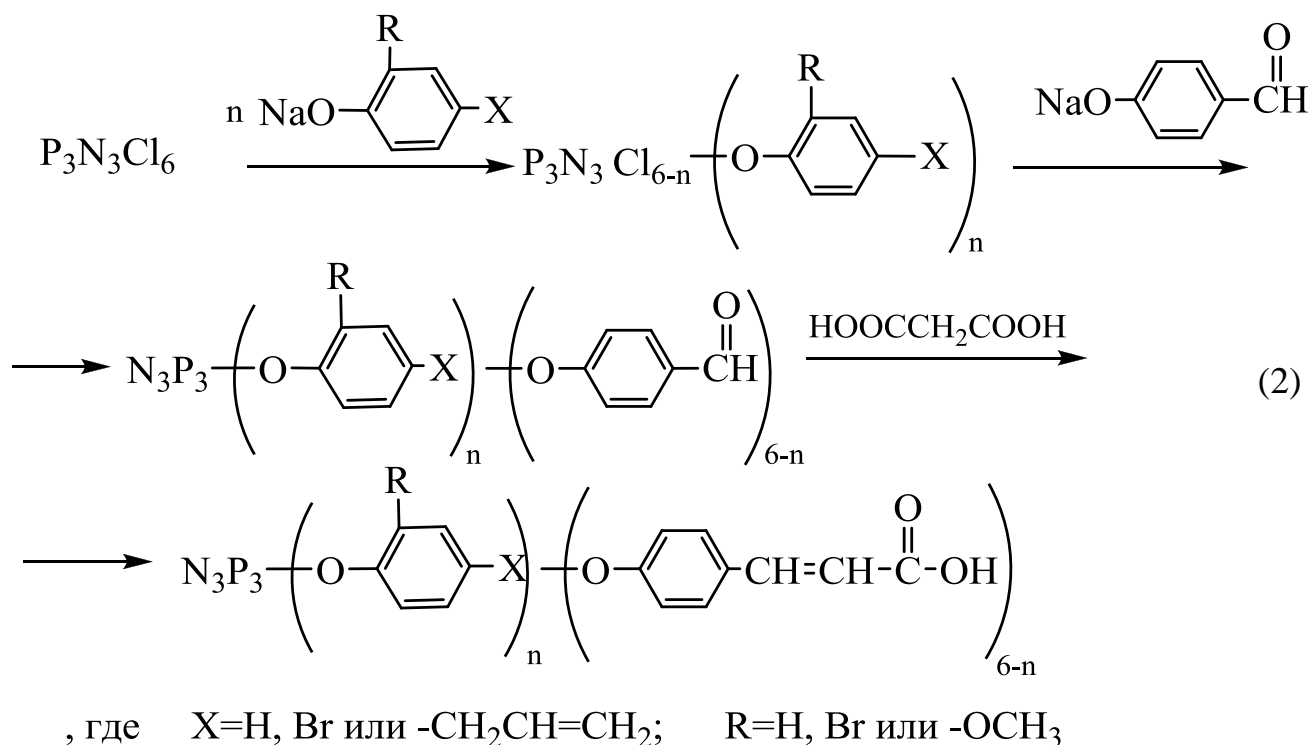
**Рисунок 1** - ДСК и ТГА и кривые п-, м-, о-КФЦФ

## 2. Смешанные карбоксилсодержащие циклотрифосфазены

Плохая растворимость синтезированных гекса-( $\beta$ -карбоксиэтиленфенокси)циклотрифосфазенов и их ограниченная совместимость с мономерами и олигомерами, в частности с эпоксидными смолами, предопределили необходимость устранения этих недостатков путем синтеза смешанных функциональных арилоксициклофосфазенов, содержащих наряду с карбоксиэтиленфенокси- группами другие арилокси-радикалы.

Мы полагали, что наличие различных арилокси-групп уменьшит как способность синтезированных соединений к упорядочению, так и возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей в подобных соединениях.

Синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов осуществляли ступенчато по схеме (2):



На рисунке 2 приведены MALDI-TOF масс-спектры три-арилокси-трис-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазенов. Если для 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ-1) и 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ-2) найденные и вычисленные значения молекулярных масс совпадают удовлетворительно, то в случае три-эвгенольных производных наблюдается иная картина. Предполагаемому трис-(β-карбокситетилфенокси)-трис-(2-метокси-4-аллилфенокси)циклотрифосфазену (ТКАФ-3) соответствует пик с m/z=1115 и проявляются два пика с m/z 1073 и 1031 с молекулярными массами на 42 единицы меньше.

Это значение близко к молекулярной массе CO<sub>2</sub> (44) или аллильной группы (41). Мы считаем, что в условиях снятия MALDI-TOF масс-спектров под действием высокоэнергетического воздействия импульсного лазерного излучения при десорбции аналита из субстрата и последующей ионизации в факеле происходит частичное декарбоксилирование карбоксильных групп.

11

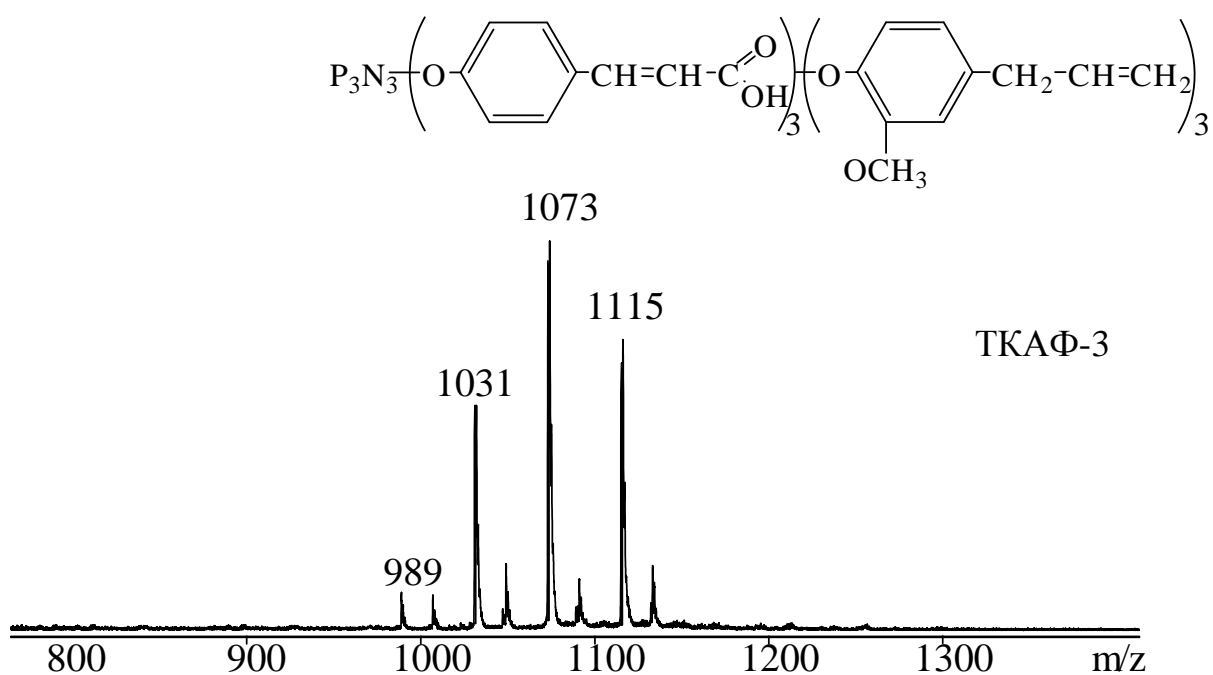
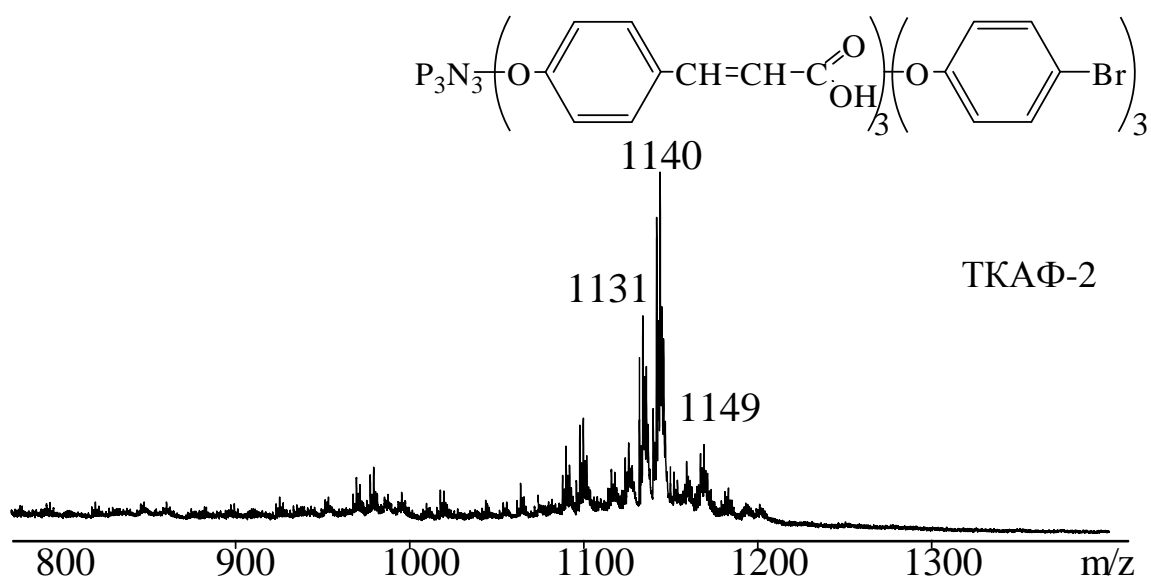
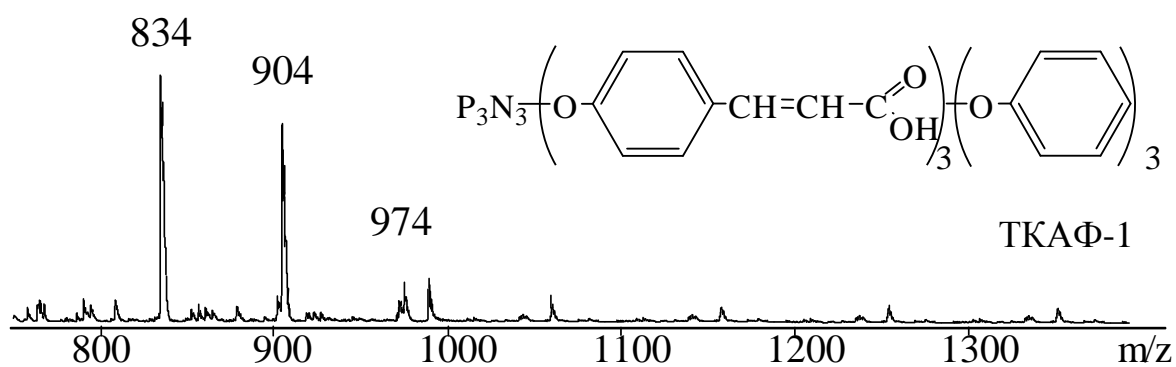


Рисунок 2 – MALDI-TOF масс-спектры три-арилоксипроизводных циклотрифосфазена

В случае ТКАФ-1 и ТКАФ-3 тризамещенные арилоксикарбоксифеноксциклотрифосфазены являются вязкими маслообразными веществами, однако ТКАФ-2 – кристаллическое вещество, что подтверждает пик начала плавления при 280°C на кривой ДСК образца (рисунок 3).

Из сопоставления кривых динамического ТГА гекса- (рисунок 1) и три-( $\beta$ -карбоксииэтилфеноксциклофосфазенов (рисунок 3) можно заключить, что, во-первых, смешанные производные циклотрифосфазена имеют более низкие и менее различающиеся между собой температуры начала потери массы в пределах 200-260°C, при этом кривые ТГА этих соединений меньше различаются между собой в области температур 280-500°C.

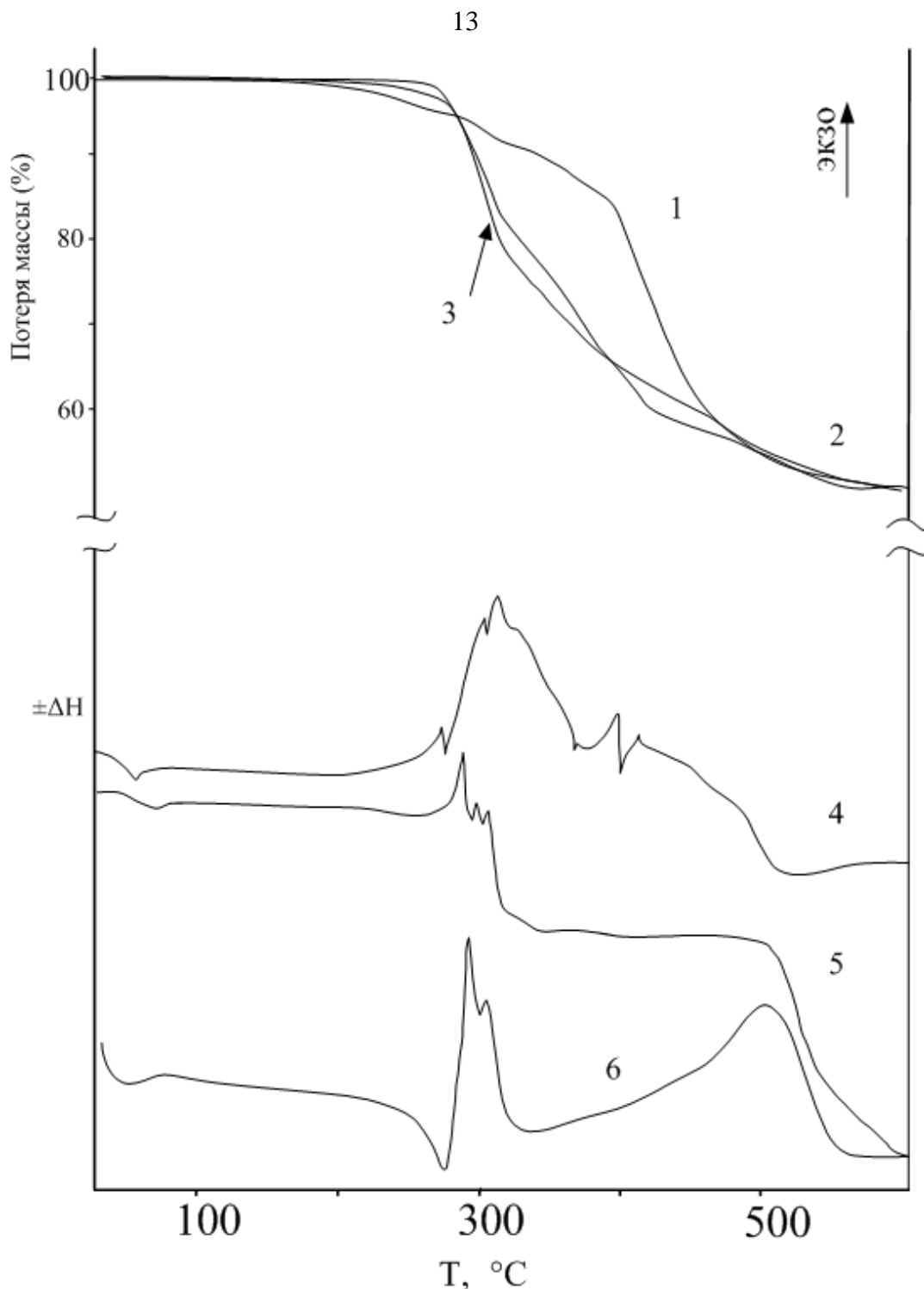
Все кривые ДСК содержат нечетко выраженные скачки теплостойкости в области 20-80°C, отвечающие стеклованию, и экзотермические пики, соответствующие процессу декарбоксиилирования в интервалах 290-350°C, правда, более широком (до 380°C) в случае три(4-аллил-2-метоксифеноксциклофосфазена (ТКАФ-3).

Учитывая наличие в тризамещенных арилоксикарбоксифеноксциклотрифосфазенах двух типов функциональных групп – карбоксиильных и двойных связей было решено использовать указанные соединения для отверждения с одновременной модификацией промышленных эпоксидных олигомеров и для модификации смесей бисметакрилатов, широко используемых в производстве стоматологических пломбировочных материалов.

### **Эпоксидные композиции**

Оптимальные температурно-временные условия отверждения были установлены для системы ЭД-20 + ТКАФ-1 при массовом соотношении 1:1,4. Практически количественное отверждение достигается при 130°C в течение 4 часов, содержание гель-фракции в этом случае достигает 99,5%.

При оценке адгезии полученной композиции к стали 3 методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был обнаружен когезионный разрыв. При этом когезионная прочность при введении фосфазена возросла с  $\sigma_{\text{ког}} = 4$  до 11 Мпа.



**Рисунок 3** – ТГА и ДСК кривые: 1,4 –ТКАФ-3; 2,5 –ТКАФ-1; 3,6 –ТКАФ-2

Эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная ТКАФ-1 не поддерживает горения при горизонтальном (время горения 20 сек) и вертикальном (время горения 1 сек) способах закрепления образцов, не образует горящих капель, поджигающих гигроскопичную хирургическую вату, и относится к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89, т.е. является негорючей. При горении наблюдается обильное сажевыделение с образованием коксовой

«шапки» по форме образца. Сажа образуется пористая и ажурная, что подтверждает известные данные о механизме влияния фосфазенового отвердителя на стойкость к горению. Образование прочного пористого кокса на поверхности образца затрудняет подвод энергии из газовой зоны горения к поверхности, понижает интенсивность деструкции горящего вещества и уменьшает поступление образующихся газов.

### **Метакриловые композиции**

Одним из недостатков широко используемых в настоящее время стоматологических полимерных композиций на основе смесей 2,2'-[п-(3-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-пропана (бис-ГМА) и диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) является их недостаточная адгезия к тканям зуба и металлам. Для устранения этого недостатка мы использовали для модификации указанных композиций синтезированные нами карбоксилсодержащие фосфазены, содержащие как карбоксильные, так и эвгенольные заместители, а именно ТКАФ-3. Целью модификации было включение в состав трёхмерной сетки композита карбоксильных групп модификатора, при этом необходимо было установить возможность и степень участия фосфазена в сополимеризации с бис-метакрилатами двойных этильных и аллильных связей ТКАФ-3.

Модификацию базовой стоматологической композиции (бис-ГМА/ТГМ-3 70/30 масс. %), осуществляли введением в нее от 1 до 7,5 масс.% ТКАФ-3.

В случае ненаполненных композиций при увеличении количества модификатора в указанных выше пределах наблюдается рост адгезии к тканям зуба и металлу и уже при 5 %-ном содержании ТКАФ-3 адгезия превышает требования ГОСТ для ненаполненных и наполненных композиций. Что касается водорастворимости, то она при модификации изменяется несущественно, оставаясь в пределах ниже требований ГОСТ только в случае наполненных композиций. Водопоглощение при модификации изменяется мало, находясь на уровне минимальных требований для ненаполненных составов, и существенно уменьшается для наполненных систем.

Таким образом, полученные олигомерные карбоксилсодержащие органофосфазены представляют не только научный, но и значительный практический интерес в области полимерных материалов для стоматологии и конструкционных пластиков на основе эпоксидных связующих.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые олигомерные арилоксициклотрифосфазены, содержащие в ароматических радикалах альдегидные, аллильные и карбоксильные функциональные группы. Осуществлен ряд превращений указанных соединений и показана возможность использования их для модификации эпоксидных и акриловых полимерных композиций.
2. Впервые осуществлено взаимодействие альдегидных производных арилоксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой и показано отсутствие побочных превращений, затрагивающих фосфазеновый цикл. Установлено, что оптимальным для полного превращения карбонильных групп в этенилкарбоксильные при синтезе гексазамещенных карбоксилфосфазенов является 10-кратный избыток малоновой кислоты.
3. Синтезированы ранее неописанные карбоксилсодержащие олигофосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора в органических радикалах одновременно двойные связи и карбоксильные группы.
4. На основе частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов синтезированы и охарактеризованы карбоксилсодержащие арилоксициклофосфазены, содержащие от 2 до 4  $\beta$ -карбоксиэтенильных групп.
5. Выявлена возможность применения карбоксильных производных пониженной функциональности в качестве эффективных отвердителей эпоксидных смол, повышающих огнестойкость композиций на их основе.
6. Использование смешанных  $\beta$ -карбоксиэтенильных и эвгенольных циклотрифосфазенов в качестве модификаторов стоматологических

пломбировочных композиций на основе промышленной смеси бисметакрилатов, позволило улучшить адгезионные характеристики образующихся материалов к тканям зуба и металлам.

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

1. 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.
2. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Карбоксильные производные фосфазенов // Журнал общей химии. 2017. Т.6. Вып.5. С. 807-816.
3. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. Synthesis and properties of hexakis-( $\beta$ -carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. 2017. №. 1148. P. 1-6.
4. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Filatov S.N., Tupykov A.S., Buzin M.I. - внешт. Evaluation of thermal properties of carboxyphenoxycyclotriphosphazenes // 16th International Multiidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2016, Nano, Bio and Green - Technologies for a Sustainable Future. 2016. Т. 6. Вып. 1. С. 103 – 110.
5. Панфилова Д.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // V международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров Волгоград, 01-06 июня 2015 года, Сборник тезисов докладов. С. 242.
6. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Тез. докл. 7 Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева. М., 2015. С. 168 – 170.
7. Панфилова Д.В., Фидальго Родригез Д., Коленченко А.А., Поляков В.А. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. XXXI. Вып. 11. С. 90 – 92.
8. Патент РФ на изобретение № 2617427. Способ получения п-акрилфеноксциклотрифосфазена / Чистяков Е.М., Панфилова Д.В., Киреев В.В., Филатов С.Н. Приоритет от 07.12.2015.