

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Биличенко Ю.В.
Научный консультант:
кандидат химических наук
Сиротин И.С.

Москва – 2017

1 ОГЛАВЛЕНИЕ

1	Оглавление	2
2	Список сокращений и условных обозначений.....	5
3	Введение.....	6
4	Обзор литературы	9
4.1	Общая характеристика фосфазенов	9
4.1.1	Циклофосфазены.....	9
4.1.2	Полифосфазены.....	11
4.2	Синтез цикло- и полигалогенфосфазенов	12
4.2.1	Синтез хлорциклофосфазенов	12
4.2.2	Синтез полидихлорфосфазенов.....	19
4.2.3	Синтез галогенфосфазенов	21
4.3	Реакции хлорфосфазенов	22
4.3.1	Основные реакции хлорфосфазенов	22
4.3.2	Перегруппировки в фосфазенах	27
4.4	Гидроксиарилоксифосфазены.....	31
4.5	Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе органофосфазенов.....	39
4.5.1	Модификация введением добавок аддитивного типа	40
4.5.2	Активные модификаторы эпоксидных смол на основе фосфазенов	43
4.6	Эпоксифосфазены	50
4.6.1	Получение эпоксифосфазенов по реакции эпоксидирования ненасыщенных органофосфазенов фосфазенах	50
4.6.2	Получение эпоксифосфазенов реакцией с эпихлоргидрином	54
4.7	Применение олиго и полифосфазенов	62
5	Обсуждение результатов	65

5.1	Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии металлического цинка ..	65
5.2	Одностадийный, одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров	74
5.3	Одностадийный, синтез эпоксидных олигомеров пониженной функциональности	86
5.3.1	Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе ГХФ	86
5.3.2	Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе смеси хлорциклофосфазенов	97
5.4	Двухстадийный одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров	101
5.4.1	Синтез эпоксидных олигомеров на основе ГХФ	101
5.4.1	Синтез эпоксидных олигомеров на основе смеси ГХФ + ОХФ	106
5.4.1	Синтез эпоксидных олигомеров на основе смеси ХЦФ	110
5.5	Гидроксиарилоксициклофосфазены и эпоксидные олигомеры на основе резорцина и хлорциклофосфазенов	113
5.5.1	Гидроксиарилоксифосфазены на основе ГХФ и резорцина.....	113
5.5.2	Гидроксиарилоксифосфазены на основе смеси хлорциклофосфазенов и резорцина	120
5.5.3	Эпоксидные олигомеры на основе производных ГХФ и резорцина	122
5.6	Возможные направления использования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.	125
5.6.1	Огнестойкость и адгезионные характеристики ФЭО	126
5.6.2	Реологические и реокинетические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных одностадийным методом....	128
6	Экспериментальная часть.....	134
6.1	Характеристики исходных соединений [112]	134

6.2	Методики проведения синтезов	136
6.3	Методы анализа.....	143
6.3.1	Количественное определение эпоксидных групп	144
7	Выводы.....	145
8	Список литературных источников	147

2 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГАрФ** – гидроксиарилоксифосфазен
- ГПХ** – гель-проникающая хроматография
- ГХФ** – гексахлорциклотрифосфазена
- ДФП** – 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана
- ДХФ** – додекахлорциклогексафосфазен
- МТГФА** – изометилтетрагидрофталевый ангидрид
- ОХФ** – октахлорциклотетрафосфазен
- ПДХФ** – полидихлорцосфазен
- ФЭО** – фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры
- ХЦФ** – хлорциклофосфазены
- Эвгенол** – 4-аллил-2-метоксифенол
- ЭО** – эпоксидные олигомеры
- ЭФ** – эпоксифосфазены
- ЭХГ** – эпихлоргидрин
- ЯМР** – ядерно-магнитный резонанс
- MALDI-TOF** – Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight

3 ВВЕДЕНИЕ

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 >25). 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.

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. При синтезе хлорциклофосфазенов аммонолизом пентахлорида фосфора хлористым аммонием установлена возможность использования в качестве катализатора металлического Zn. 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%.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплекса современных методов для определения состава и свойств синтезируемых олигомеров: ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектрографию, 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.

Степень достоверности и апробация результатов.

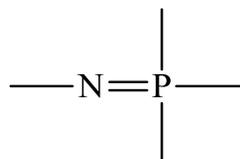
Методология и методы исследования базируются на использовании как известных и надежно опробованных ранее методов синтеза олигофосфазенов, так и разработанных лично автором и подтвержденных при изготовлении опытного образца фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера. Основные результаты и положения диссертации 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).

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

4 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

4.1 Общая характеристика фосфазенов

Фосфазены представляют собой органо-неорганические материалы, имеющие олигомерную (линейную или циклическую) и полимерную природу, в основе которой, независимо от структуры фосфазенов, лежит валентный ненасыщенный скелет, состоящий из следующей структурной единицы (I).



I

Каждый атом фосфора фосфазенового скелета является пятивалентным и тетракоординационным, в то время как атом азота – трехвалентным и двухкоординационным. Атомы фосфора в составе фосфазенов соединены с двумя соседними атомами азота и имеют два экзоцепных заместителя. В то время, как атомы азота соединены только с двумя соседними атомами фосфора и не имеют заместителей. Количество звеньев в фосфазеновом скелете может варьироваться от 3 в низкомолекулярных циклических гомологах до значений, превышающих 10000 в высокомолекулярных полимерах [1].

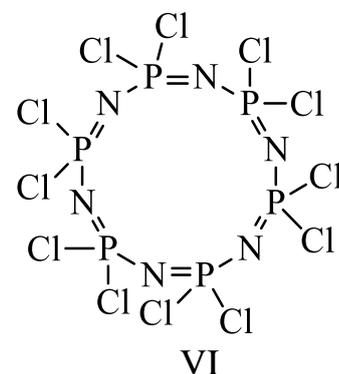
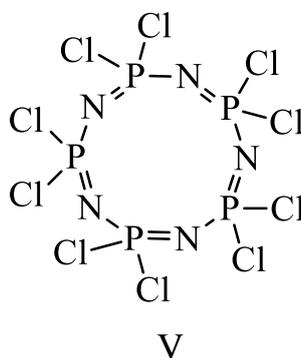
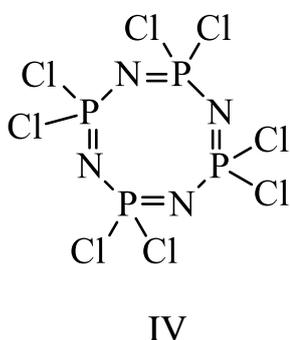
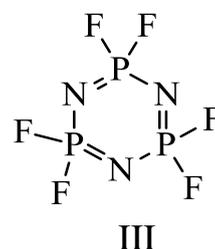
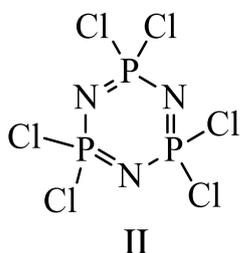
Фосфазены имеют формальное сходство с другими гетероатомными системами, такими как цикло- и полисилоксаны или полиоксиметилены. Однако, на структурной схожести общие черты часто заканчиваются [2]. Именно поэтому фосфазены принято выделять в отдельный класс соединений.

4.1.1 Циклофосфазены

Циклофосфазены представляют собой гетероциклические неорганические соединения, среди всех фосфазенов они были получены одними из первых, еще в 1834 году [3], однако их изучение было начато в 90-х годах 19 века Дж. Стоксом, внесшим достаточно весомый вклад в химию фосфазенов [4]. Тем не менее, дальнейшее исследование данных специфических соединений стало

возможно только с появлением более развитых методов спектроскопических исследований. Открытие многоядерной ЯМР спектроскопии и использование монокристаллических рентгеновских методов позволило систематизировать имеющиеся данные и получить еще больший объем информации о циклофосфазенах.

Циклофосфазены – низкомолекулярные соединения, образующие стабильные циклы, содержащие, как правило, от 3 до 20 звеньев. Однако в ряде случаев могут встречаться и более высокомолекулярные гомологи, например, описаны смеси фторциклофосфазенов состава $[NPF_2]_n$ $n=3-40$. Наименьшим теоретически возможным циклическим фосфазеном является димер $[N=PR_2]_2$, однако из-за пространственных затруднений он нестабилен. Наиболее распространенными объектами исследований среди циклофосфазенов являются трех- и четырехчленные циклы. Типичными примерами циклофосфазенов являются следующие соединения: II – гексахлорциклотрифосфазен, III – гексафторциклотрифосфазен (ГФФ), IV – октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ), V – декахлорциклопентафосфазен, VI – додекахлорциклогексафосфазен.



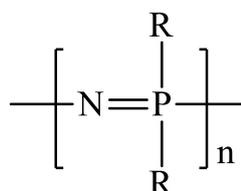
Циклофосфазены обладают достаточно высокой химической стабильностью и имеют очень низкий дипольный момент, что отражается на их превосходной растворимости даже в неполярных растворителях [5].

Хлорциклофосфазены играют важную роль в химии фосфазенов, поскольку они служат исходными веществами для получения большинства других циклофосфазенов и линейного полидихлорфософазена.

4.1.2 Полифосфазены

Полифосфазены представляют собой один из самых крупных классов неорганических макромолекул. На данный момент синтезировано около 700 различных полимеров этого типа, с широким диапазоном физических и химических свойств, которые имеют комплекс уникальных специфических свойств, которых нет у других классов полимеров.

Большинство полифосфазенов имеют следующую молекулярную структуру:



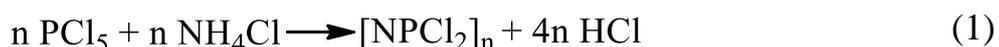
VII

Полимерная цепь состоит из чередующихся атомов фосфора и азота, с двумя боковыми группами R, присоединенным к атому фосфора. Боковые группы могут иметь органическую, металлоорганическую или неорганическую природу. Каждая макромолекула, как правило, содержит от 100 до 15000 и более повторяющихся звеньев, соединенных между собой по принципу «голова» к «хвосту», это означает, что в зависимости от размера боковых групп максимальная молекулярная масса полимера колеблется от 2 до 10 млн [6].

4.2 Синтез цикло- и полигалогенфосфазенов

4.2.1 Синтез хлорциклофосфазенов

В основе современных методов синтеза хлорциклофосфазенов лежит реакция частичного аммонолиза пентахлорида фосфора (1), впервые описанная в работах Шенка и Рёмера [7, 8].



Данная реакция является гетерогенной. Исследования показали существенное влияние условий на ход реакции, которая протекает с образованием смеси линейных и циклических фосфазеновых гомологов, выход и состав которых определяется условиями процесса [9-15]. Реакция частичного аммонолиза протекает при температурах выше 120 °С и может быть проведена как безрастворным методом [7, 16], так и в высококипящих органических растворителях, таких как хлорбензол [17-19], нитробензол [11, 20, 21], *симм*-тетрахлорэтан [2, 9] и ряде других [19].

Частичный аммонолиз пентахлорида фосфора может протекать без катализаторов, однако такие реакции проходят медленно и часто имеют низкие выходы конечных продуктов [7, 19]. В качестве катализаторов применяют, преимущественно, кислоты Льюиса, как правило ZnCl_2 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3 и другие [11, 12, 15, 17], однако могут быть использованы другие соли, например сульфиды ZnS , ZnSO_4 [22], оксиды ZnO , Al_2O_3 и чистые переходные металлы Zn , Fe и другие [14, 16, 22]. В качестве катализаторов, а также растворителей могут выступать третичные алифатические и ароматические амины, такие как триэтиламин, пиридин или хинолин [14].

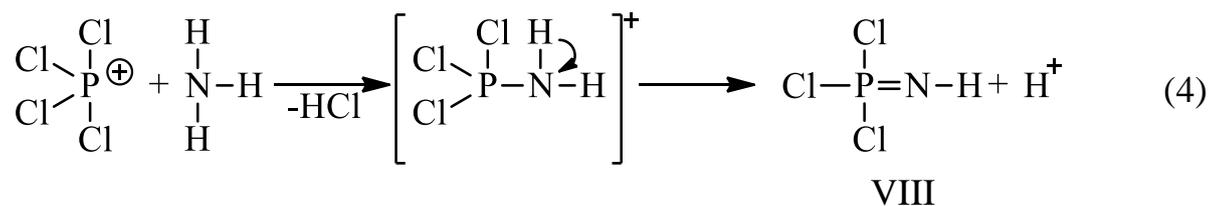
Механизм реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора еще не до конца изучен, в основном его изучали две крупные научные группы, М. Бекке-Гёриг и Э. Флука в начале 60-х годов XX века [20, 23, 24] и Дж. Эмсли с сотрудниками в начале 70-х годов [11, 25].

По механизму, предложенному Бекке-Гёриг, на первых стадиях реакции происходит диссоциация пентахлорида фосфора и хлористого аммония с

образованием соответствующих ионов и молекул, которые в дальнейшем будут участвовать в реакции (2-3).



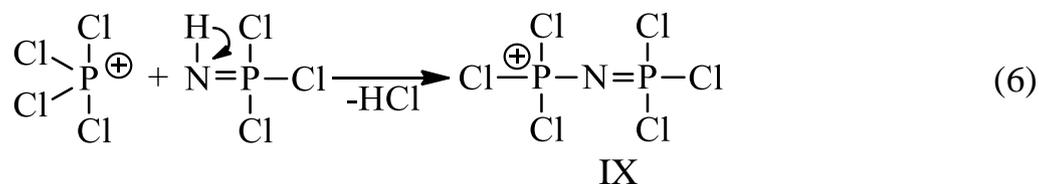
Следующий этап – взаимодействие продуктов диссоциации, проходящее через переходный комплекс, с последующим отщеплением протона и образованием монофосфазена (VIII) (4).



Данная реакция может быть записана в обобщенном виде (5).



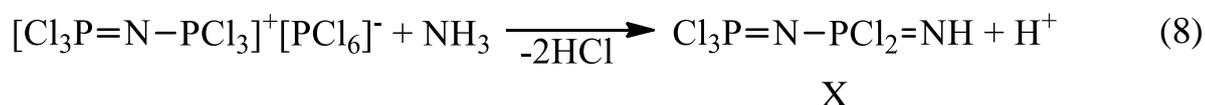
Так как NH-группа в молекуле монофосфазена имеет свойства, схожие со свойствами молекулы аммиака, то она тоже способна на нуклеофильную атаку иона $[\text{PCl}_4]^+$ с образованием нового комплекса (IX) (6).

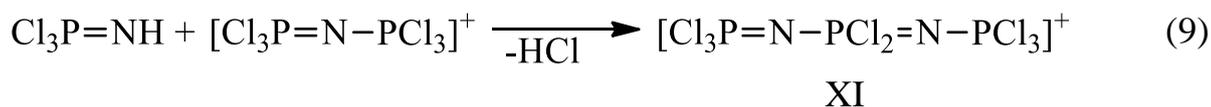


Соединение IX может образоваться также при взаимодействии монофосфазена VIII с ионизированной формой пентахлорида фосфора.



Ион IX может вступать в ряд превращения, первым из которых является реакция с аммиаком (8) с образованием линейного димера IX или его взаимодействие с монофосфазеном (VIII) с образованием нового комплекса большей длины (XI) (9).

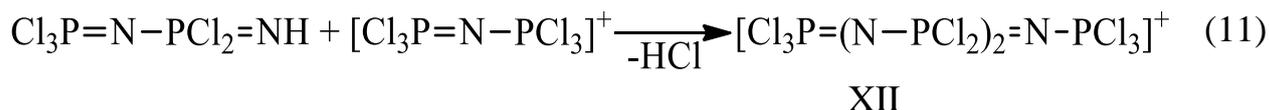




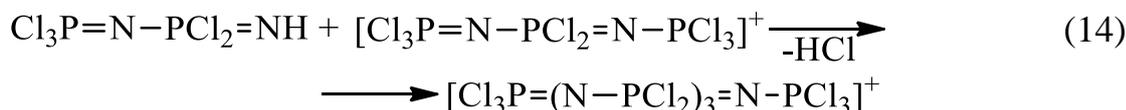
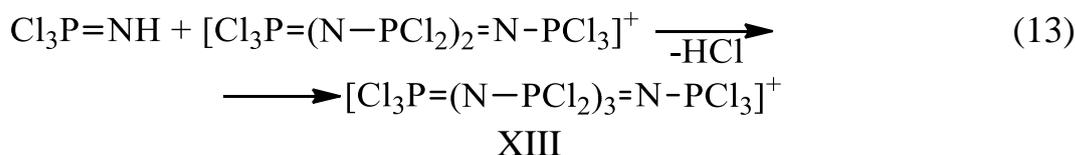
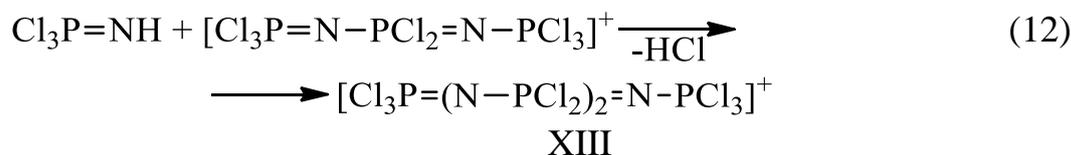
Соединение XI также может быть получено по реакции димера с катионом вида $[\text{PCl}_4]^+$ (10).



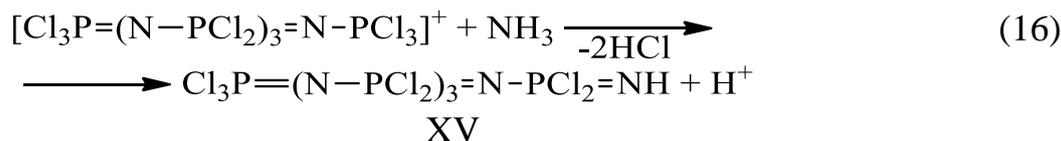
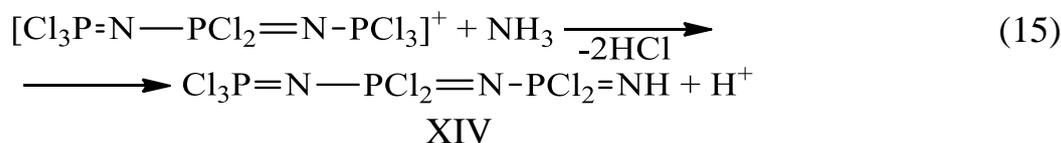
В реакцию друг с другом могут вступать и димер (X) с катионом (IX) (11).



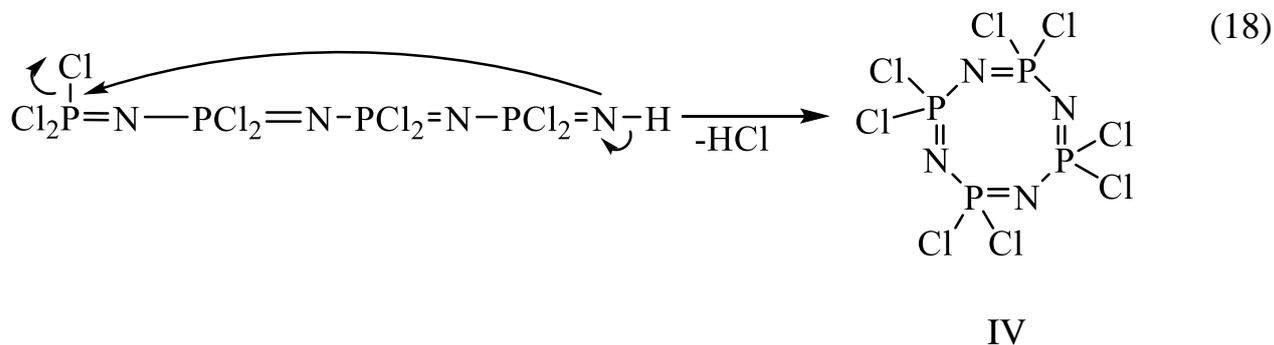
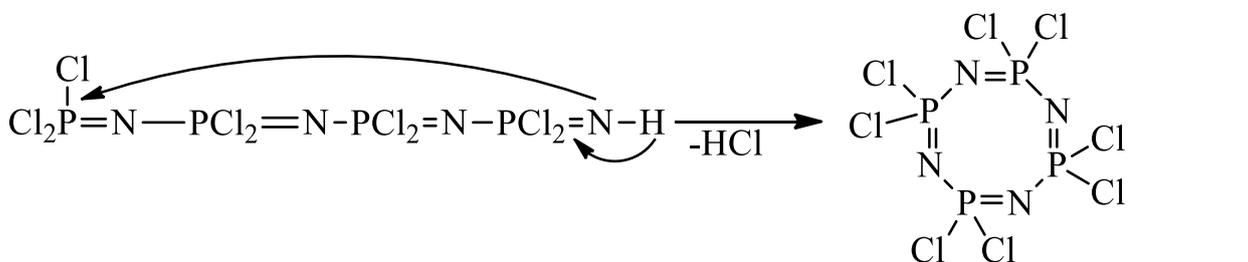
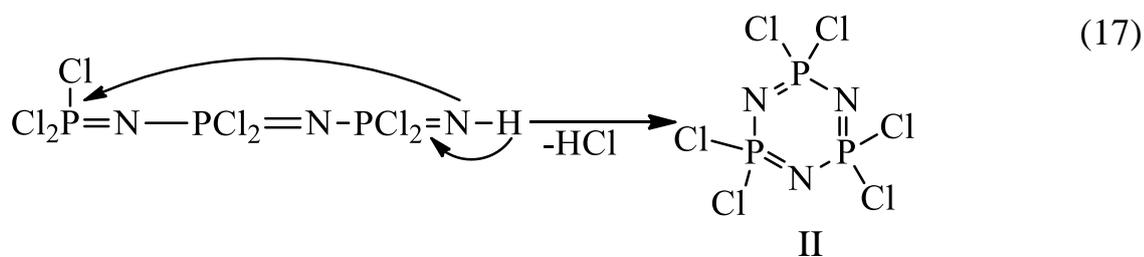
Ионы XI и XII способны на дальнейшее взаимодействие с монофосфазеном IX или димером (XI) с удлинением цепи (12-14).



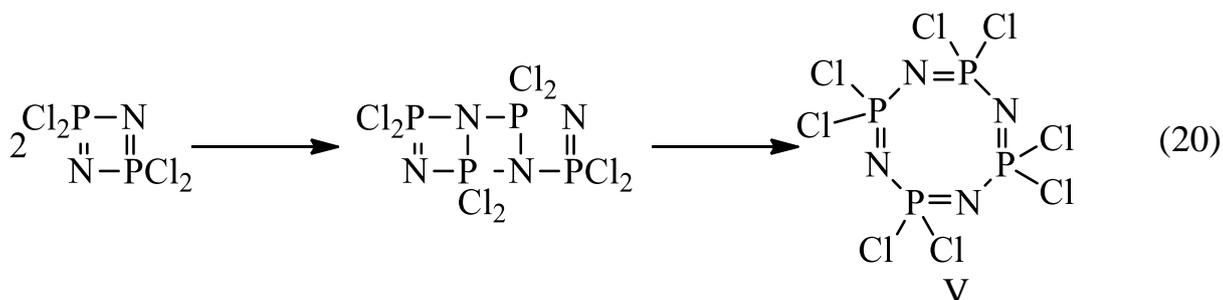
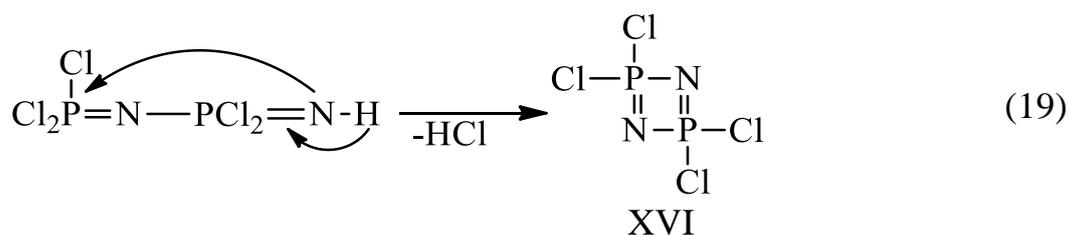
Образующиеся катионы (XI, XII) могут быть стабилизированы реакцией с аммиаком (15, 16).



Образовавшиеся линейные фосфазены (XIV и XV) в дальнейшем циклизуются с образованием соответствующих хлорциклофосфазенов II и IV (17, 18).



Димер (VIII), предположительно, также способен к циклизации (19), однако тетрахлорциклодифосфазен (XVI) не стабилен, но способен вступать в реакцию с другой молекулой димера с образованием промежуточного соединения сложной структуры, которое впоследствии перегруппировывается в октахлорциклотетрафосфазен (IV) (20).



В основе механизма, предложенного Бекке-Гёринг, лежит циклизация, под воздействием и в присутствии аммиака или хлористого аммония. Механизм, предложенный Эмсли, отличается от механизма, предложенного Бекке-Гёринг, в первую очередь, предположением о внутримолекулярной природе циклизации растущих цепей.

Первый этап реакции по механизму Эмсли представляет собой последовательную реакцию пентахлорида фосфора и хлористого аммония в неионизированной форме с образованием молекулы $\text{NP}_3\text{Cl}_{12}$ (X).



Образующаяся в ходе реакции (24) молекула $\text{NP}_3\text{Cl}_{12}$ (X) способна принимать участие в дальнейшем росте цепи, взаимодействуя с хлористым аммонием (25).



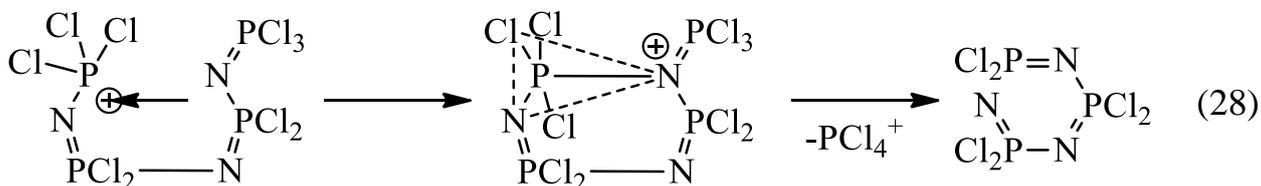
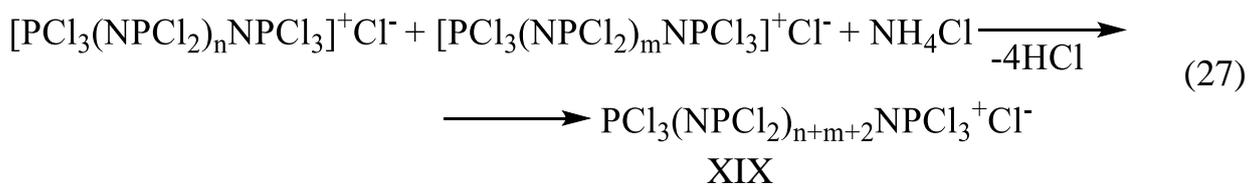
XVII

Такое соединение не способно циклизироваться и взаимодействуя с монофосфазеном (VIII), образующимся в ходе реакции (22), приводит к удлинению цепи (26).



XVIII

В ходе дальнейших реакций цепь (XVIII) способна принимать участие в двух видах реакций, взаимодействовать с другой растущей цепью с образованием новой цепи (XIX) (27) и циклизироваться с образованием хлорциклофосфазенов (28).



Аналогичным образом, с отщеплением катиона $[\text{PCl}_4]^+$, способны циклизироваться цепи большей длины (29).

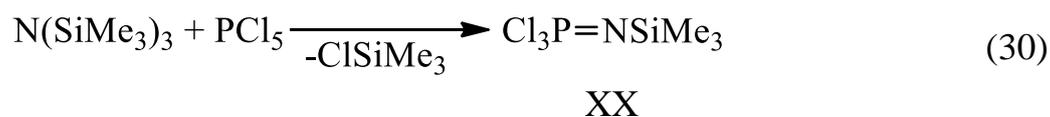


Оба предложенных механизма лишь отчасти подтверждаются экспериментальными данными. Так, для протекания реакции по механизму М. Бекке-Гёринг, необходимо нахождение в растворе значительных количеств пентахлорида фосфора после начала реакции, что противоречит экспериментальным данным [17]. В тоже время механизм, предложенный Эмсли протекает только в случае внутримолекулярной циклизации растущих цепей, что не подтверждается экспериментальными данными. В 1998 году Олкоком было выделено соединение XVIII, которое спустя 24 часа кипячения в дихлорметане не циклизовалось [26].

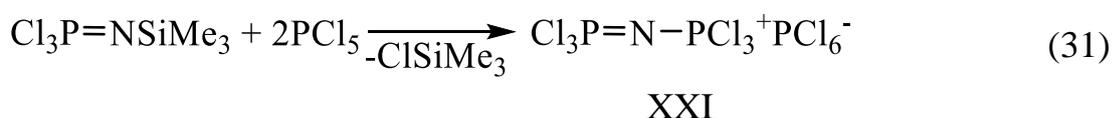
Реакция пентахлорида фосфора и хлорида аммония является наиболее распространенным методом, применяющимся как в лаборатории, так и в промышленности способом синтеза хлорциклофосфазенов, но не единственным. В конце XX-века был разработан альтернативный метод синтеза хлорфосфазенов, основанный на реакции трис(триметилсилил)амин и пентахлорида фосфора [5, 26]. Использование в качестве исходного реагента силиламина объясняется высокой реакционной способностью связи N-Si в реакции со фтор- и хлорсодержащими реагентами.

Механизм данной реакции был изучен достаточно хорошо. На первой стадии реакции (30) происходит взаимодействие трис(триметилсилил)амин и

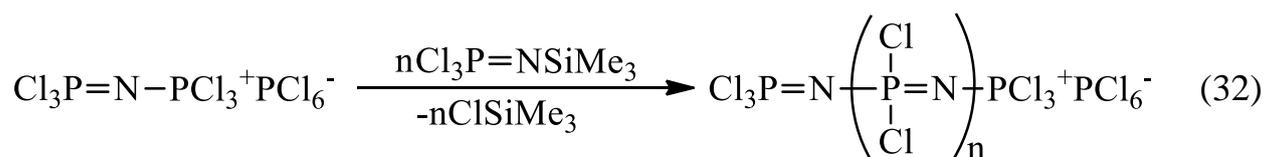
пентахлорида фосфора с образованием трихлор(триметилсилил)фосфоранимина (XX), являющегося мономером для последующих реакций.



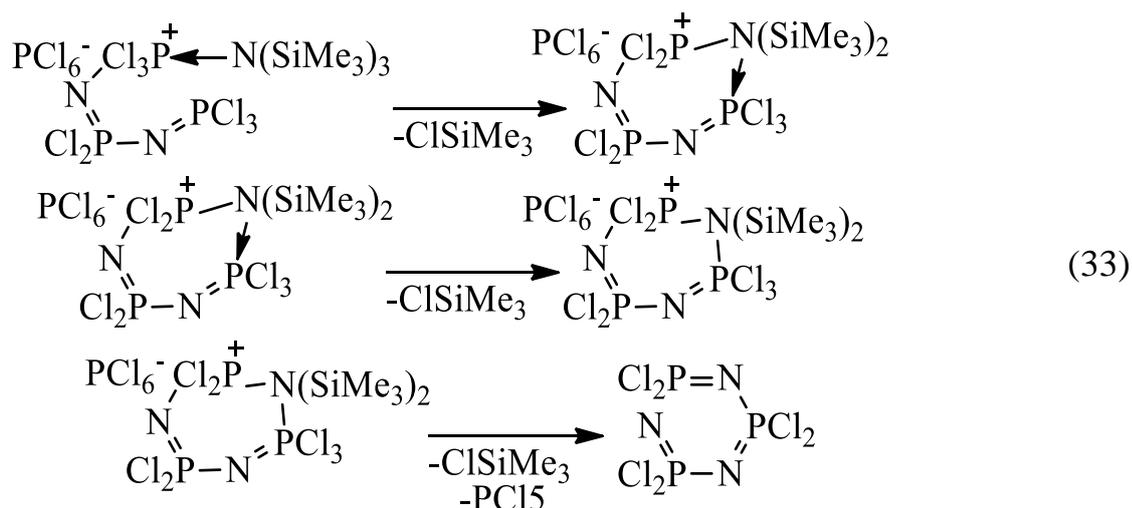
Под воздействием остаточных количеств пентахлорида фосфора фосфоранимин вступает в реакцию с еще одной молекулой хлорида фосфора (V) с образованием катиона (XXI), который будет являться в дальнейшем активным центром роста цепей (31).



Образовавшийся комплекс вступает в реакцию с трихлор(триметилсилил)фосфоранимином с удлинением цепи (32).



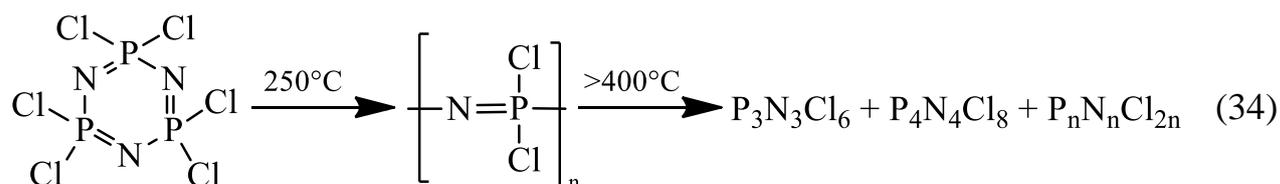
Образование хлорциклофосфазенов происходит в результате циклизации растущих цепей по схеме, аналогичной описанной М. Бекке-Гёринг и Э. Флуком для реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора, в котором вместо -NH группы в циклизации участвует N(SiMe₃)₃.



В зависимости от длины цепи циклизующегося линейного фосфазена возможно образование не только ГХФ, но и его более высокомолекулярных гомологов. Так же в рамках данного подхода может быть осуществлена полимеризация с образованием олиго- и полидихлорфосфазенов. Однако использование трис(триметилсилил)амин для синтеза полифосфазенов все еще не находит широкого применения из-за дороговизны исходных компонентов, так же «живая» полимеризация не позволяет получить полимеры достаточной массы [26-28].

4.2.2 Синтез полидихлорфосфазенов

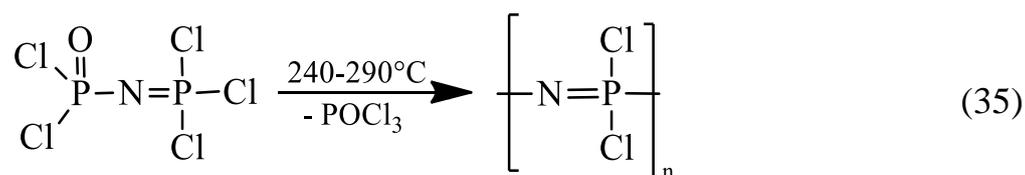
Для синтеза полифосфазенов возможно выделить несколько основных подходов. Самым первым, открытым в 80-х годах XIX, века является термическая полимеризация ГХФ с раскрытием цикла. Этот, один из самых широко применяемых методов синтеза полидихлорфосфазена (ПДХФ), был открыт Стоксом [4, 29] обнаружившим раскрытие цикла ГХФ (34) под действием температур 250-300°C и, в дальнейшем, развит Олкоком [30, 31].



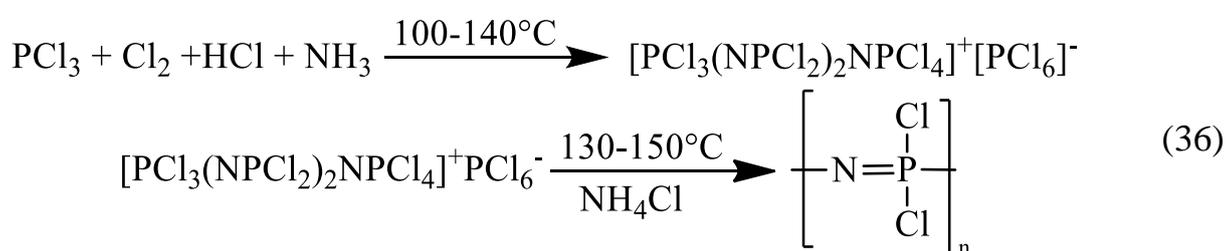
Синтезированные полидихлорфосфазены деполимеризуются с образованием хлорциклофосфазенов, преимущественно, ГХФ при температуре свыше 400 °С [2, 29].

Полимеризация с раскрытием цикла может быть осуществлена каталитически, в качестве катализаторов полимеризации ГХФ были предложены: кислоты Льюиса, фосфорная кислота, хлориды металлов, позволяющие понизить температуру реакции [32]. Полимеризация с раскрытием цикла может быть осуществлена не только для ГХФ, но и для частично или полностью замещённых циклофосфазенов [1, 30, 33, 34].

Яггер и сотрудники, а еще позднее Маннерс и Оллок с коллегами открыли, что ПДХФ может быть синтезирован в результате реакции поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонил в растворе при атмосферном давлении, при 240 - 290°С, с удалением POCl₃ (35) [1].

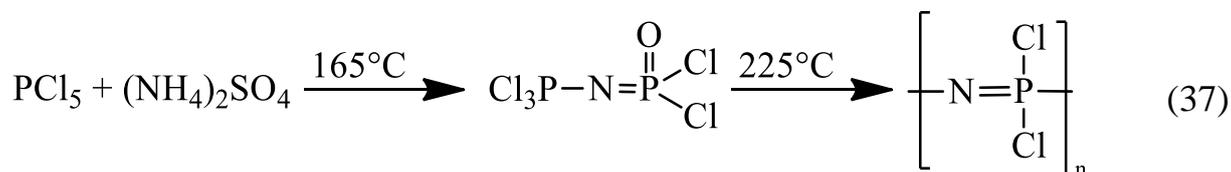


Линейные хлорциклофосфазены могут быть получены реакцией низкомолекулярных соединений фосфора (например, PCl₃ или PCl₅) с различными аммониевыми солями, такими как: NH₄Cl или (NH₄)₂SO₄, с образованием линейных хлорфосфазенов различной молекулярной массы и молекулярно-массовым распределением.



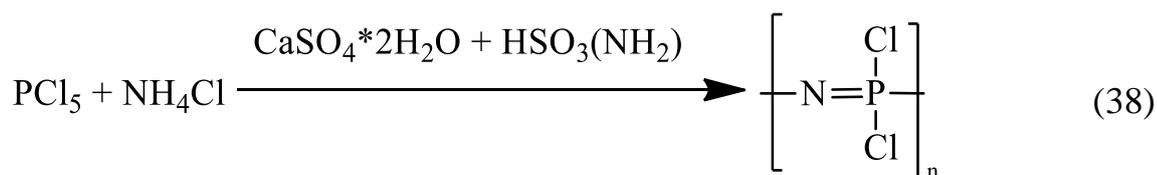
Аналогичные подходы были предложены Хорнбакером и Ли. Еще более интересный метод, предложенный Алленом [30], основан на использовании двухступенчатой реакции сульфата аммония с пентахлоридом фосфора до

получения дихлорфосфиноиминотрихлорфосфорана при 165°C, с последующей поликонденсацией этого мономера до полидихлорфосфазена нагреванием до 225°C (36).



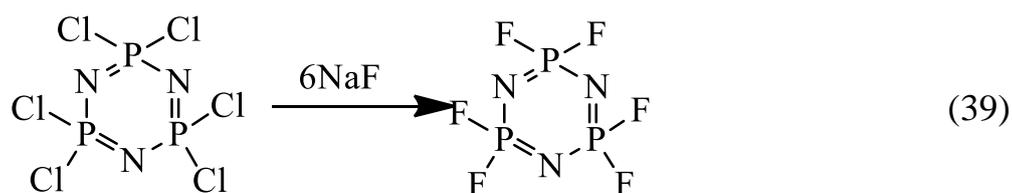
Значительным преимуществом данного метода является проведение процесса без использования органических растворителей, оказывающих влияние на состав и выход полимера.

Другим подходом к синтезу ПДХФ в рамках данной концепции является реакция пентахлорида фосфора в хлоридом аммония в среде кипящего 1,2,4-трихлорбензола в присутствии двухводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и сульфаминовой кислоты (HSO_3NH_2) (38) [30].



4.2.3 Синтез галогенфосфазенов

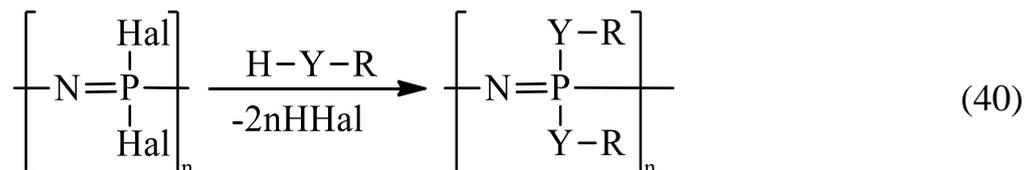
Основное направление химии циклофосфазенов – синтез хлорциклофосфазенов, которые получили наибольшее распространение. Однако, представляют интерес и другие галогенфосфазены. Наиболее распространенным способом их получения является реакция обмена атомов хлора на другой галоген (39). Такая реакция может быть проведена с помощью соответствующих агентов, например, фторида натрия, для получения фторфосфазенов, в полярных средах, таких как ацетонитрил [5, 35].



4.3 Реакции хлорфосфазенов

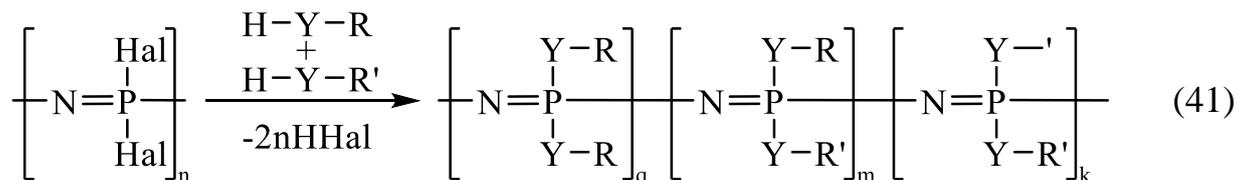
Химические превращения с участием фосфазенов могут быть описаны рядом схем.

Большинство реакций происходит через замещение атомов галогена в составе галогенфосфазенов (40) [1, 36, 37].



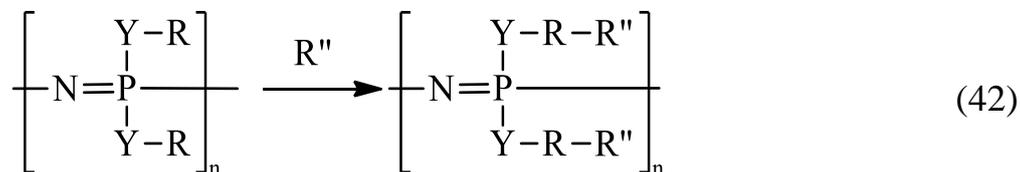
здесь и далее: Y – O, NH, S.

В случае если в реакцию вступают несколько одинаковых заместителей, то состав образующегося замещенного фосфазена будет определяться их реакционной способностью и будет подчиняться статистическому распределению (41).



где: $q + m + k = n$.

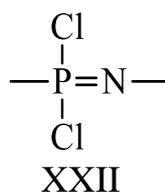
Органофосфазены также могут вступать в реакции как соответствующие органические молекулы, такие реакции протекают, не затрагивая фосфазеновое кольцо или связь P-Y (42).



4.3.1 Основные реакции хлорфосфазенов

Скелетные связи в молекулах галогенфосфазенов обладают относительно высокой устойчивостью к электрофильной и нуклеофильной атаке. Достаточно высокая реакционная способность связи P-Cl в реакциях нуклеофильного

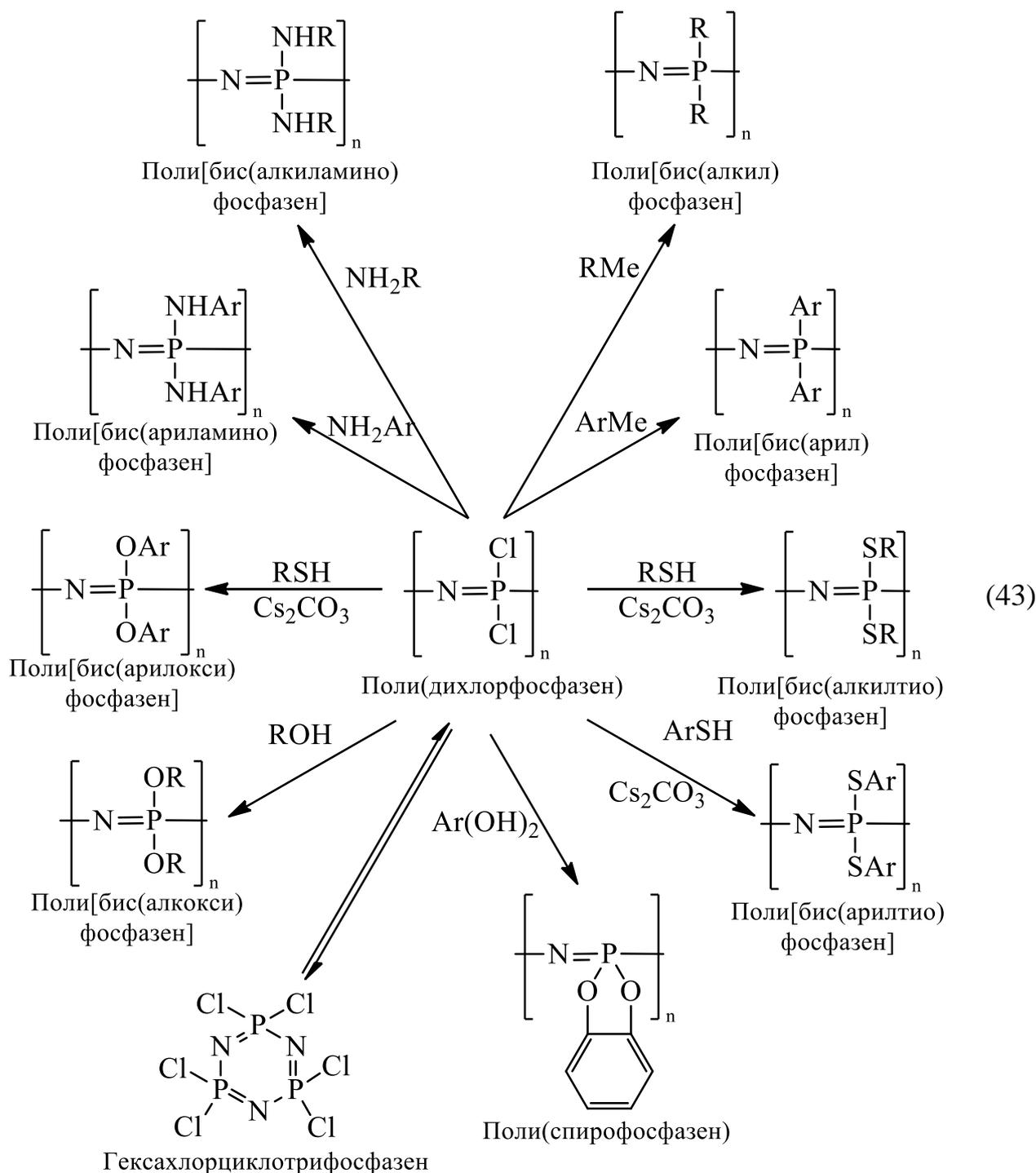
замещения позволяет синтезировать широкий спектр органофосфазенов. Высшие циклофосфазены и высокомолекулярные линейные фосфазены обладают большой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения, что обусловлено меньшими стерическими затруднениями [38]. Благодаря одинаковой химической природе основного структурного звена фосфазеновых циклов и цепей (XXII), весь комплекс химических свойств фосфазенов можно рассматривать как на примере циклофосфазенов, так и для полифосфазенов.



Цикло- и полихлорфосфазены могут реагировать с большинством известных нуклеофилов, с образованием различных классов цикло- и полифосфазенов (43).

Среди всех представленных реакций нуклеофильного замещения, наибольшее распределение реакции алкохолиза, фенолиза и аминализа [39, 40].

Реакции хлорциклофосфазенов с нуклеофильными агентами протекают с образованием различных по структуре частично замещенных хлорциклофосфазенов. Существует два типа таких структур: геминальные и негеминальные. Их образование в ходе реакции определяется типом нуклеофильного агента, вступающего в реакцию и условиями её проведения. Так по негеминальному механизму происходит образование алкокси- и арилоксифосфазенов [41], по геминальному – этилтио-, амино-, фенилтиофосфазенов [29].



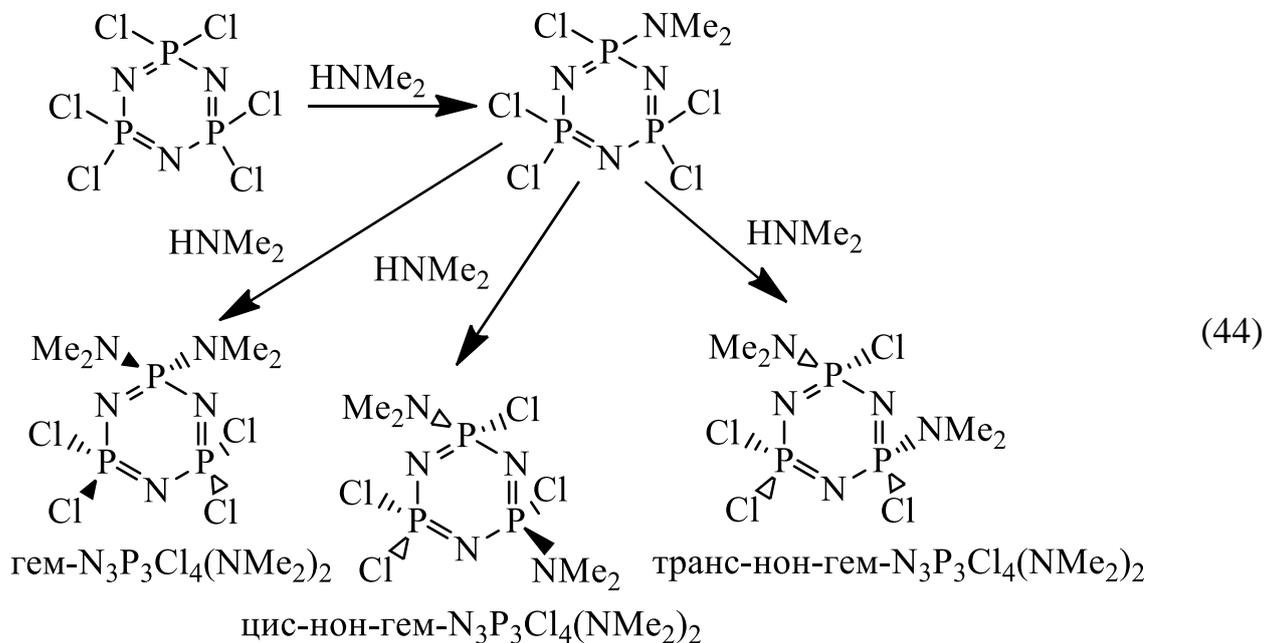
Замещение атомов хлора на аминогруппы может протекать как по геминально, так и по негеминально. Замещение первого атома хлора в составе ГХФ приводит к образованию продукта $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{R}$ имеющего только одну возможную структуру. Дальнейшее замещение атомов хлора может происходить как у атома PClR , так и у PCl_2 , что приводит к образованию двух региоизомеров. Первый возможный изомер – геминальный продукт (заместители находятся у одного и того же атома фосфора); второй – негеминальный (заместители

находятся у разных атомов фосфора). В свою очередь, негеминальный продукт может иметь два стереоизомера, а именно цис- и транс-, в зависимости от относительного стереорасположения заместителей.

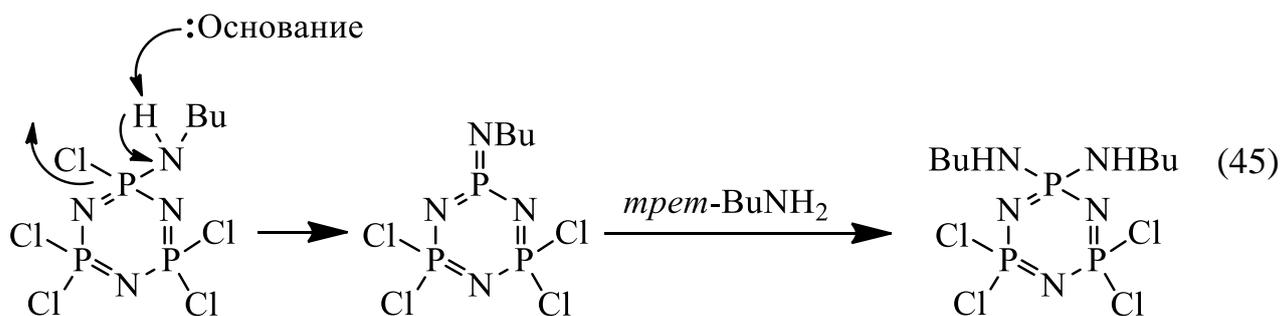
Геминальное и негеминальное замещение хлора при атоме фосфора может быть обусловлено как статическими причинами, так и механизмом реакции. Нуклеофильное замещение атомов хлора в хлорфосфазенах, как правило, протекает по механизму S_N2 [38] и преимущественно негеминально, поскольку при замещении по крайней мере одного атома хлора на органическую группу, величина частичного положительного заряда на соответствующем атоме фосфора уменьшается, что делает маловероятным повторную атаку нуклеофильной частицей этого же атома фосфора.



Эти варианты возможны при амминолизе ГХФ диметиламином (44) [5].

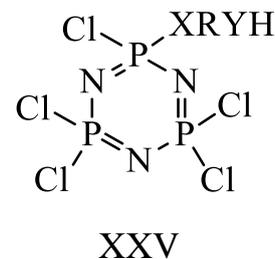
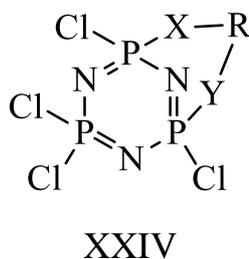
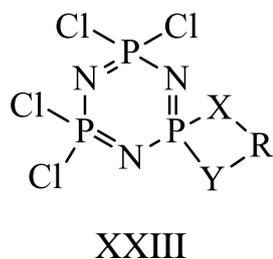


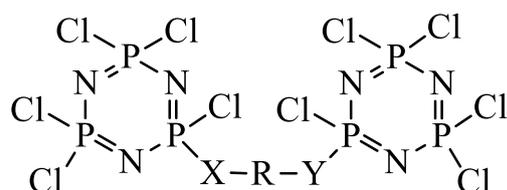
Однако в случае некоторых аминов, например, третбутиламина, замещение протекает преимущественно геминально через отщепление HCl с образованием соединения с трехкоординационным фосфором и последующем присоединением к нему второй молекулы амина. трет



Также образование геминальных продуктов может происходить через образование промежуточного комплекса, подвергающегося атаке следующей молекулой нуклеофила, с образованием геминального замещенного, что может быть описано механизмом S_N1 .

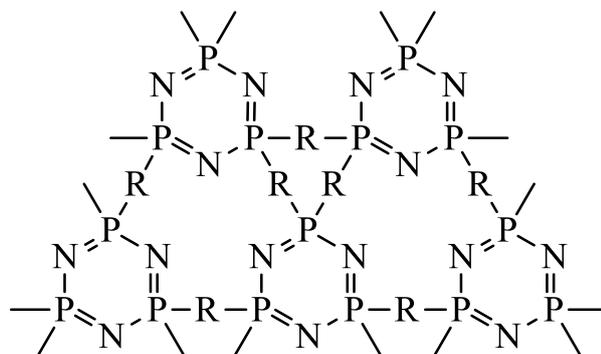
Фосфазены – полифункциональные соединения и, вступая в реакции с полифункциональными реагентами, способны образовывать ряд характерных структур. Среди низкомолекулярных и несшитых фосфазенов можно выделить 4 группы таких структур: спиросоединения (XXIII), образующиеся, если бифункциональный реагент взаимодействует с двумя геминальными атомами хлора; ансасоединения (XXIV) – бифункциональный нуклеофил реагирует с двумя атомами хлора соседних атомов фосфора с образованием транс-негеминальной конфигурации или ансациклотрифосфазенов; соединение с открытой цепью (XXV), образовавшиеся при реакции только одной группы полифункционального реагента с одним атомом хлора в составе хлорциклофосфазена; соединение с мостовой группой (XXVI), образовавшиеся в результате реакции полифункционального нуклеофила с атомами хлора в двух различных молекулах хлорциклофосфазена [8].



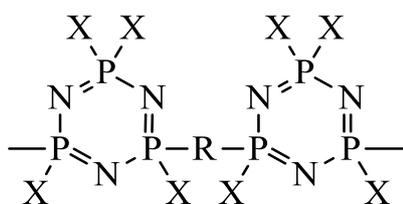


XXVI

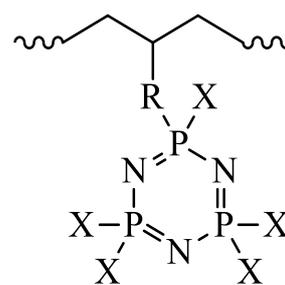
В случае реакции с полифункциональными реагентами фосфазены конденсируются с образованием полимерных и олигомерных молекул, условия проведения реакции будут определять структуру и свойства таких полимеров. Однако среди них можно выделить 3 основные структуры: полностью сшитые фосфазенсодержащие структуры (XXVII); фосфазенсодержащие цикломатричные полимеры и олигомеры (XXVIII) и полимеры и олигомеры с боковыми фосфазеновыми группами (XXIX) [1, 37].



XXVII



XXVIII



XXIX

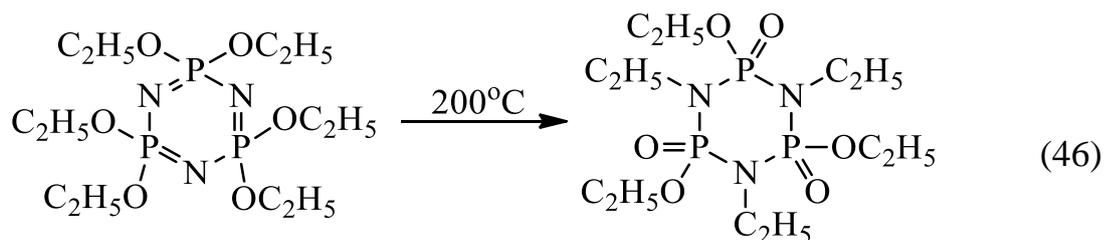
4.3.2 Перегруппировки в фосфазенах

Фосфазены, в определенных условиях, способны принимать участие в реакциях перегруппировки сопровождаемых миграцией заместителей. В настоящее время известно два вида перегруппировок: перегруппировки, сопровождающиеся переходом заместителей от атомов фосфора к скелетным

атомам азота с образование фосфазанов, и реакции цис-транс-изомеризации при том же атоме фосфора [2].

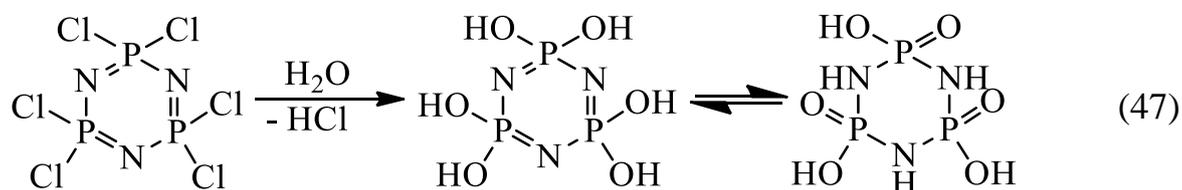
Реакциям перегруппировки, относящимся к первой группе, подвержены различные алкоксифосфазены, такие как: замещенные этоксициклофосфазены, нормальные и изопропилоксициклофосфазены, а также некоторые другие фосфазены. Данной реакции не подвержены феноксициклофосфазены, выдерживающие длительное нагревание при 300°C, а также трифторэтоксициклофосфазены. В настоящее время нет данных о реакции перегруппировки для замещенных циклов с числом звеньев в цикле больше 3 [36].

В качестве примера перегруппировки фосфазена в фосфазан приведена реакция перегруппировки гексаэтоксициклотрифосфазена в 1,3,5-триэтокси-2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксоциклотрифосфазан (реакция 46).

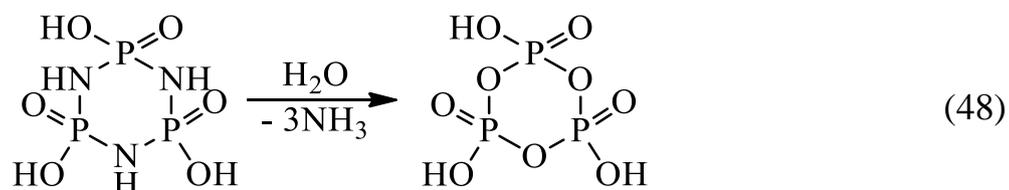


Данная реакция катализируется алкилгалогенидами, снижающими температуру реакции и увеличивающими выход фосфазана [2, 42-44].

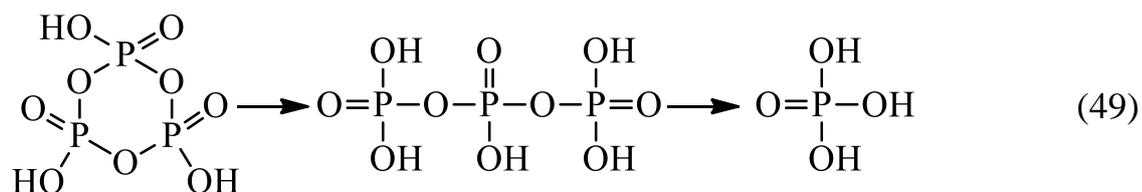
К указанной группе реакций также может быть отнесена реакция перегруппировки в ходе гидролиза циклофосфазенов (47).



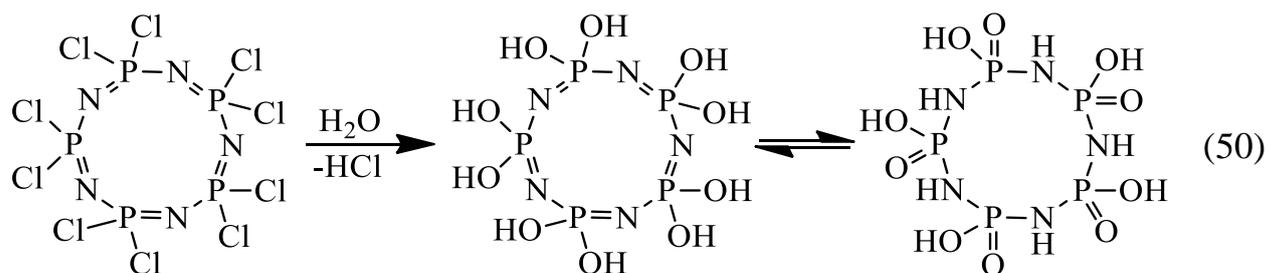
При дальнейшем гидролизе происходит разложение фосфазена до триметафосфорной кислоты с выделением аммиака (48).



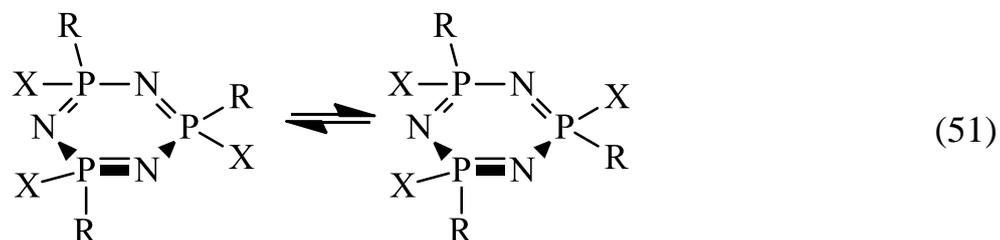
В дальнейшем происходит раскрытие цикла с образованием триполифосфорной кислоты, которая затем гидролизуется в ортофосфорную кислоту (49).



ОХФ подвергается гидролизу легче, чем ГХФ. Однако тетраокситетраоксафосфазан устойчив в кислом водном растворе и может быть выделен в виде кристаллического дигидрата (50).



Вторым вариантом перегруппировок с участием циклофосфазенов является реакция цис-транс-изомеризации циклофосфазенов. Данная реакция может быть описана на примере производных ГХФ по общему уравнению (51):



Точный механизм протекания процесса неизвестен, существует ряд предположений о возможных путях протекания изомеризации:

1. разрыв и повторное образование кольцевой связи фосфор-азот;
2. отщепление одного заместителя с образованием плоского катиона, на который присоединяется ушедший анион;

3. атака атома фосфора по механизму S_{N2} с образованием пятикоординационного промежуточного соединения, которое после отщепления заместителя становится соединением с обращенной конформацией.

Условия реакции изомеризации зависят от соединения и могут изменяться в широком диапазоне. В качестве каталитических систем могут выступать некоторые галогенводороды, галогениды аммония, а также хлорид алюминия.

4.4 Гидроксиарилоксифосфазены

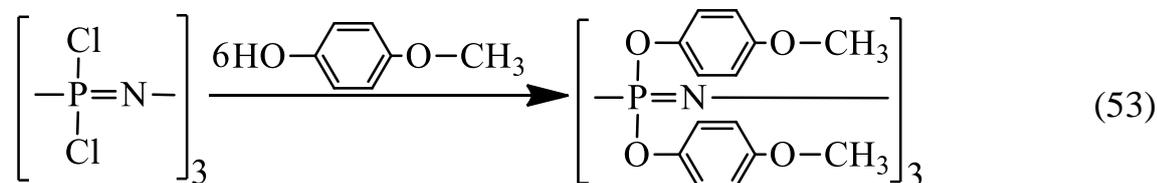
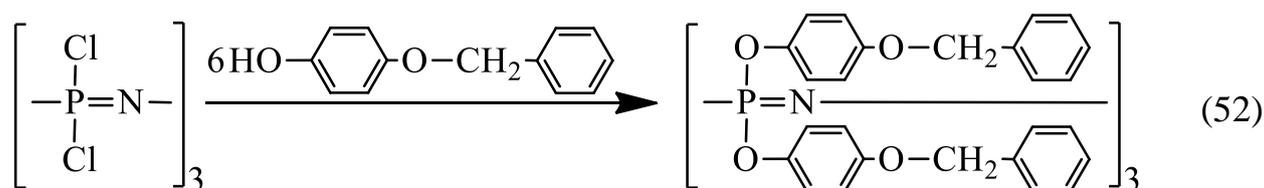
Хлорцикло- и полихлорфосфазены, $[\text{NPCl}_2]_n$ непригодны для практического применения из-за их гидролитической неустойчивости [1], поэтому возрастает интерес к арилоксифосфазенам как в чистом виде, так и в качестве носителей различных функциональных групп. Арилоксифосфазены – эффективные модификаторы различных полимерных композиционных материалов, улучшающие такие свойства как термостойкость и механическая прочность [45]. Арилоксифосфазены также вызывают интерес в связи с их возможным использованием для получения композиционных полимерных материалов [46].

Арилоксифосфазены могут как сами иметь комплекс необходимых свойств, так и быть промежуточным веществом для синтеза других фосфазенсодержащих соединений. Значительный интерес представляют, в первую очередь, органофосфазены, содержащие гидрокси- и аминогруппы [40, 47]. Однако получение полифункциональных гидроксиарилоксифосфазенов – трудоемкий процесс из-за высокой функциональности реагирующих соединений.

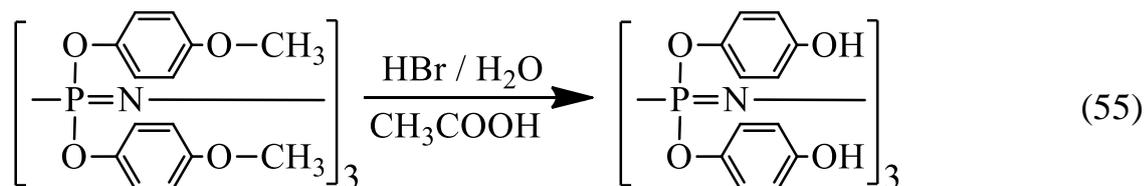
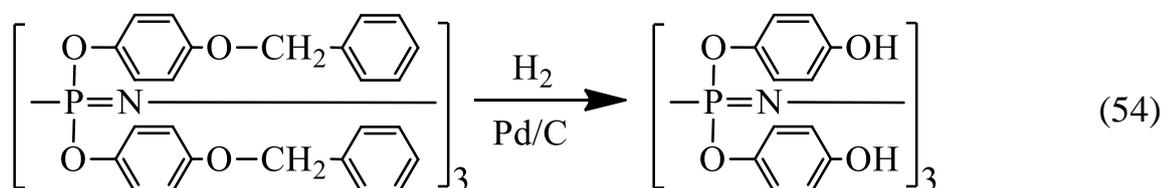
В литературе описывается ряд методик, позволяющих синтезировать гидроксиарилоксифосфазены, среди них можно выделить синтез гидроксиарилоксифосфазенов из реакционноспособных арилоксифосфазенов [48-51]; и использование избытка одного из реагентов или изменение реакционной способности части групп [46, 52, 53].

Использование защитных групп или получение гидроксиарилоксифосфазенов из органофосфазенов получили наибольшее распространение, за счет относительной простоты реакции и использования монофункциональных мономеров для реакции с фосфазенами.

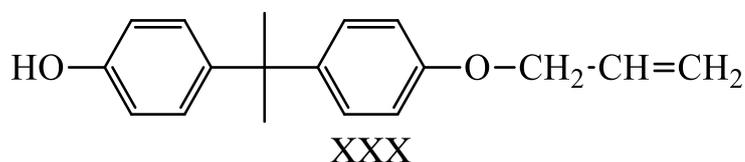
В качестве монофункционального соединения, способного в дальнейшем реагировать с образованием гидроксильной группы, могут быть взяты различные производные гидрохинона, такие как 4-(бензилокси)фенол [50] (52) или 4-метоксифенол [54, 55] (53).



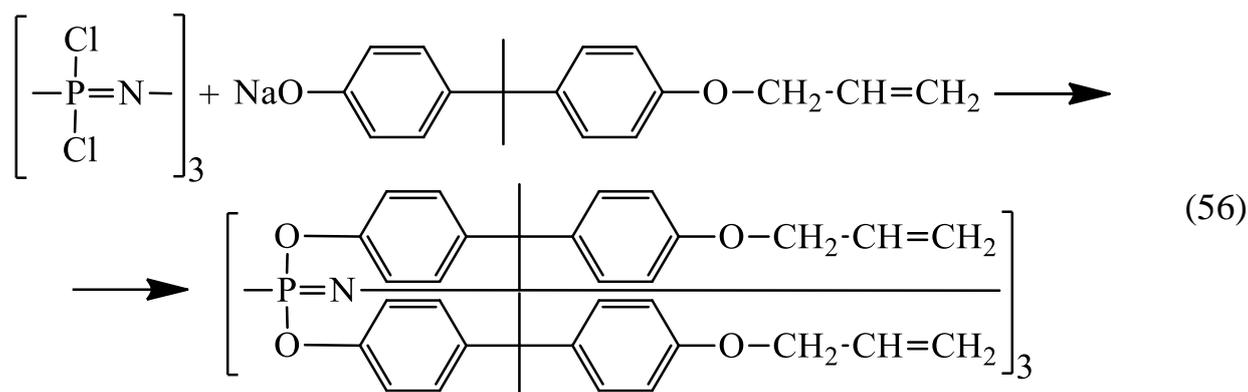
Дальнейшие реакции могут быть осуществлены в различных условиях, определяемых преимущественно используемыми системами реагент + катализатор, таких как: $\text{H}_2 / \text{Pd/C}$ (53), смесь $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{COOH}$ (54), $\text{BBr}_3 / \text{H}_2\text{O}$.



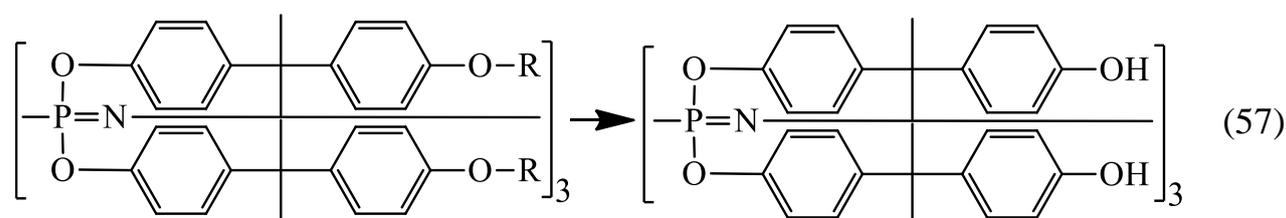
Аналогичные реакции возможны и с использованием производных ди- и полифункциональных фенолов с введенными защитными группами. Таким дифенолом с защитными группами может быть моноаллиловый эфир дифенилолпропана (ДФП) (XXX) [48].



Фенолятная форма соединения (XXX) легко реагирует с хлорфосфазенами (55).



Снятие защиты протекает в достаточно жестких условиях из-за высокой стойкости аллильной группы. Для гидролиза могут быть использованы соляная кислота, HgCl_2 и HgO , I_2 , или окисление KMnO_4 в щелочной среде (57). Другим методом снятия защиты является перегруппировка аллильной группы в проп-1-енильную группу, которая легко удаляется в присутствии соляной кислоты (57).

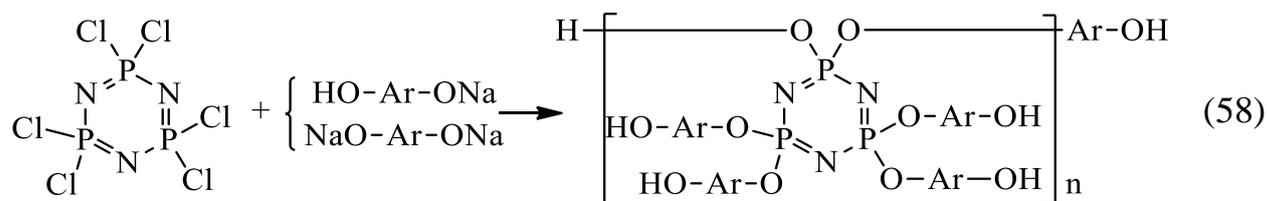


где: $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ или $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

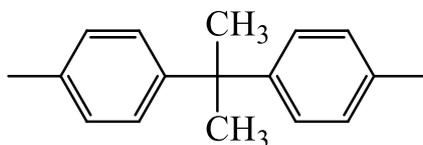
Использование избытков полифункционального реагента – второй распространенный метод синтеза гидроксиарилоксифосфазенов. Данный метод позволяет осуществлять реакцию, исключая необходимость снятия защиты для получения гидроксиарилоксифосфазенов, однако, полученные по таким методикам фосфазены требуют дополнительной очистки от избытка низкомолекулярного компонента.

Проведением реакции в избытке полифункционального фенола можно получать частично [46] или полностью сшитые олигомеры и полимеры [56, 57].

Частично сшитые цикломатричные олигомеры и полимеры на основе ГХФ иДФП могут быть получены реакцией исходного хлорциклофосфазена с моно- и дифенолямиДФП (58) [46].

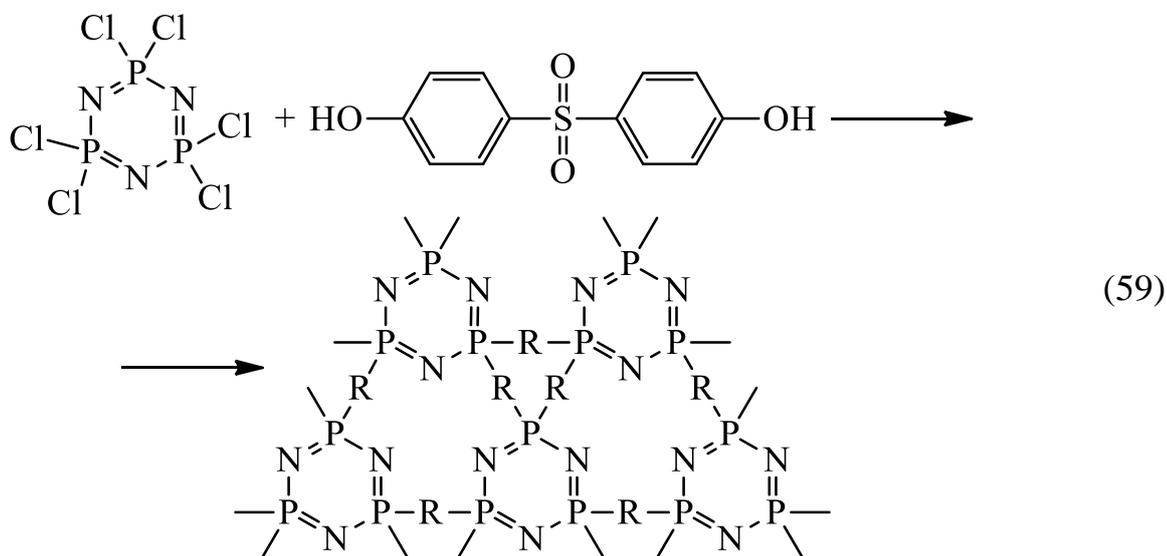


Здесь и далее: Ar:

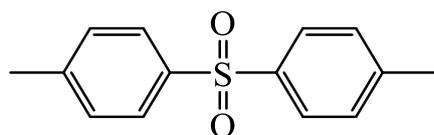


Использование смеси моно- и дифенолята, обладающих различной реакционной способностью по отношению к ГХФ, позволяет получать частично сшитые полимеры, имеющие слаборазветвленную структуру. Изменением соотношения фенолятов в исходной смеси можно контролировать частоту сшивки. Для получения олигомеров используется незначительный мольный избыток ДФП, составляющий 8 молей на 1 моль ГХФ.

Полностью сшитые фосфазеновые олигомеры и полимеры, описанные в литературе, получали с использованием 4,4'-сульфонилдифенола в качестве бифункционального дифенола. Полимеры на основе сшитых гидроксиарилоксифосфазенов используются для получения микросфер, содержащих функциональные гидроксигруппы на поверхности [56].



где: R=

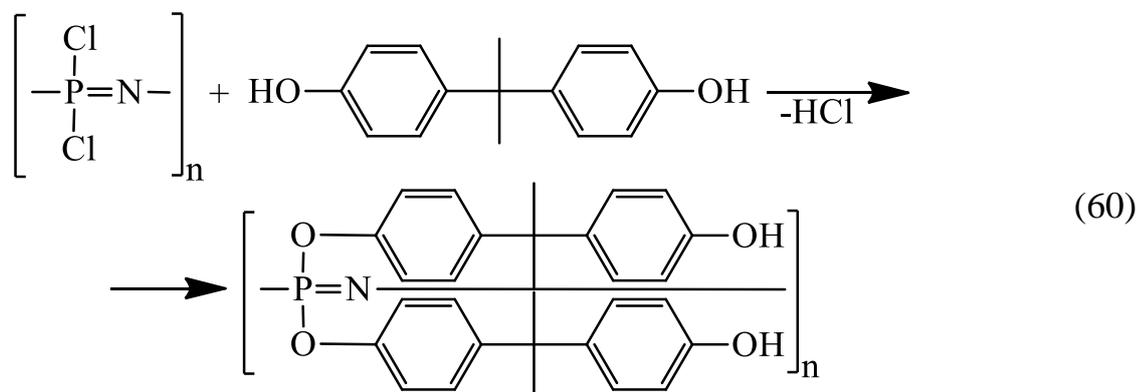


Синтез гидроксиарилоксифосфазенов с использованием фенолятовДФП требует отдельной стадии получения последних, а сам процесс протекает гетерогенно, что значительно замедляет реакцию [58].

ДФП способен вступать в реакцию с хлорциклофосфазенами в достаточно широком диапазоне условий (60), так возможна реакция между хлорциклофосфазеном иДФП в расплаве последнего [58]. Такая реакция сопровождается значительным количеством побочных процессов, но не приводит к образованию существенных количеств искомого арилоксифосфазенов. Проведение реакции с использованием гетерогенных акцепторов хлороводорода, таких как карбонат калия, позволяет снизить количество побочных процессов и увеличить выход гидроксиарилоксифосфазенов.

Несмотря на простоту процесса замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах в расплавеДФП и его высокую скорость, этот процесс осложнен побочными превращениями избыточногоДФП. Другой метод – проведение реакции в среде инертных растворителей, например, в хлорбензоле в присутствии гетерогенного (K_2CO_3) и гомогенного (пиридин) акцепторов HCl . В качестве растворителя был использован хлорбензол.

Для компенсации полифункциональности хлорфосфазенов реакцию осуществляют с избыткомДФП ($NPCl_2 : ДФП = 1 : 8$).

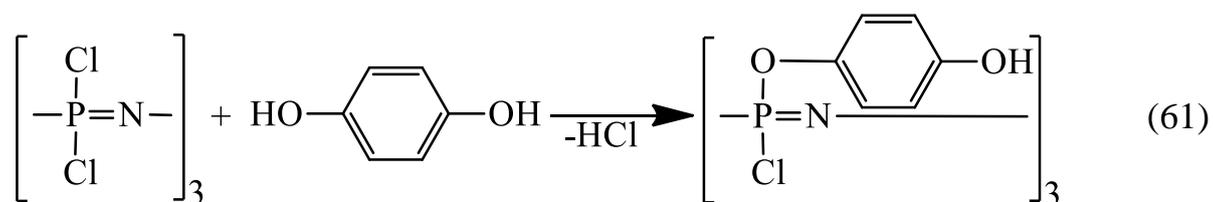


Реакции такого плана могут быть проведены не только с индивидуальными хлорциклофосфазенами, но и на смеси хлорциклофосфазенов $[NPCl_2]_{n=3-8}$.

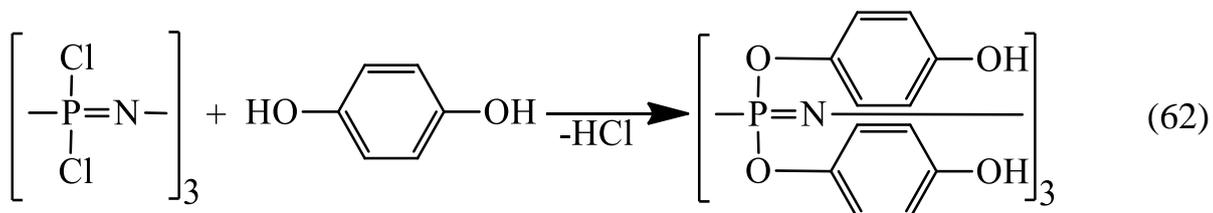
Единственной особенностью в этом случае является повышенная реакционная способность гомологов с $n = 4-8$: при прочих равных условиях замещение хлора в высших циклах $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$ происходит быстрее, чем в ГХФ.

Гидроксиариллоксифосфазены могут быть получены не только реакцией с ДФП, но и с другими полифункциональными фенолами, например, гидрохиноном.

Гидрохинон менее устойчив чем ДФП и требует более мягких условий для проведения процесса. Однако в таких условиях реакция с хлорцилофосфазенами может проходить не полностью. Осуществляя процесс поликонденсации в системе водный раствор ТГФ+NaOH, удастся заместить не более двух-трех атомов хлора в циклотрифосфазеновом кольце [52] (61).



Осуществление такой реакции в среде пиридина позволяет полностью заместить атомы хлора в составе гексахлорциклотрифосфазен (62).



Синтез гидроксиариллоксифосфазенов таким методом в литературе описано достаточно мало, что связано не только с полифункциональностью гидрохинона и накладываемыми этим ограничениями, но и его низкой химической стабильностью.

Гидроксиариллоксифосфазены обладают высокой функциональностью. Это может затруднять протекание реакций нуклеофильного замещения и приводить к образованию частично сшитых полимеров. Для снижения функциональности получают смешанные ариллоксифосфазены [47, 49], содержащие на ряду с

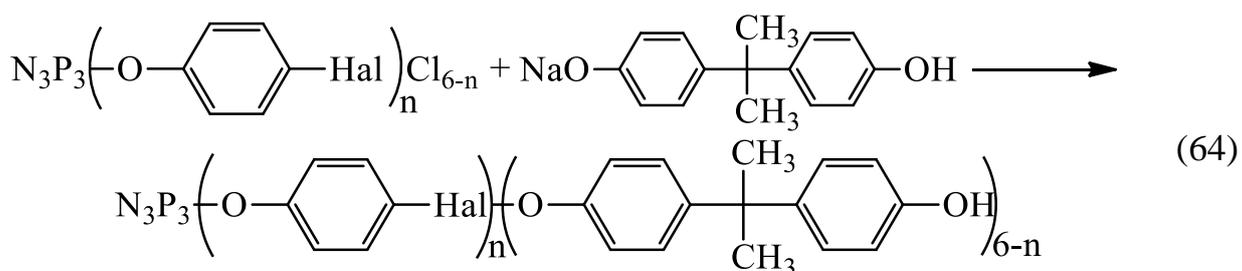
функциональными гидроксигруппами простые арильные заместители. Олигомеры со смешанными заместителями получают последовательным замещением атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов сперва на монофункциональный реагент, затем на полифункциональный. Такая последовательность позволяет минимизировать вероятность межмолекулярной сшивки образующихся олигомеров. Так могут быть синтезированы олигомеры конденсацией ГХФ с галогенфенолами и затем сДФП [48].

На первой стадии синтезируют частично замещенные соединения реакций ГХФ и галогенфенола. Соотношение исходных реагентов ГХФ:фенол составляло 1:3, что позволяет получить преимущественно тризамещенные производные (63).



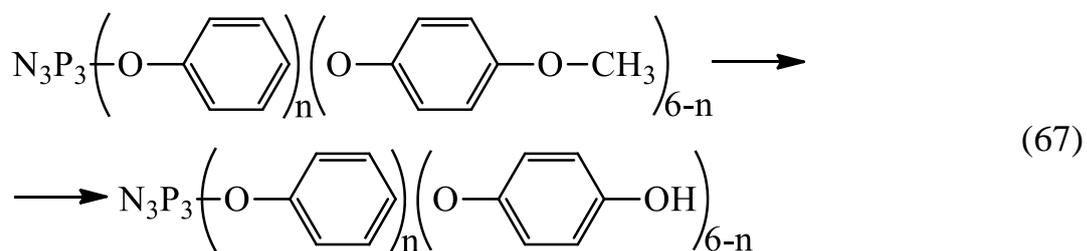
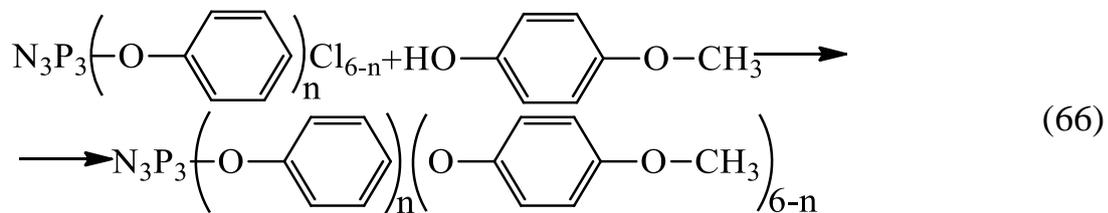
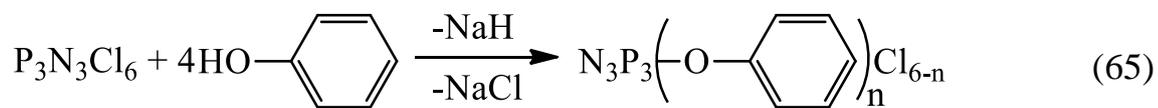
где: $n = 2-4$.

В качестве полифункционального реагента использовался монофенолятДФП, это позволяет дополнительно уменьшить вероятность межмолекулярных реакций в ходе реакции (64).



Получение смешанных гидроксиарилоксифосфазенов возможно по реакции ГХФ с фенолами и дифенолами с одной защищенной гидроксильной группой, например метоксильной [49]. Подобные реакции осуществляются также в несколько стадий. В отличие от приведенных выше реакции с галогенфенолом иДФП, при использовании дифенолов с защитной группой требуется дополнительная стадия снятия защитной группы с дифенола. Соответственно реакцию проводят три стадии, на первой взаимодействует хлорциклофосфазен с

фенолом в присутствии гидрида натрия (65), на второй образовавшийся арилоксифосфазен взаимодействует с 4-метоксифенолом (66) и на последней стадии происходит снятие защитной группы трибромида бора (67).



4.5 Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе органофосфазенов

Эпоксидные смолы – один из самых важных видов термореактивных полимеров, который широко применяются в аэрокосмической и электронной промышленности [59]. Эпоксидные смолы и композиции на их основе обладают уникальными свойствами, такими как: хорошая механическая прочность и химическая стойкость, отличная электрическая изолирующая способность и относительно низкая производственная стоимость. Тем не менее, высокая горючесть композиций на их основе значительно ограничивает область применения эпоксидных смол [60]. Снижение горючести эпоксидных смол – важная задача, которая может быть решена модификацией эпоксидных олигомеров. Модификаторы могут не только уменьшать горючесть, но также улучшают физико-механические свойства композиций на основе эпоксидных смол.

Традиционно эпоксидные смолы модифицируют бромсодержащими соединениями, такие модификаторы хорошо изучены, однако галогены по-прежнему остаются важной экологической проблемой, ввиду выделения большого количества высокотоксичных и канцерогенных веществ во время горения [61, 62]. Поэтому на данный момент существует необходимость создания более экологичных, негорючих эпоксидных смол. Наиболее перспективны, безопасны и эффективны негорючие эпоксидные смолы на основе соединений фосфора, в том числе на основе фосфазенов. При получения негорючих композиционных материалов такие смолы могут применяться как в чистом виде, так и в качестве модификатора базовых марок эпоксидных смол

Модификацию композиций эпоксидных олигомеров возможно осуществить множеством методов, однако в основном они укладываются в рамки двух подходов модификации: аддитивного (введение инертных модификаторов) и «реактивного» (введение активных модификаторов, способных образовывать ковалентную связь с полимерной матрицей при отверждении связующего) [59].

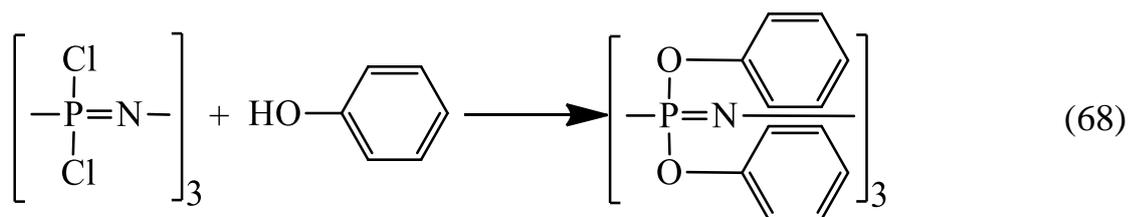
Механическое введение модификаторов является наиболее популярным из-за простоты осуществления и доступности модификаторов, однако такая модификация может привести к проблемам с совместимостью и ухудшению комплекса свойств отвержденной композиции. Для предотвращения выделения модификатора в отдельную фазу эпоксидные смолы модифицируют функциональными соединениями, химически связывающимися с полимерной матрицей.

4.5.1 Модификация введением добавок аддитивного типа

Механическая модификация эпоксидных смол – один из наиболее простых способов модификации композиций на их основе, однако отсутствие химической связи между модификатором и полимерной матрицей эпоксидной смолы приводит к выделению модификатора в отдельную фазу, а также требует равномерного распределения модификатора по объему полимера, что достигается не всегда.

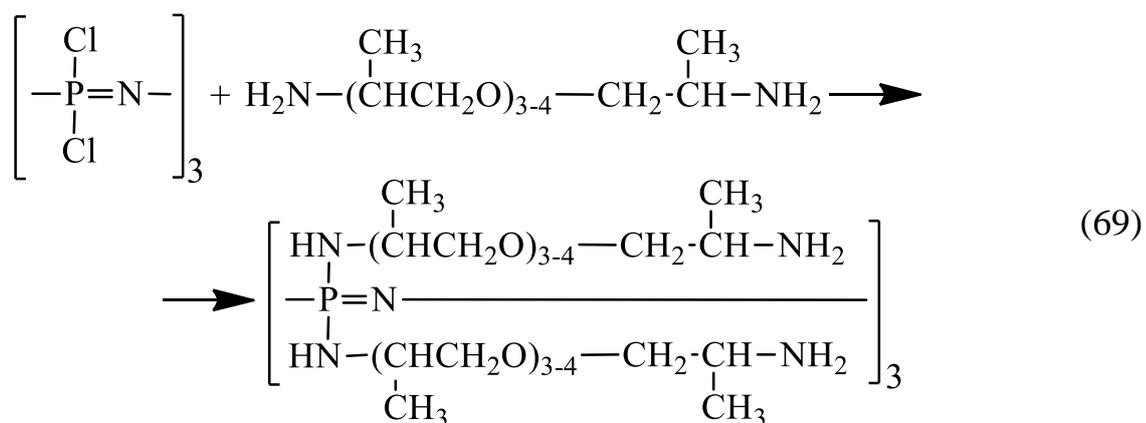
В качестве фосфазеновых модификаторов такого рода могут выступать различные соединения, начиная от чистого ГХФ [63, 64], феноксифосфазенов [65, 66], аминофосфазенов [67] и более сложных соединений, объединяющих в себе фосфазеновый цикл с промышленными антипиреном дигидро-окса-фосфа-фенантrenoксидом [68].

Фосфазенсодержащие модификаторы синтезируются реакцией нуклеофильного замещения в одну или несколько стадий. Так гексафеноксициклотрифосфазен может быть получен реакцией раствора ГХФ в ТГФ с фенол-натриевой суспензией в тетрагидрофуране [65, 69] (68).



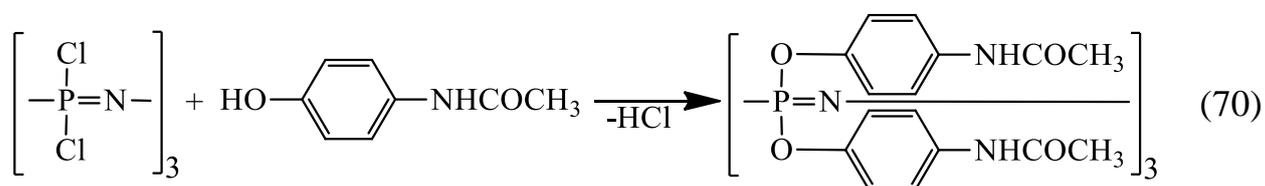
Эпоксидные композиты, содержащие гексафеноксидтрифосфазен, обладают высоким термическим сопротивлением, меньшей интенсивностью тепловыделения, являются безопасными для жизни и здоровья человека [65].

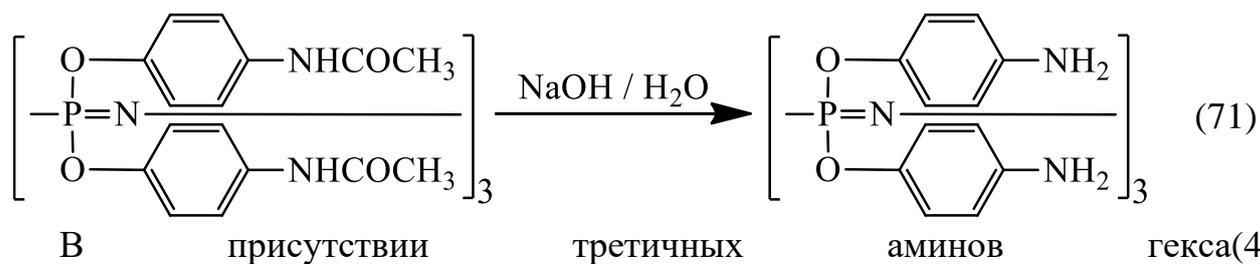
Механическая модификация также возможна с помощью аминоксфазенов, в качестве такого модификатора предлагается аминоксфазен на основе промышленного аминного модификатора полиоксипропилен-диамина [67]. Который легко вступает в реакцию с атомами хлора в составе хлорциклофосфазенов (69).



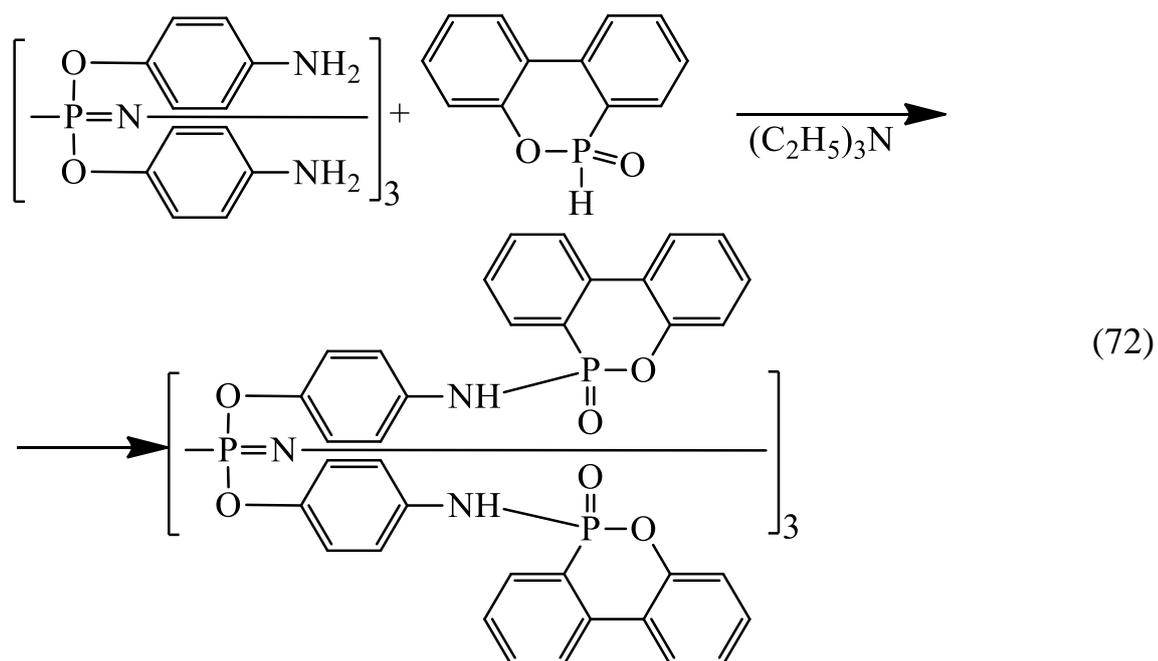
Такой модификатор обладает хорошим синергическим эффектом с силикатными глинами и способен значительно повышать комплекс свойств композиции.

Модификатор, содержащий в своём составе дигидро-окса-фосфазенантrenoксид, значительно сложнее в получении по сравнению с рассмотренными выше модификаторами. В качестве фосфазеновой основы для реакции с дигидро-окса-фосфазенантrenoксидом используют гекса(4-аминофеноксид)циклотрифосфазен, получаемый последовательной конденсацией ГХФ с 4-ацетамидофенолом (70) и последующим снятием защиты (71).





конденсируется с дигидро-окса-фосфат-фенантrenoксидом с образованием фосфорсодержащего фосфазенового модификатора для эпоксидных олигомеров (72).



Подобная реакция возможна также с участием третьего компонента, ароматического кетона, который встраивается в соединение между аминогруппой и фенантrenoксидом.

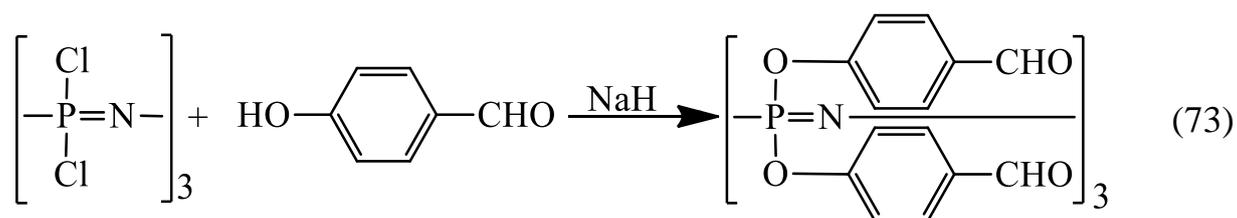
При включении циклотрифосфазенов в состав полимеров огнезащитные свойства эпоксидных смол увеличиваются за счет взаимной синергии фосфора и азота. Такой эффект может быть связан с эндотермическим разложением соединений на основе фосфазенов при тепловом воздействии и образовании энергозависимого защитного коксового слоя на поверхности полимера, изолирующего его от воздействия воздуха [65].

4.5.2 Активные модификаторы эпоксидных смол на основе фосфазенов

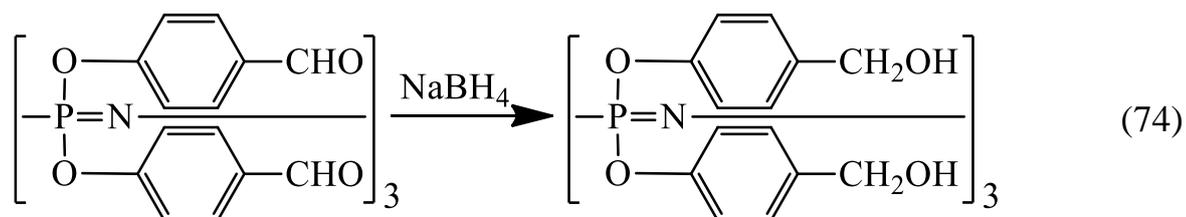
Химическая модификация эпоксидных смол – один из двух основных способов модификации, позволяющих придать эпоксидным смолам заданные характеристики без возникновения проблем с совместимостью. Химическая модификация фосфазенами осуществляется с использованием функциональных олигомеров, выступающих в качестве сшивающего агента или отвердителя, реагирующего с реакционноспособными оксирановыми циклами.

Органофосфазены используемые для такой модификации должны иметь функциональные группы, способные взаимодействовать с эпоксидными циклами. Обычно такими группами являются вторичные [70-72] или первичные [73] аминогруппы или гидроксигруппы [49, 74], количество таких групп может варьироваться в зависимости от требуемой степени сшивки.

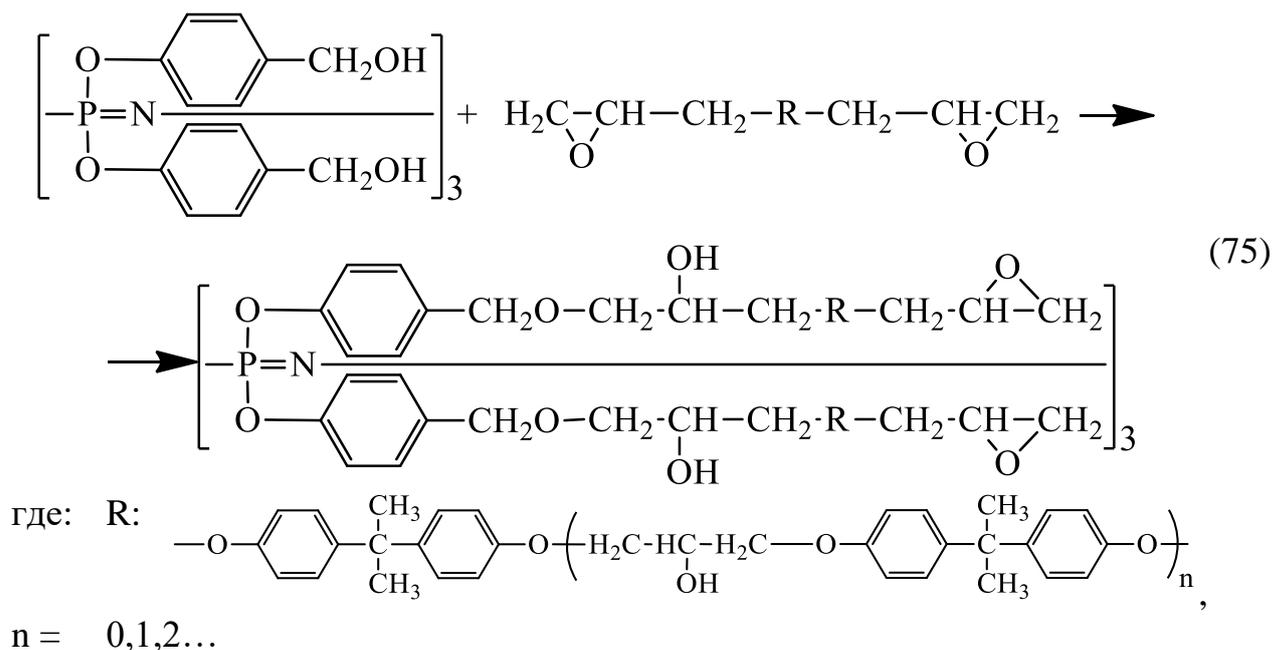
Модификаторы содержащие гидроксильные группы представлены, преимущественно, арилоксифосфазенами с метилольными группами. Введение подобных заместителей в состав фосфазена напрямую затруднительно из-за близкой реакционной способности фенольных и спиртовых гидроксильных групп. Получение органофосфазенов со спиртовыми группами осуществляется в несколько этапов [74]. На первом этапе проводится конденсация ГХФ и 4-формилфенола (73)



Восстановлением полученного соединения в присутствии боргидрида натрия позволяет получить арилоксифосфазен с реакционноспособными спиртовыми группами (74).

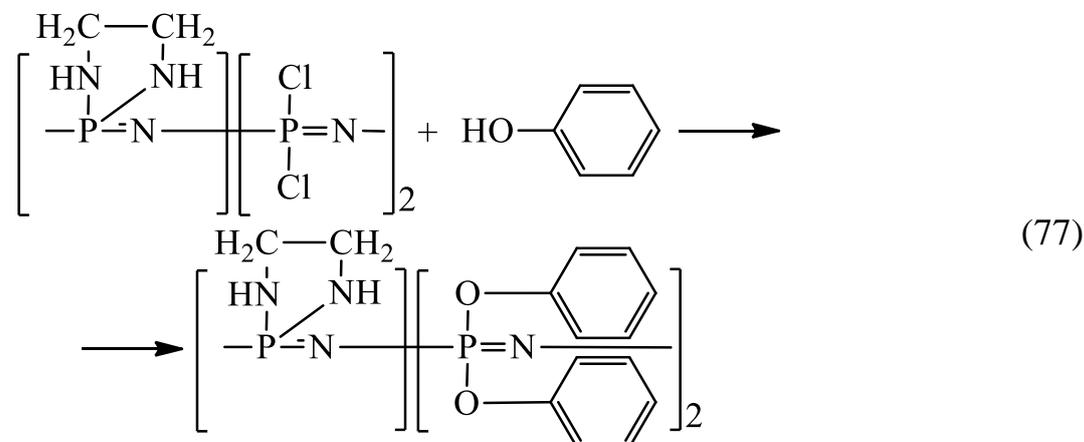
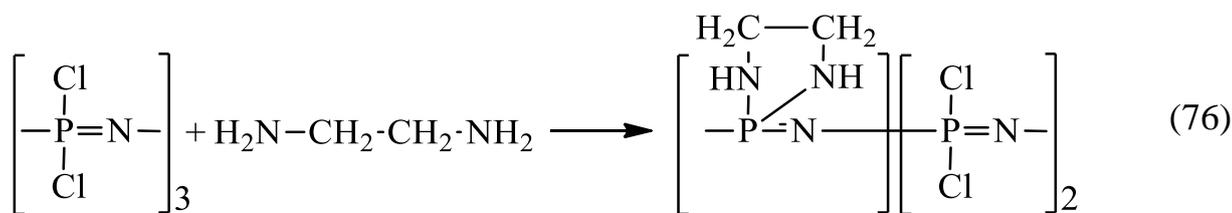


Последний способен вступать в реакцию с эпоксидными олигомерами, приводя к частичной сшивке и, таким образом, встраиваясь в будущую полимерную матрицу (75).

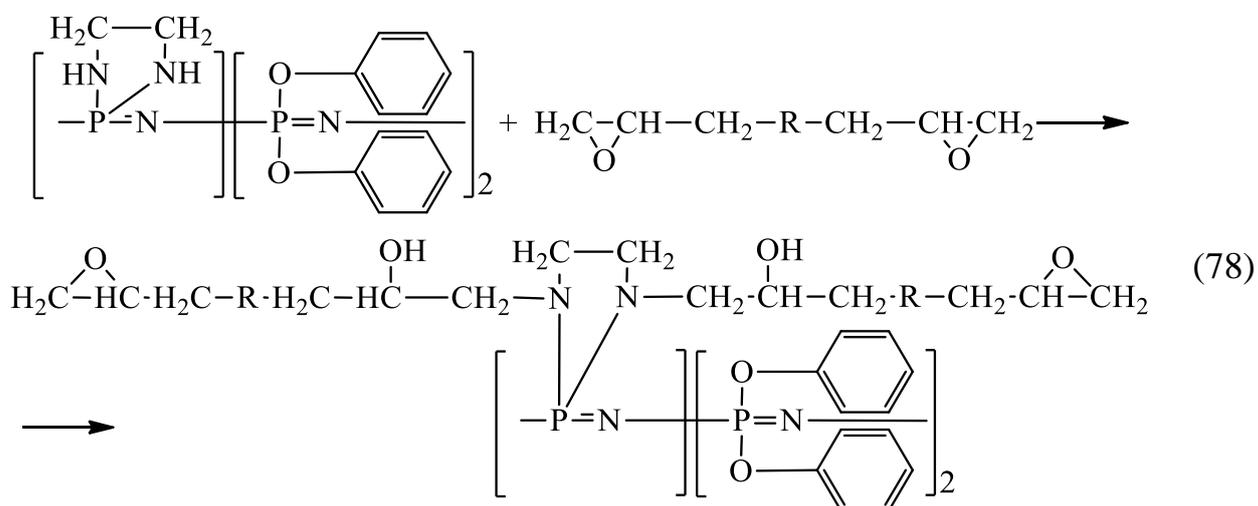


Модифицированные олигомеры имеют значительно лучшую термостойкость, хуже горят, а при сгорании образуют значительное количество твердого кокса, что свидетельствует о значительно меньшем выделении в атмосферу продуктов горения.

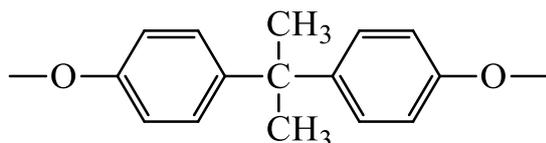
Шестифункциональные модификаторы не всегда оптимальны, так как могут образовывать, в ходе отверждения, высокосшитые фрагменты, которые будут сказываться на свойствах конечной композиции. Для снижения функциональности возможно вводить в состав олигомеров монофункциональные заместители, такие как фенол [75]. Дополнительно, использование спирозаместителей, позволяет повысить массовую долю фосфора в составе конечного модификатора.



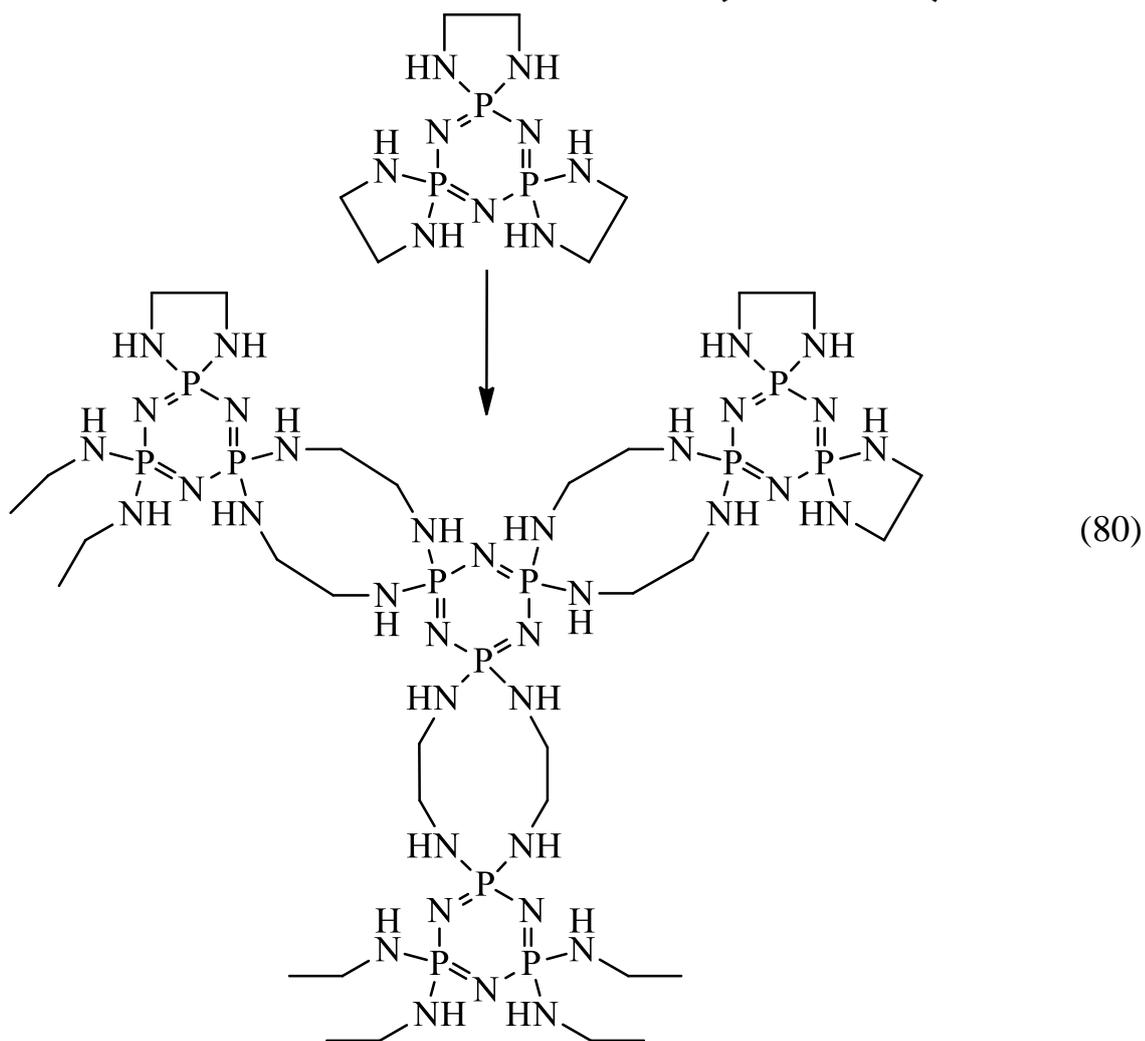
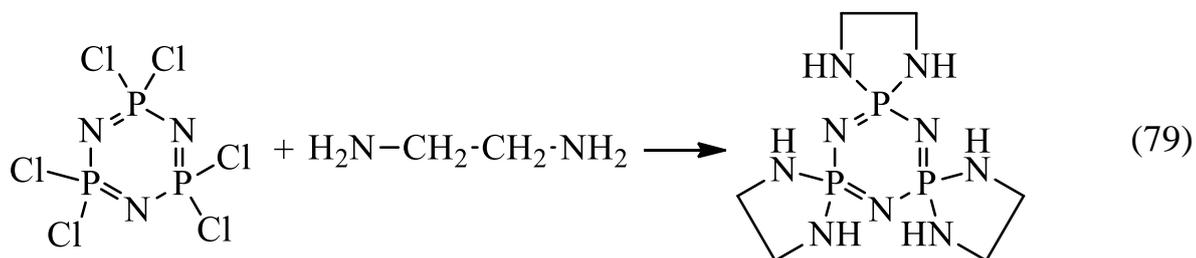
Синтез отвердителя осуществляется в две стадии. На первой стадии в состав ГХФ вводится этилендиамин, склонный к образованию спирофрагментов, на второй стадии оставшиеся непрореагировавшие атомы хлора замещаются фенолом. Полученный спирозамещенный аминофосфазен (77) может вступать в реакцию с эпоксидными олигомерами, частично сшивая их и таким образом связываясь с полимерной матрицей (78).



где: R:

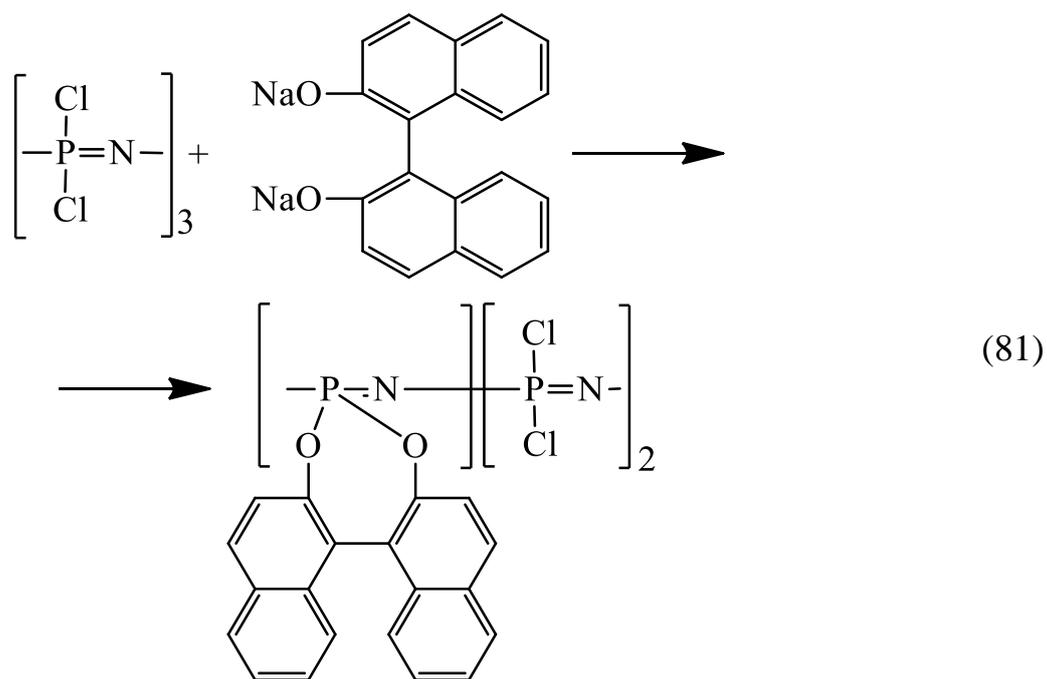


Кроме аминофосфазена пониженной функциональности возможен синтез и полностью замещенного аминосодержащего спирофосфазена в качестве модификатора [71]. Его синтез происходит в две стадии, на первой проводится конденсация ГХФ с этилендиамином с образованием трис-(этилендиамино)циклотрифосфазена (79), который при нагревании образует разветвлённый цикломатричный полимер (80), выступающего в роли модификатора, реагирующего с эпоксидными группами, по вторичным аминогруппам.

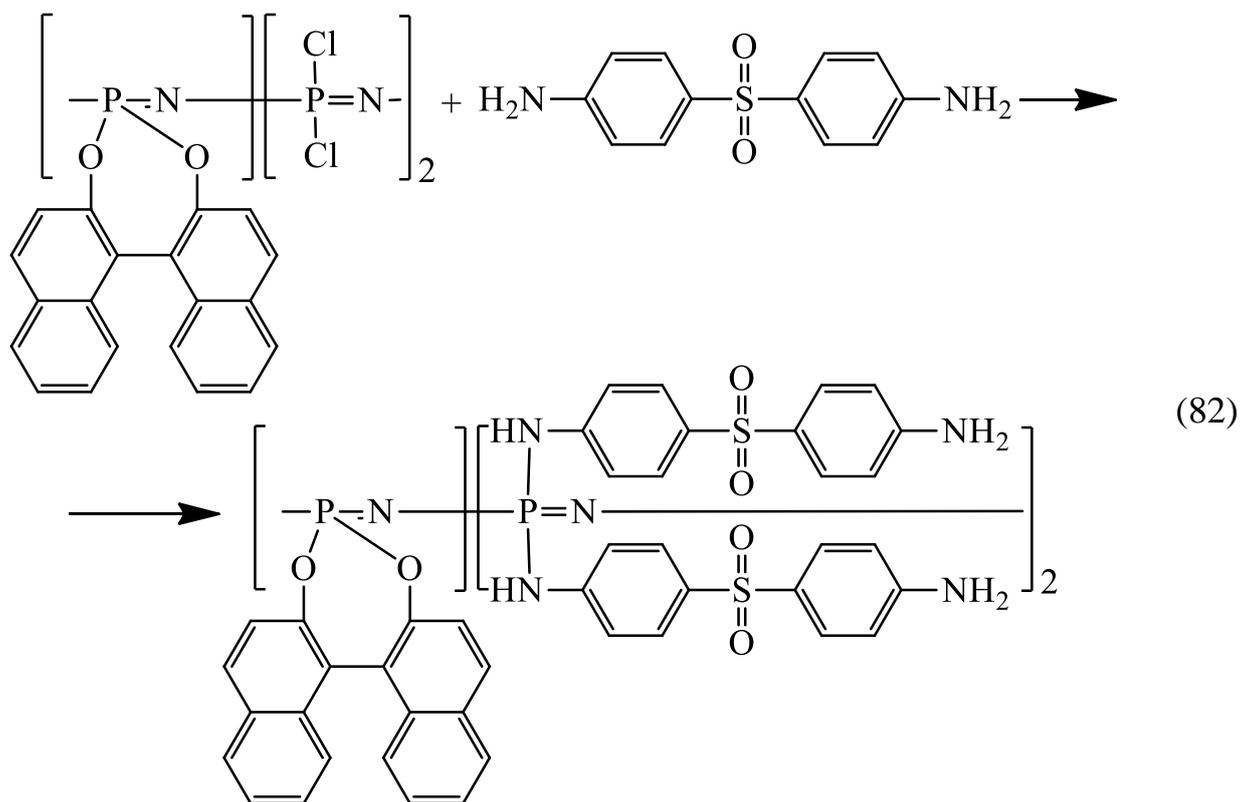


Аминофосфазены могут выступать не только в качестве модификаторов, но и в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров. Для таких целей используют функциональные аминофосфазены с первичными аминогруппами. Общей, характерной для таких отвердителей чертой является пониженная функциональность, препятствующая образованию частой сетки в ходе полимеризации. Гидроксилсодержащие ароматические амины, используемые для синтеза таких отвердителей могут реагировать с фосфазенами как по аминогруппе [76], так и по гидроксильной группе [59].

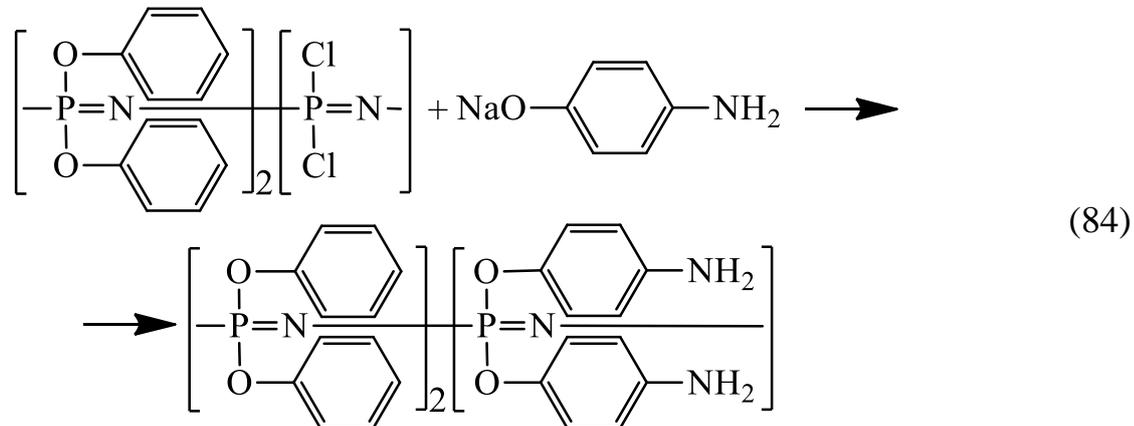
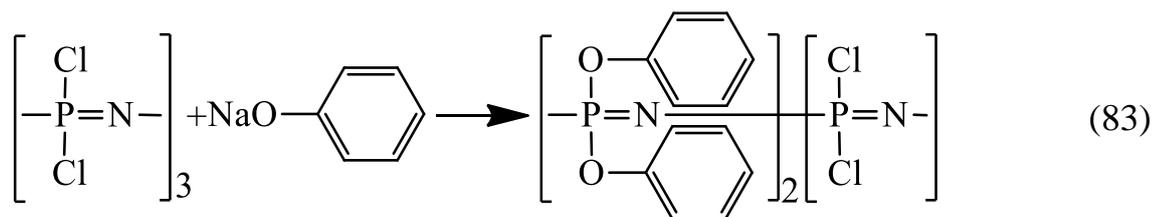
В качестве полифункциональных аминов, реагирующих с фосфазенами по аминогруппе возможно использование диаминодифенилсульфона. Так как он является полифункциональным реагентом, на первой стадии проводили реакцию с бинафталеном для замещения двух атомов хлора в хлорциклофосфазене (81) [76].



В дальнейшем полученное моно-спиробинафтиловое производное подвергается взаимодействию с диаминодифенилсульфоном в присутствии триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода (82).



Другим вариантом отвердителей на основе фосфазенов является аминофосфазен, полученный конденсацией частично замещенного фенолом ГХФ с 4-аминофенолом или его фенолятом. На первой стадии реакцией ГХФ и фенолята натрия синтезируют дихлортетрафеноксидциклотрифосфазен (83), который при взаимодействии с фенолятом 4-аминофенола образует ди-(4-аминофеноксид)-тетрафеноксидциклотрифосфазен (84).



Использование такого аминофосфазенового отвердителя снижает температуру начала отверждения и способствует понижению внутренних напряжений в готовой композиции, снижает горючесть отвержденного полимера [59].

4.6 Эпоксифосфазены

Эпоксифосфазены условно можно разделить на две группы по методу получения. 1) по реакции эпоксидирования ненасыщенных связей в алкенилсодержащих фосфазенах; 2) взаимодействием функциональных органофосфазенов с эпихлоргидрином или его гомологами. Однако, несмотря на интересные и востребованные свойства, перспектива практического применения эпоксифосфазенов ограничена сложностью и многоступенчатостью процессов их получения [77].

4.6.1 Получение эпоксифосфазенов по реакции эпоксидирования ненасыщенных органофосфазенов фосфазенах

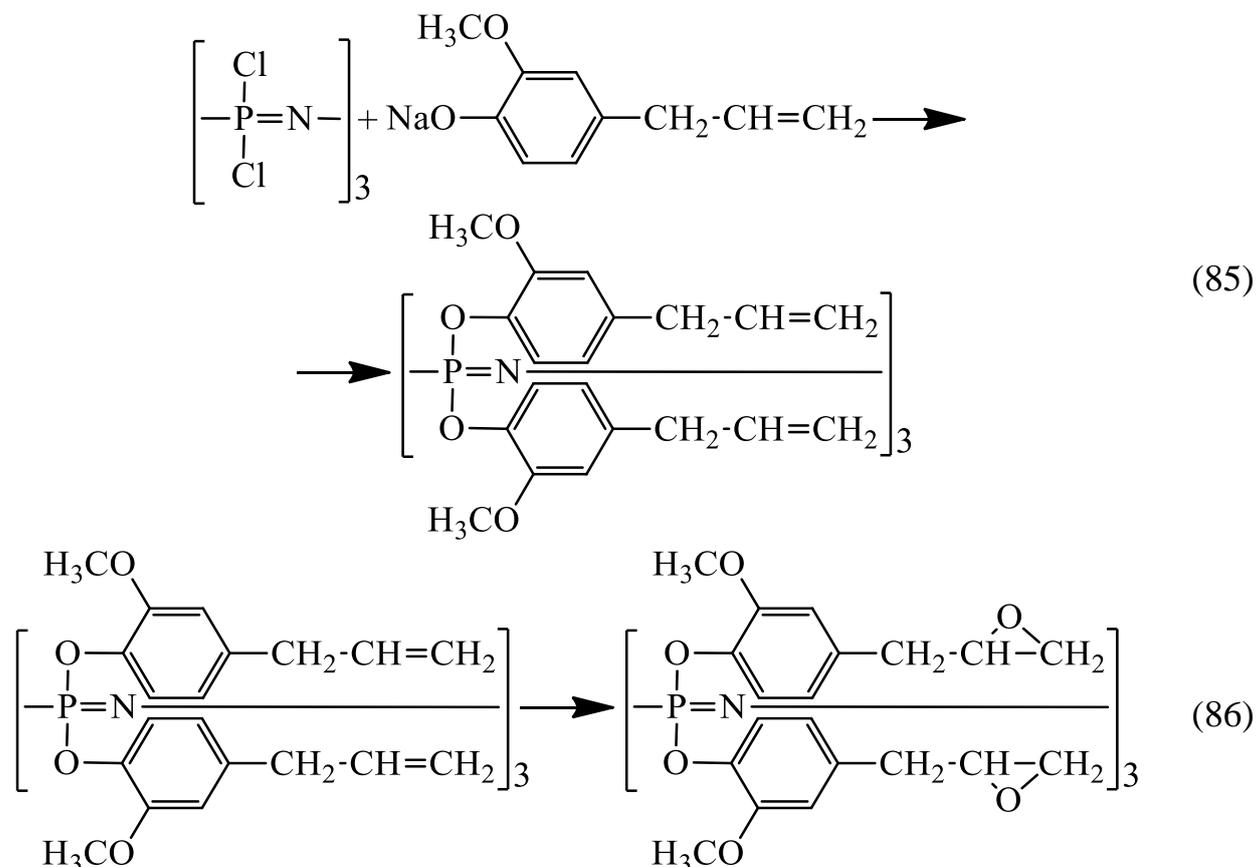
Эпоксидирование ненасыщенных алкенилсодержащих органофосфазенов – один из основных методов, описанных в современной литературе. Ненасыщенная связь может содержаться, как в составе заместителя изначально [78-83], так и вводиться в состав заместителей, вводимых в органофосфазены в ходе дальнейшей превращений [54].

Наиболее распространенным заместителем, содержащим ненасыщенную связь, является эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол). Он обладает высокой стабильностью, аллильная группы не склонна к гомополимеризации, что делает эвгенол идеальным реагентом для синтеза эпоксидных олигомеров.

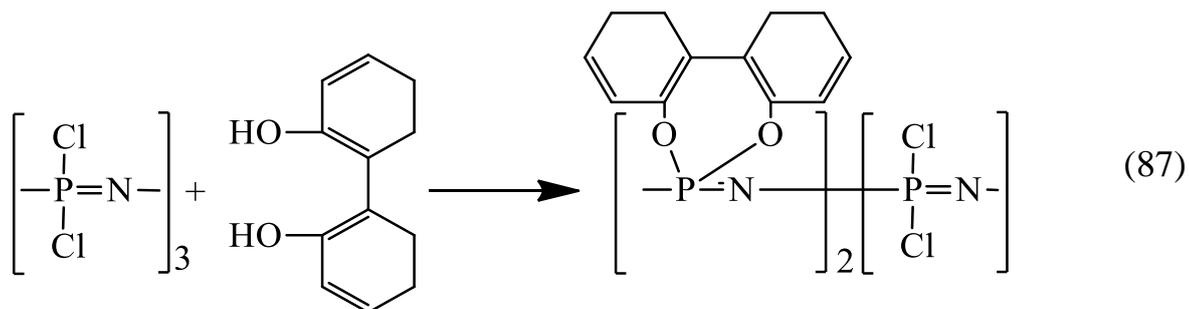
Введение эвгенола в состав хлорциклофосфазенов плохо протекает при использовании гетерогенных акцепторов выделяющегося хлороводорода, таких как карбонат калия, однако при использовании более сильного акцептора – гидрида натрия реакция протекает нормально. Другим методом введения эвгенола является использование суспензии его фенолята в органическом растворителе.

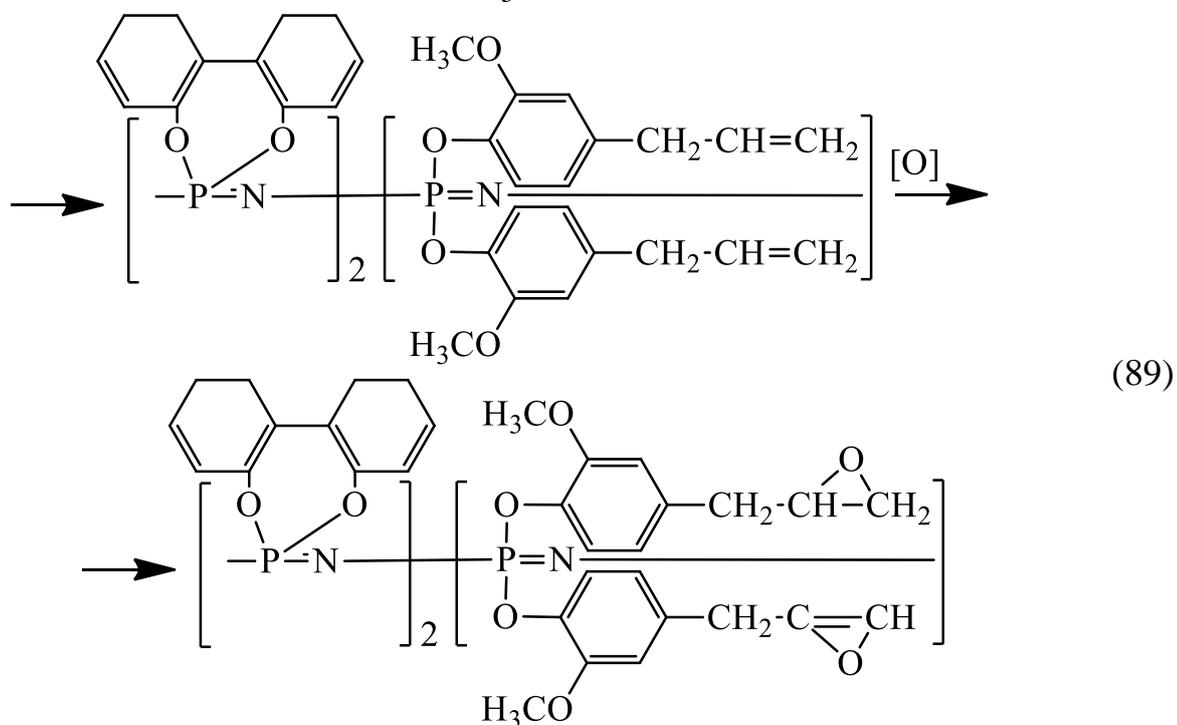
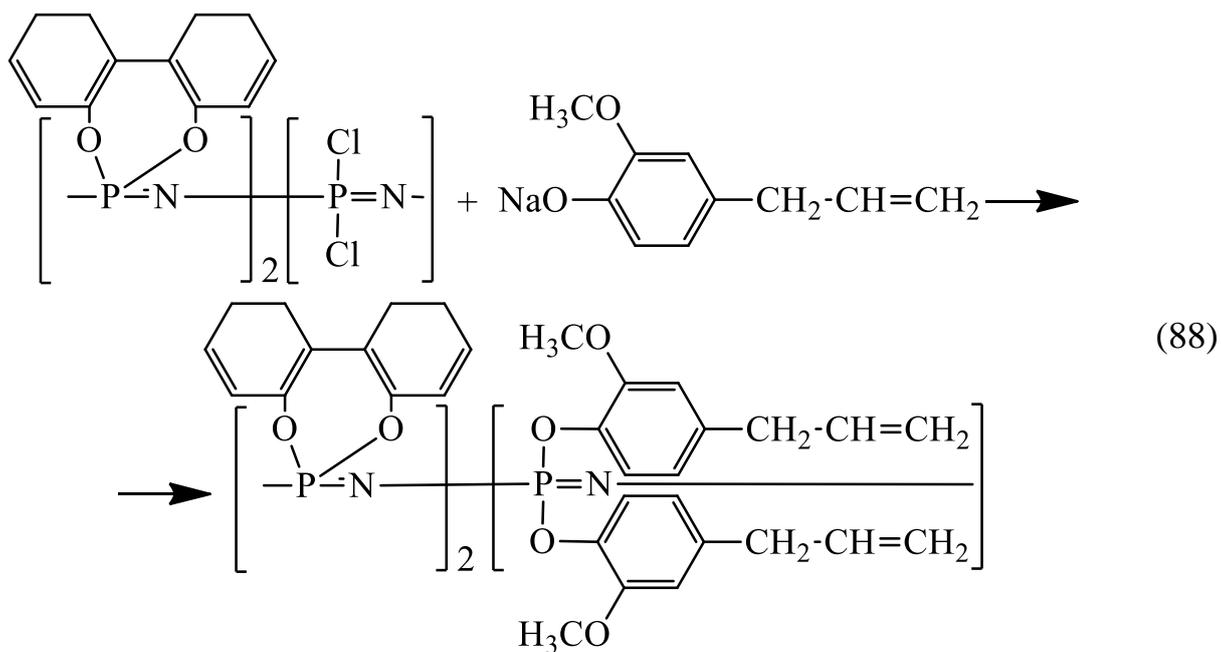
Основным исходным хлорциклофосфазеном, используемым для синтеза эпоксифосфазенов является ГХФ. Их синтез осуществляют в два этапа, на первом синтезируют гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазен

реакцией ГХФ и фенолята эвгенола (85), который, затем, подвергается эпоксицированию избытком м-хлорнадбензойной или надуксусной кислот (86).



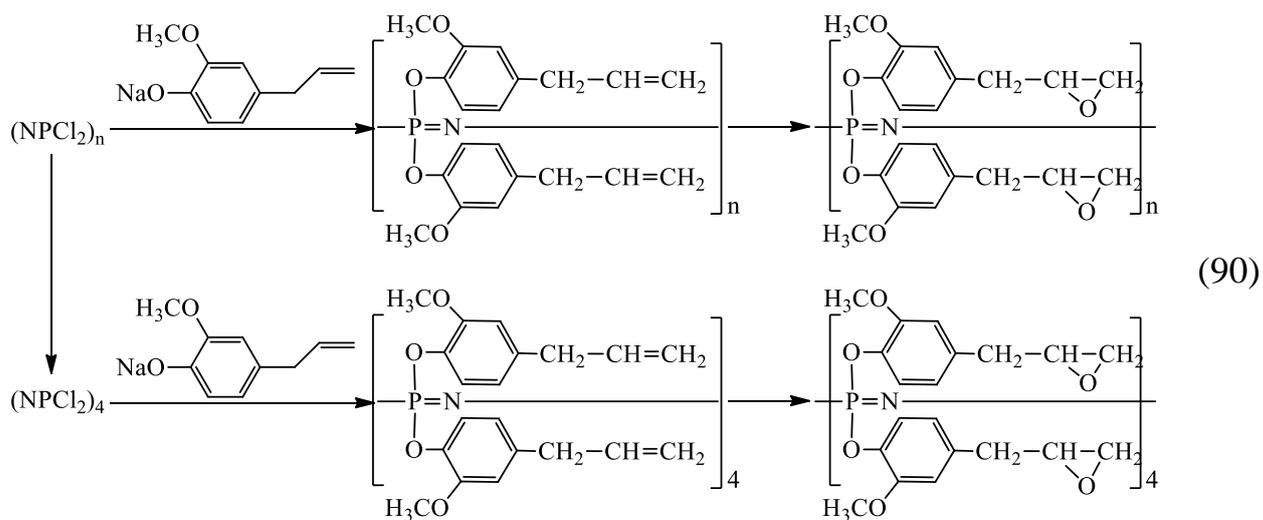
Также возможно получение эпоксифосфазенов сниженной функциональности, на основе производного ГХФ, в котором часть атомов хлора замещена на 2,2'-бифенол. Получение спиروزамещенного производного ГХФ и 2,2'-бифенола проводят межфазной реакцией в системе хлорбензол + вода в присутствии агента межфазного переноса тетрабутиламмоний бромида (87). Синтез эпоксидных олигомеров на основе полученного органофосфазена аналогичен процессу, протекающему с на основе индивидуального ГХФ (88, 89).



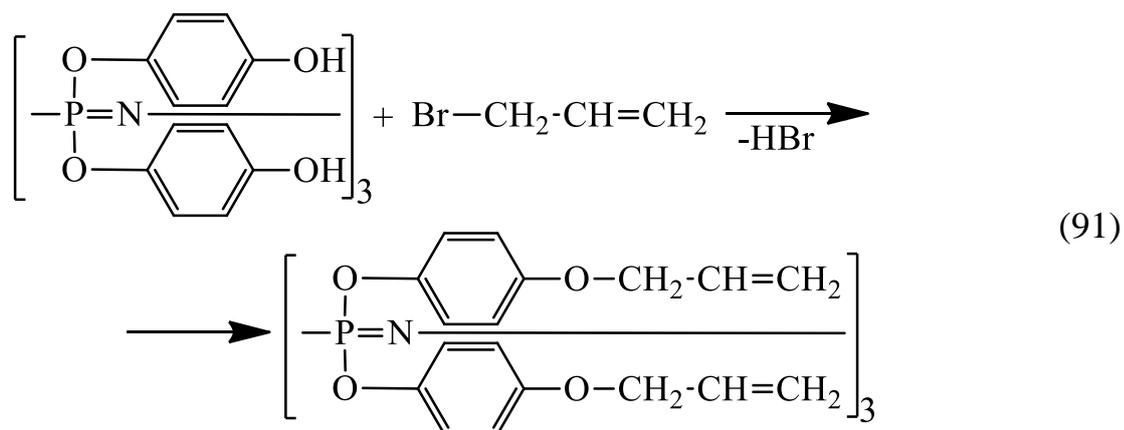


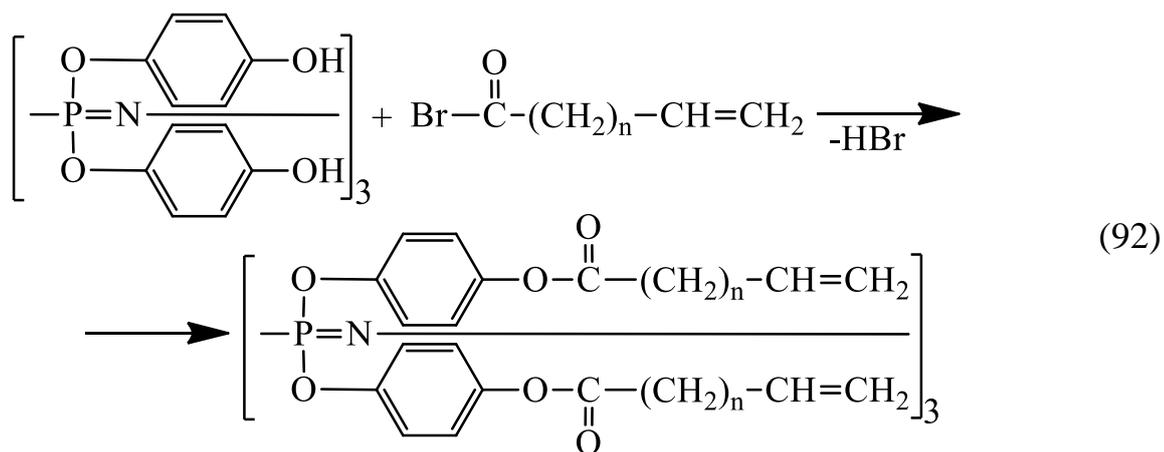
Помимо получения модифицированных эпоксидных смол на основе ГХФ, которым посвящено большинство работ, практический интерес представляют и эпоксифосфазены, полученные на основе высших гомологов, в частности октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ). ОХФ обладает одним из наиболее устойчивых циклов, который сохраняется даже при гидролизе [2]. Реакции, протекающие с использованием высших хлорциклофосфазенов и ОХФ (90), подобны реакциям с использованием ГХФ [84]. Отдельно стоит отметить, что подобные реакции возможны на основе смесей хлорциклофосфазенов

непосредственно после их получения реакцией частичного аммонолиза пентахлорида фосфора.

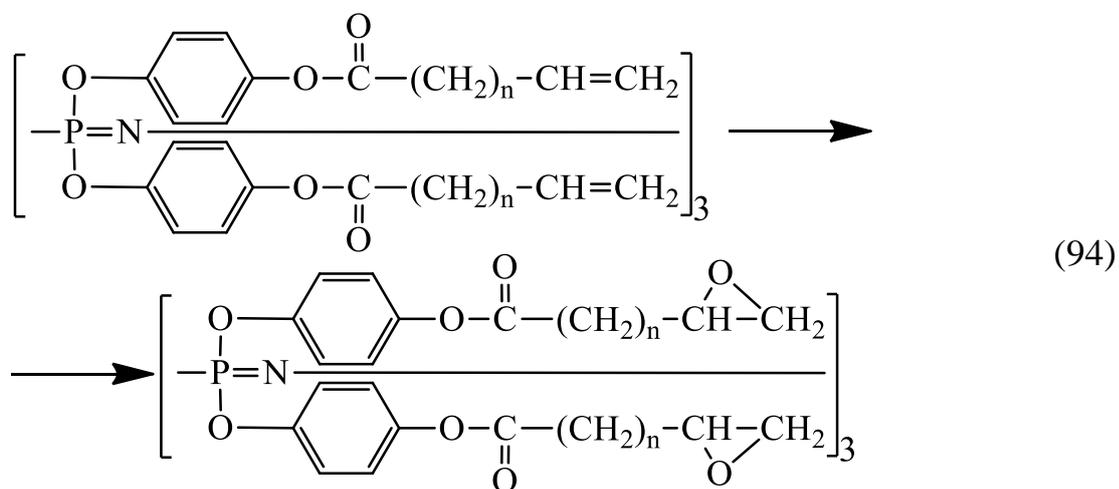
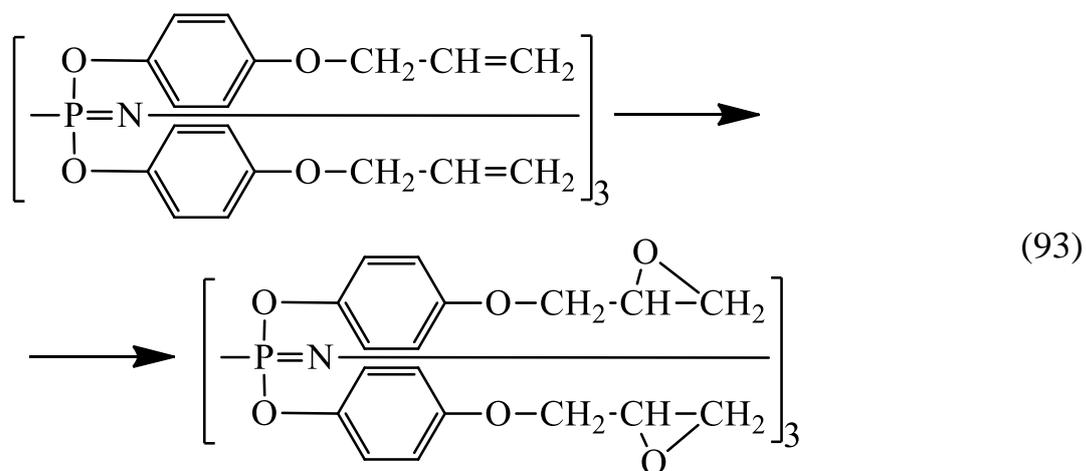


Эпокси́дирование ненасыщенных арилокси́фосфазенов с образованием эпокси́фосфазенов может быть проведено не только на основе эвгенольных производных. Так, производные гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена (54) полученные реакцией с аллилбромидом (91) или 3-бутеноил бромидом или его гомологами – 4-пропеноил бромидом и 10-унодеканоил бромидом (92) – могут быть использованы для получения эпокси́фосфазенов эпокси́дированы избытком м-хлорнадбензойной или надуксусной кислот (93, 94).





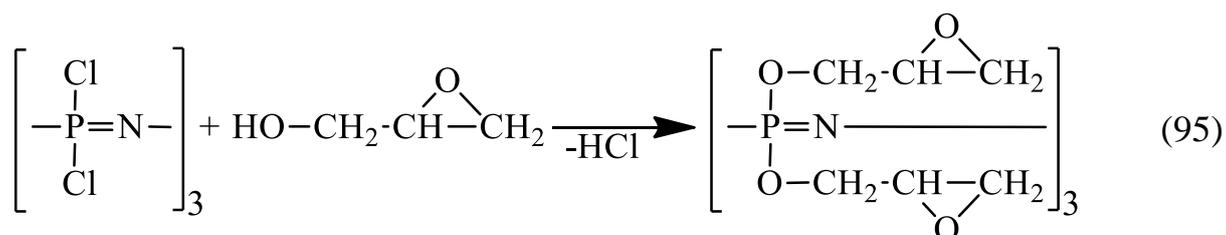
где: $n = 1, 2, 8$.



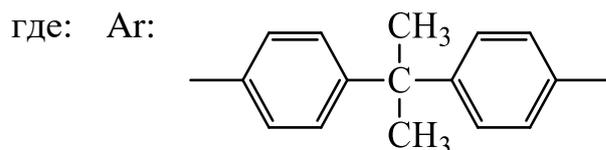
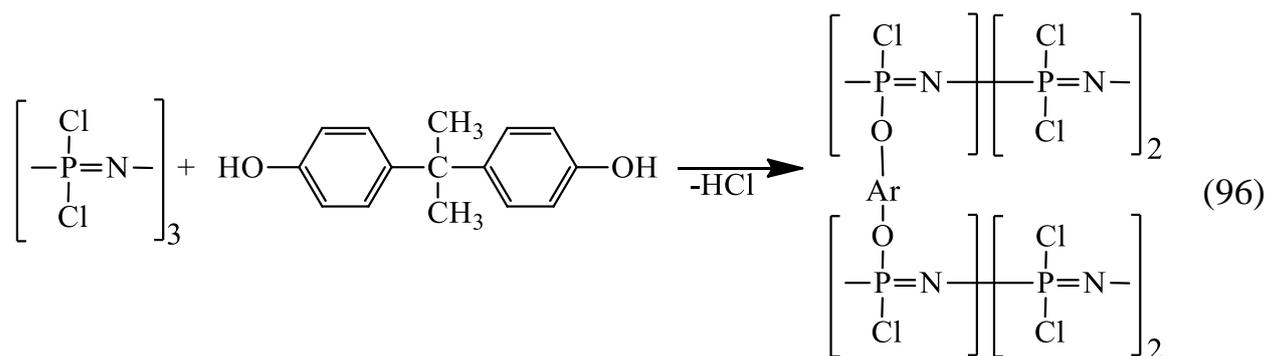
Эпоксидные олигомеры на основе циклофосфазенов [83], отвержденные композиции с их использованием имеют повышенные механические свойства, а также они являются хорошими модификаторами не только для эпоксидных смол, но и для других гетероцепных полимеров, например, нейлона-6.

4.6.2 Получение эпоксифосфазенов реакцией с эпихлоргидрином

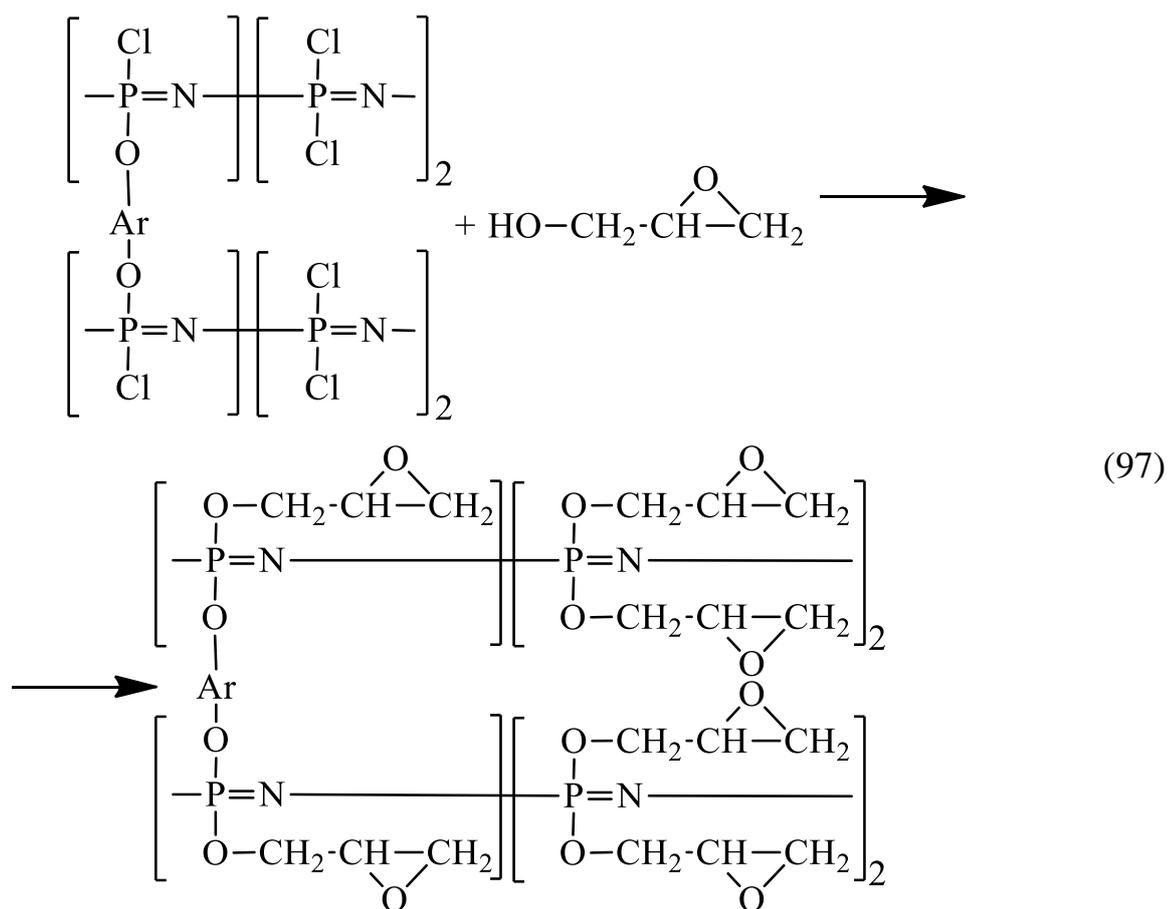
В основе метода получения эпоксифосфазенов лежит реакция функциональных органофосфазенов с эпихлоргидрином или его гомологами. В качестве функциональных фосфазенов обычно выступают арилоксифосфазены с функциональными гидроксильными группами в составе заместителей. Однако возможны и другие реакции. Так эпоксифосфазены могут быть получены реакцией глицидола с хлорциклофосфазеном [63, 85] (95)



Однако образующиеся алкоксифосфазены нестабильны и претерпевают фосфазен-фосфазановую перегруппировку [2] с образованием нерастворимого и нереакционноспособного фосфазана, дальнейшее применение которого невозможно. Однако попытки синтеза эпоксифосфазенов с помощью глицидола все же встречаются в литературе [86]. Аналогичной реакцией получают эпоксифосфазены на основе фосфазеновых димеров, сшитых через диановый мостик, при этом на первой стадии проводится частичная сшивка ГХФ с использованием ДФП (96).

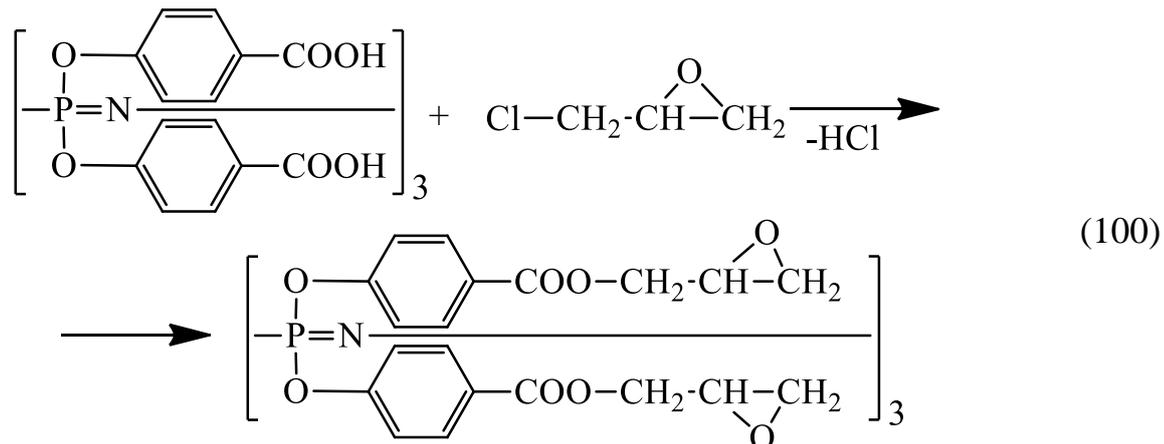
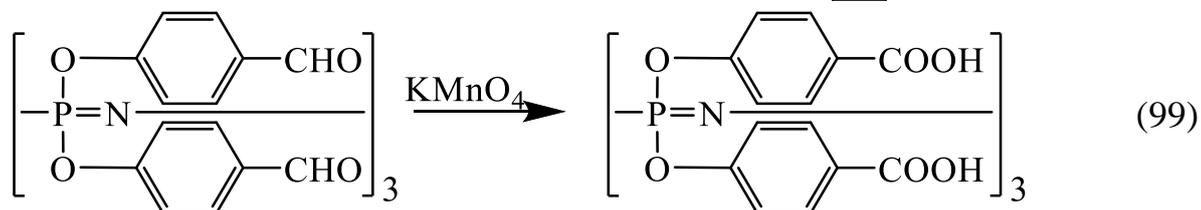
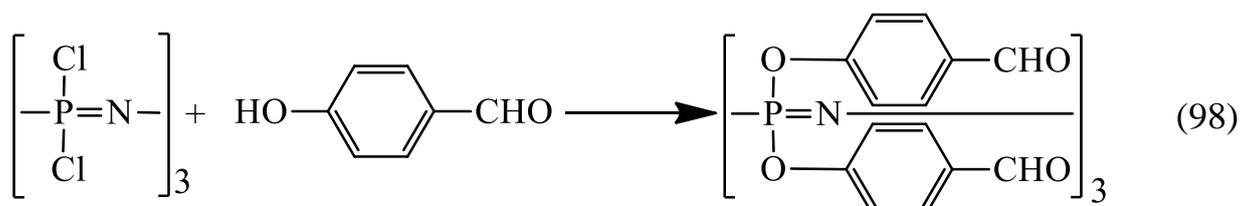


Полученный частично сшитый олигомер способен вступать в реакцию с глицидолом как и индивидуальный ГХФ (97).



Использование глицидола для получения эпоксифосфазенов даже на основе частично сшитых полимеров не рационально из-за высокой вероятности протекания реакций перегруппировки и образования фосфазенов сложной структуры, а также из-за возможности протекания дальнейшего гидролиза. В связи с этим наиболее распространенным реагентом для синтеза эпоксифосфазенов является эпихлоргидрин, взаимодействующий с различными органофосфазенами.

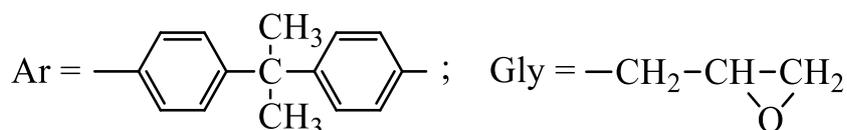
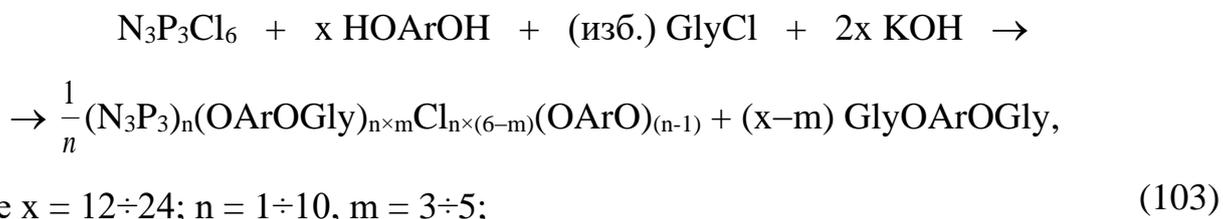
В качестве одного из таких исходных арилоксифосфазенов можно использовать гексакис(4-метанальфенокси)циклотрифосфазена [60], получаемого по реакции ГХФ с п-оксибензальдегидом в триэтиламинe (98), с последующим окислением полупродукта (99). Модифицированные эпоксидные олигомеры получают конденсацией гексакис(4-карбоксофенокси)циклотрифосфазена с эпихлоргидрином (100).



Введение полученных эпоксифазенов в состав эпоксидных олигомеров увеличивает огнестойкость и термическую стабильность композиций на основе указанных олигомеров.

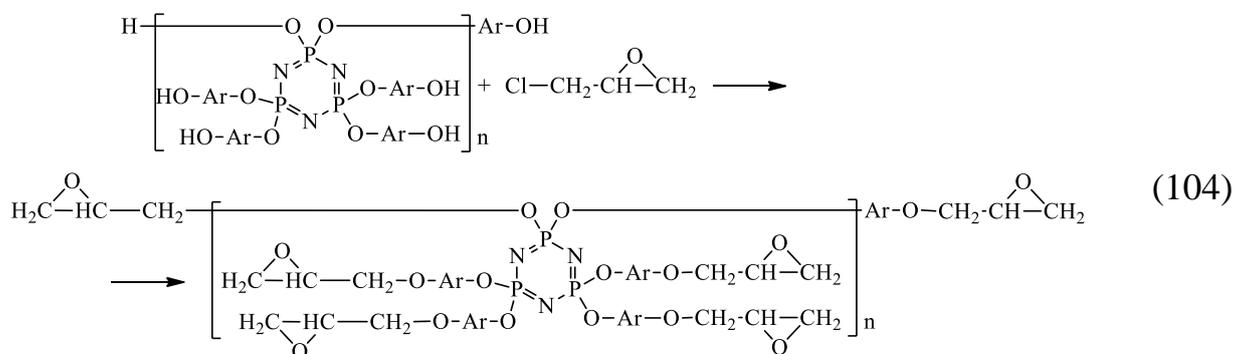
Модификация олигоэпоксидов возможна и с использованием арилоксифосфазенов с несколькими заместителями. Так, реакцией (101) с эпихлоргидрином гидроксилсодержащих арилоксифосфазенов, синтезированных в работе [47], получены модифицированные эпоксидные олигомеры. Данные эпоксифосфазены при отверждении образуют негорючие композиции и могут быть использованы в качестве эффективных добавок-антипиренов к промышленным эпоксидным смолам.

одновременной конденсацией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) (103) в присутствии твердого гидроксида калия в среде ЭХГ, который одновременно выполняет функции и реагента, и растворителя:



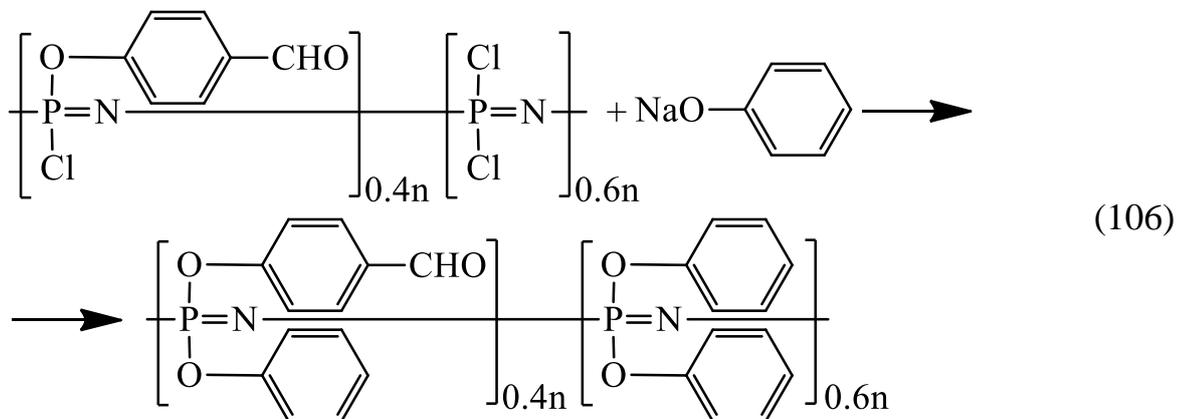
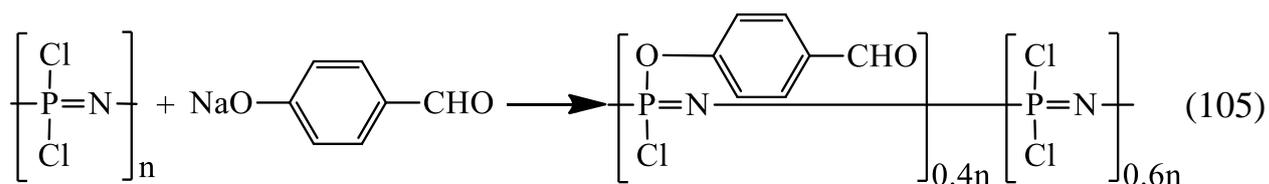
По сравнению с известными способами синтеза арилоксифосфазенов данный отличается высокой скоростью реакции. Максимальная степень замещения атомов хлора (~4,5 - 4,8) достигается за 1-2 ч и не зависит от соотношения ГХФ : ДФП [77].

Эпоксидные олигомеры могут быть синтезированы не только на основе индивидуальных циклических органофосфазенов, но и на основе цикломатричных полимеров и олигомеров [87]. Такие цикломатричные полимеры получают конденсацией ГХФ с моно- и дифенолятами ДФП (57). Их эпоксидирование происходит в среде ЭХГ с образованием полифункционального олигоэпоксида (104).

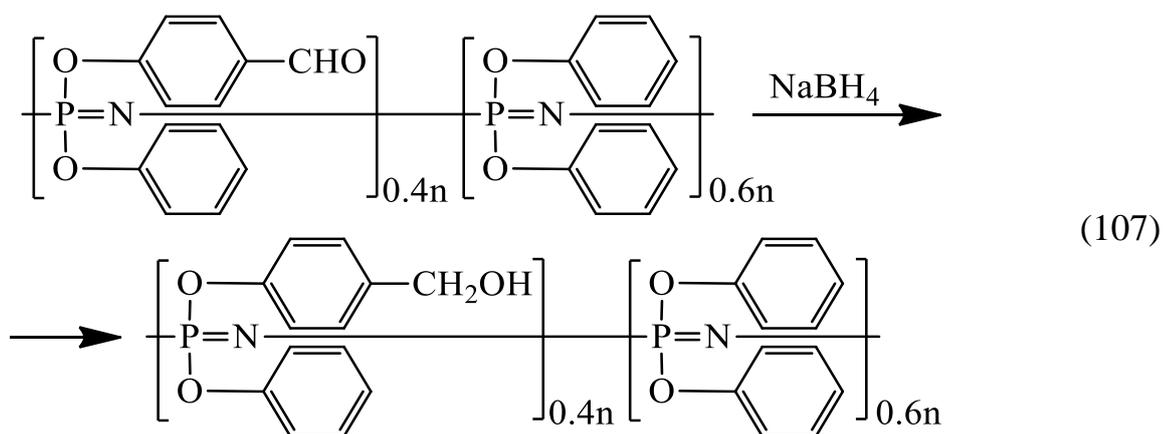


Использование линейных органофосфазенов для синтеза эпоксифосфазенов встречается редко, в первую очередь из-за трудоемкости получения полидихлорфосфазена (ПДХФ). Для синтеза эпоксифосфазенов ПДХФ получали термической полимеризацией трихлорфосфазнодихлорфосфанила (35). Функциональность линейных хлорфосфазенов значительна, при этом они характеризуются высокой реакционной способностью атомов. Для синтеза олигомеров использовали два вида заместителей, функциональные фенольные вступающие в последующем в реакцию с эпихлоргидрином и фенольные, призванные снизить функциональность полупродукта.

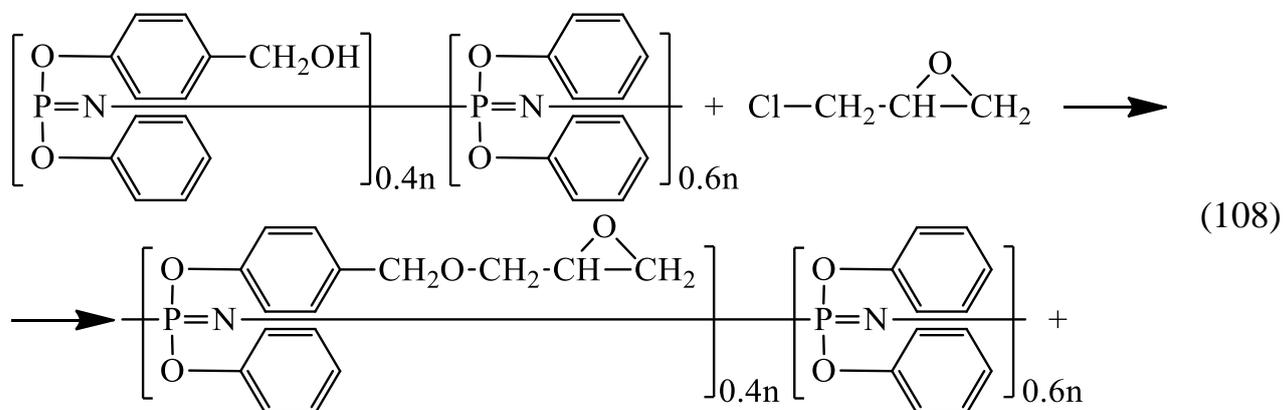
Первый этап синтеза модификатора – реакция ПДХФ с натриевой солью 4-формилфенола (105). На следующем этапе в состав олигомера вводится фенол, для замещения оставшихся атомов хлора (106).



Альдегидную группу в составе органофосфазена восстанавливают до спиртовой под воздействием боргидрида натрия в среде ТГФ (107).



Полученный гидроксилсодержащий гидроксиарилоксифосфазен способен вступать в реакцию с эпихлоргидрином с образованием линейных эпоксифосфазенов (108б).



4.7 Применение олиго и полифосфазенов

Фосфорорганические соединения имеют значительный потенциал для применения в области координационной и супрамолекулярной химии, материаловедения, гомогенном катализа, а также использовании их в качестве фармацевтических и вспомогательных средств для полимеров, таких как антиоксиданты и антипирены [6, 29, 30, 40, 68].

Связь фосфор-азот является чрезвычайно гибкой из-за отсутствия вращательного момента [18, 30, 88]. В то время как высокая реакционная способность позволяет включать в состав полифосфазенов различные боковые группы. Такие полимеры обладают широким диапазоном химических и физических свойств, отличной термостойкостью, холодостойкостью, огнестойкостью, устойчивостью к воздействию различных растворителей [2]. Полифосфазены возможно применять в качестве носителя катализатора в биомедицине за счет размеров и формы своих макромолекул, а также легко управляемым и достаточно высоким поверхностным натяжением [89].

Благодаря гидрофобности и биосовместимости фосфазены применяют в качестве инертных биоматериалов [40]. Арилоксифосфазены можно использовать как негорючие, звуко- и электроизоляционные материалы [6].

Возможность регулирования свойств органофосфазенов позволяет изготавливать на их основе полупроницаемые мембраны для разделения газов и диализа [90]. Так, арилоксизамещенные полифосфазены получили наибольшее внимание, как мембраны для сепарации газов [91]. Например, полидифеноксифосфазеновые мембраны являются перспективными для удаления двуокиси серы из азота при 30°C или для удаления метиленхлорида и хлороформа из воздуха. Мембраны, изготовленные из трифторэтоксизамещенного полимера, имеют высокую проницаемость для углекислого газа, водорода и кислорода, и могут быть полезными в различных областях медицины. Мембраны на основе алкиламинныхзамещенных могут быть использованы для концентрации спиртов [6].

Фторалкокси- и арилоксипроизводные фосфазенов являются хорошими кандидатами для использования их в качестве заменителей различных элементов сердечно-сосудистой системы (сердце, клапаны сердца, протезы кровеносных сосудов) или в качестве покрытий для кардиостимуляторов или других имплантированных устройств [40, 92].

Фосфазены с аминокислотными боковыми группами можно использовать в качестве биоразлагаемых материалов (шовный материал или скобы в хирургии) [6].

Фосфазены используют в качестве адгезивов для стекла, керамики и металлов, а также в виде добавок к смазочным маслам, пластификаторам, полимерам и сополимерам различных типов и как модифицирующие агенты для смол [38].

В отличие от других модифицирующих добавок фосфорсодержащие соединения отличаются низкой токсичностью и высокой устойчивостью к коррозии. Среди фосфорсодержащих антипиренов фосфазены являются универсальным функциональным материалом. Соединения на основе фосфазенов обладают высокой термоокислительной способностью и отличной огнестойкостью [69].

Циклофосфазены, в частности гексафеноксидиклотрифосфазен, используются в качестве модификаторов полиуретановых пен, для придания последним огнестойкости и улучшения огнезащитной способности [82, 93].

Одними из самых важных свойств арилоксифосфазенов является высокая термостойкость и малая горючесть, позволяющая применять их в составе огнестойких и термостойких материалов, в качестве полимерной матрицы или модифицирующих добавок. Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы имеют лучшие термические свойства и меньшую горючесть [94]. В настоящее время уже существуют промышленные фосфазенсодержащие антипирены, например, гексафеноксидиклотрифосфазен (производства компании Otsuka Chemical, торговое название SPB-100 [95]).

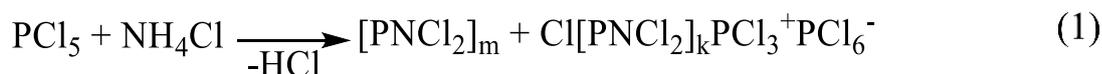
Полифосфазены могут применяться как твердые ионные проводники: в качестве электролита для литиевых батарей или протон-проводящих мембран для топливных элементов [96].

Циклолинейные и цикломатричные фосфазены благодаря устойчивости к ультрафиолетовому излучению применяют в качестве пленок и покрытий для солнечных батарей, самолетов или космических кораблей [6].

5 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1 Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии металлического цинка

Большинство современных методов синтеза хлорциклофосфазенов берут свое начало в работах Шенка и Рёмера, предложивших получать их реакцией аммонолиза пентахлорида фосфора в среде органических растворителей [8] (1), процесс протекает с образованием смеси циклических и линейных хлорфосфазенов с различным числом звеньев.



Не смотря на большое число исследований этой реакции [9, 12, 14, 15, 17, 18, 97-100] оптимальных методов синтеза, особенно в части направленных на преимущественное образование определенных гомологов, в настоящее время не существует.

Образование именно смесей хлорциклофосфазенов с циклами различного размера в ходе реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора создает дополнительные трудности в связи со сложностью процесса их разделения, требующего многократной дробной перекристаллизации, фракционирования или вакуумной сублимации.

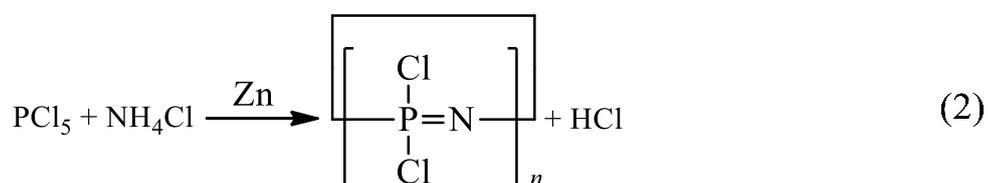
В 1962 г. была предложена [101] принципиальная технологическая схема производства олигомерных ХЦФ по реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора, в частности, гексахлорциклотрифосфазена, впоследствии доработанная для получения смеси ХЦФ с преимущественным содержанием линейных гомологов. Последние использовали в производстве соответствующих алкоксифосфазенов, применяемых для обработки тканей с целью повышения их огнестойкости, в качестве комплексообразователей и экстрагентов редкоземельных металлов.

В последнее время появился ряд работ, направленных на использование смесей хлорциклофосфазенов без их разделения на индивидуальные фосфазеновые гомологи [53, 78]. Но остается актуальной проблема синтеза

хлорциклофосфозенов с заданным размером цикла. Из многочисленных публикаций и патентов по синтезу ХЦФ наиболее перспективным следует признать метод основанный на использовании в качестве катализатора реакции аммонолиза PCl_5 хлористого цинка [17], в присутствии 3 мол. % которого реакция в кипящем хлорбензоле завершается за 1-2 часа и приводит к образованию с количественным выходом смеси циклических ХЦФ с 3 - 8 звеньями вида $[\text{PNCI}_2]_n$. Однако указанный метод имеет ряд недостатков. В качестве первого стоит выделить высокую гигроскопичность ZnCl_2 , требующего тщательной очистки и особых условий хранения. Наличие трудно контролируемых количеств воды в катализаторе при реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора, влияет на выход и состав смеси образующихся фосфазеновых гомологов. В качестве второго недостатка стоит отметить образование смеси хлорфосфазеновых гомологов, содержащих циклы с размером от 3 и более звеньев.

Физические свойства хлорциклофосфазенов в значительной мере определяются их структурой и если циклы размером 3, 4, 6, 8 звеньев представляют собой, кристаллические вещества с температурой плавления выше 60°C , то циклы с размером 5 и 7 звеньев имеют температуры плавления, в диапазоне $5-40^\circ\text{C}$, что существенно затрудняет их выделение и разделение. Поэтому представляется перспективной замена ZnCl_2 металлическим цинком, способным при взаимодействии с образующимся в ходе реакции аммонолиза хлорида фосфора хлороводородом образовывать соль «in situ».

Синтез хлорциклофосфазенов осуществляли в среде инертного хлорированного растворителя – хлорбензола, обладающего достаточно высокой температурой кипения ($T_{\text{кип}} = 131^\circ\text{C}$) и инертного по отношению ко всем компонентам системы.



Образование хлорида цинка, в ходе реакции требует времени, поэтому начальная стадия реакции аммонолиза хлорида фосфора в присутствии Zn протекает медленнее, чем аналогичная реакция в присутствии $ZnCl_2$ в тех же условиях. Как видно из рис. 1 при использовании 2,5 мол.% хлорида цинка реакция завершается за 2-2,5 часа, в то время, как при использовании металлического цинка такая продолжительность процесса, достигается при использовании лишь 10 мол.% Zn.

Анализ реакционной смеси с помощью ЯМР ^{31}P – спектроскопии (рис. 2) показал, что за первые 30 мин происходит полное исчерпание исходного пятихлористого фосфора (исчезает синглет PCl_5 в области $\delta_p = -81$ м.д.) и наблюдается формирование промежуточного монофосфазена $Cl_3P=NH$ (синглет в области $\delta_p = 4-5$ м.д.). Это промежуточное соединение является высокоактивным и поэтому до сих пор в чистом виде не выделено: наличие сигнала в указанной области на ЯМР ^{31}P -спектре, видимо, обусловлено стабилизацией монофосфазена хлоридом цинка с образованием комплекса вида $(Cl_3P=NH)_x \cdot ZnCl_2$.

Через 1 час после начала реакции спектр реакционной смеси представляет собой сложную систему, включающую как сигналы монофосфазена, так и образующихся из него короткоцепочечных линейных олигомеров ($\delta_p = -15 \div +15$ м.д.). Полностью реакция завершается за 3 часа.

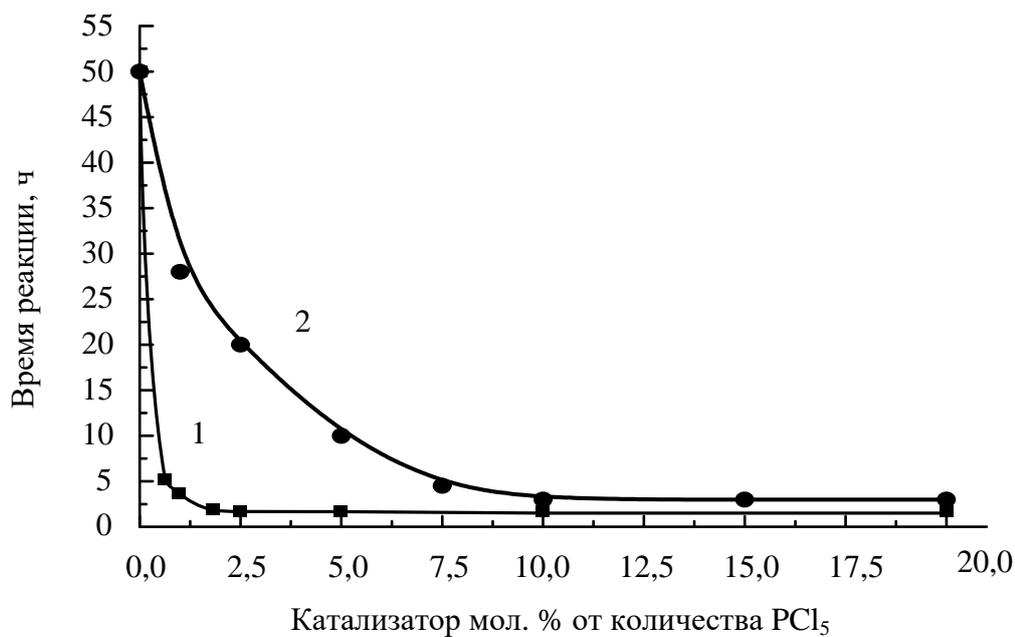


Рисунок 1. Зависимость продолжительности реакции от количества ZnCl₂ (1) и Zn (2). Кривая 1 из работы [17].

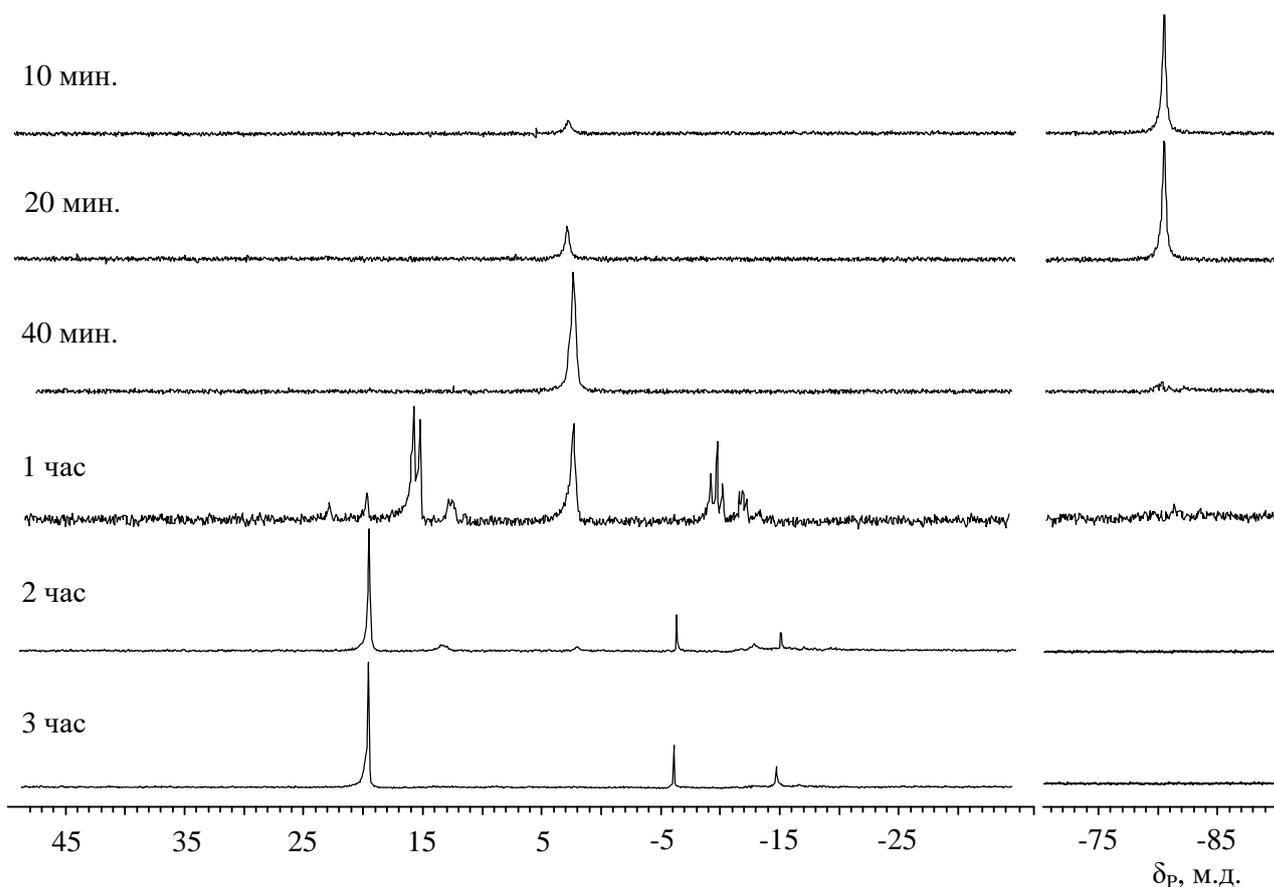


Рисунок 2. Изменение во времени ЯМР ³¹P-спектров реакционной смеси, образующейся в присутствии 10 мол.% металлического Zn.

Относительное содержание в реакционной смеси индивидуальных гомологов зависит от количества цинка (рис. 3 и 4). В присутствии 1 мол.% Zn продукты реакции содержат набор циклов $[\text{PNCl}_2]_n$ со значениями $n=3-8$ в разных соотношениях. Однако, при 10 %-ном мольном количестве цинка реакционная смесь состоит только из трех циклических соединений: тримера ($n=3$), тетрамера ($n=4$) и гексамера ($n=6$).

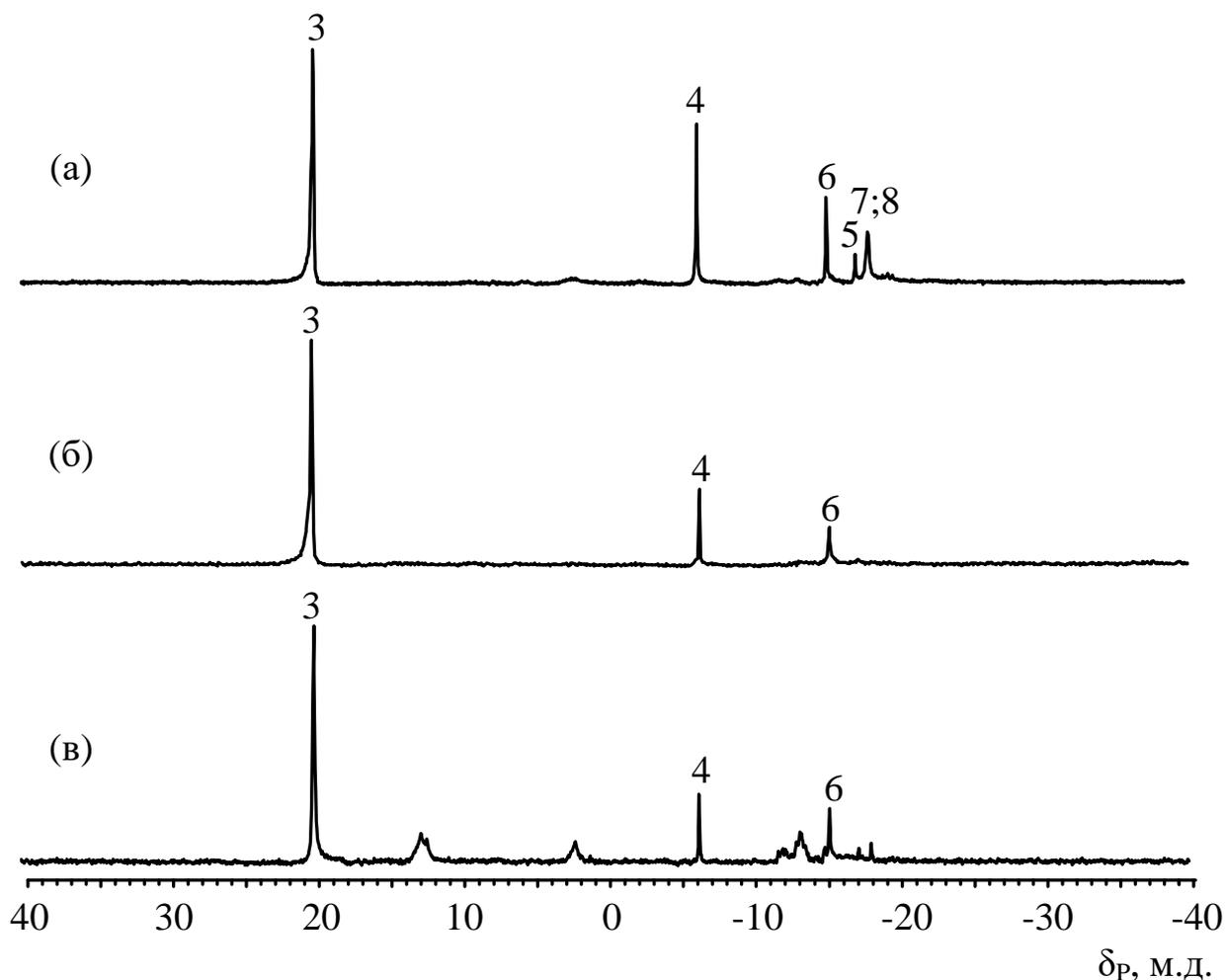


Рисунок 3. ЯМР ^{31}P -спектры продуктов реакции частичного аммонолиза PCl_5 , полученных в присутствии 1 (а), 10 (б) и 20 мол. % цинка (в). Здесь и на рис. 4 и 5 продолжительность реакции 3 ч; цифры у пиков – значения n в формуле цикла $[\text{PNCl}_2]_n$.

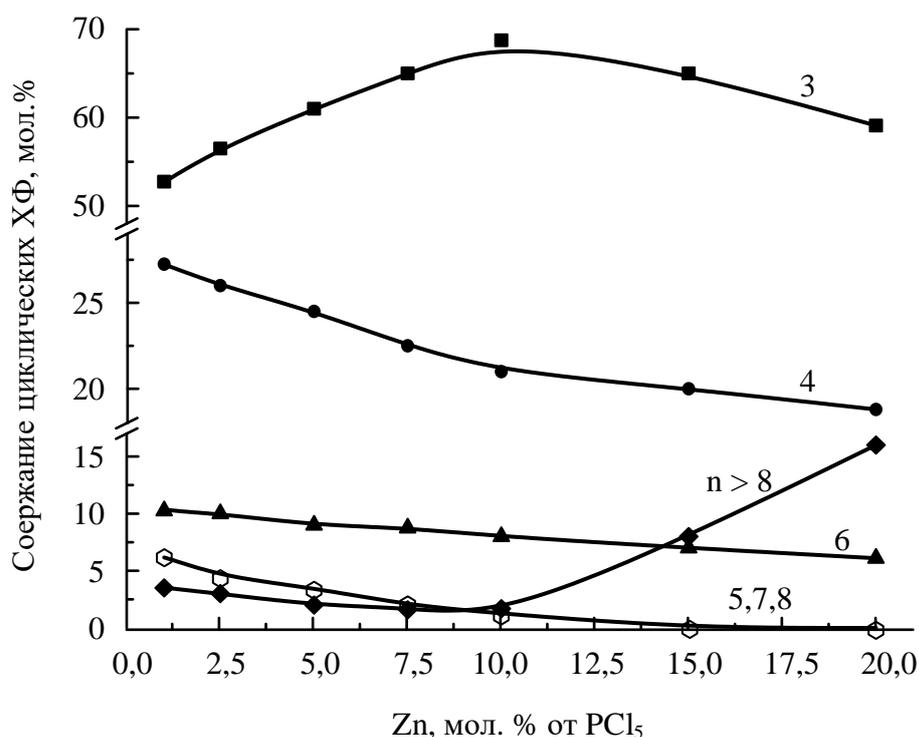


Рисунок 4. Зависимость состава смеси хлорциклофосфазенов от количества цинка. Продолжительность реакции 3 часа, мольное соотношение $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{PCl}_5 = 1.2 : 1.0$.

Примечательно, что при использовании 20 мол.% катализатора образуется смесь ХЦФ, которая, судя по ЯМР ^{31}P - спектрам, имеет более сложный состав. Так наряду с наличием набора циклов с $n=3-8$, в этой смеси присутствуют, предположительно, линейные гомологи, характеризующиеся незначительными по интенсивности сигналами $\delta_p = 3 \div 4$ и $-12 \div -14$ м.д. Как видно из рис. 4 относительная доля этих соединений при количестве цинка 20 мол. % в реакционной смеси может достигать 15 мол.%, причем этот рост происходит за счет уменьшения доли циклов с 3, 4 и 6 атомами фосфора.

Хотя реакция частичного аммонолиза PCl_5 на первом этапе является гетерогенной вследствие нерастворимости хлористого аммония, его количество по отношению к PCl_5 существенно влияет на состав образующихся ХЦФ (рис. 5).

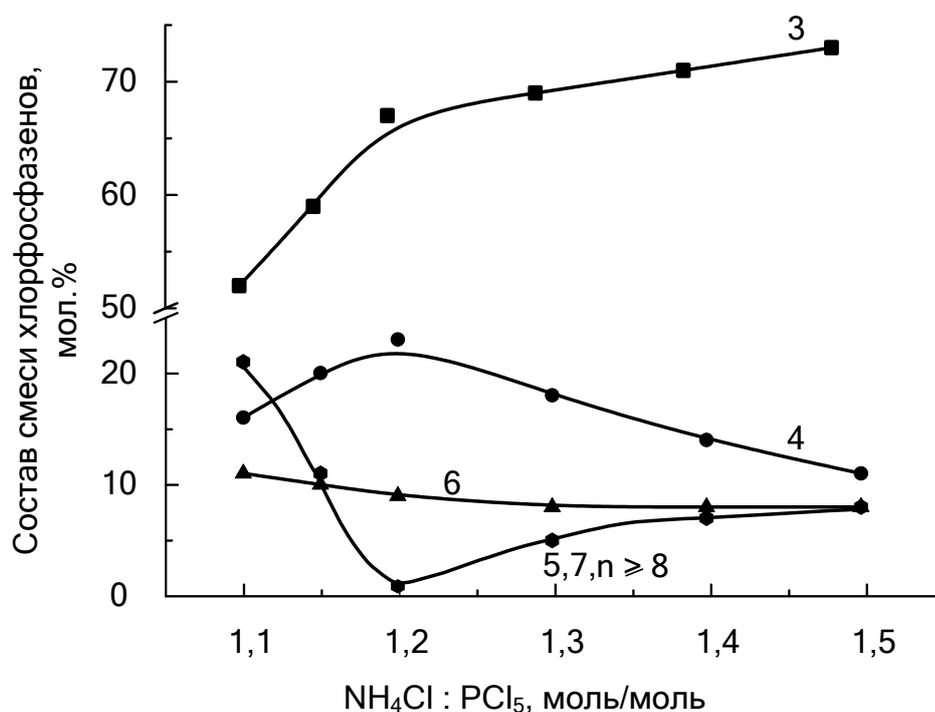


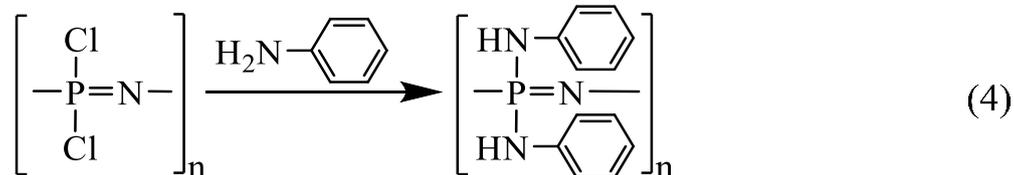
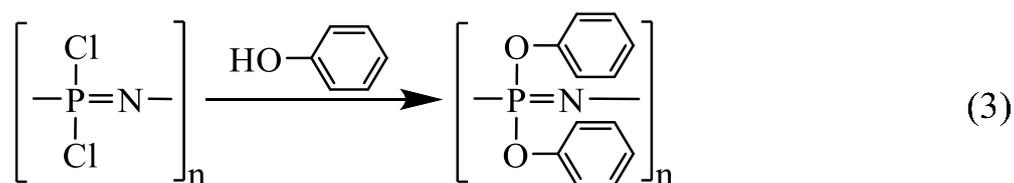
Рисунок 5. Изменение содержания циклических ХЦФ в продуктах реакции в зависимости от мольного соотношения $\text{PCl}_5 : \text{NH}_4\text{Cl}$. Количество цинка 10 мол. % от PCl_5 .

Оптимальным следует признать мольное соотношение $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{PCl}_5 = 1.2 : 1.0$ при котором, во-первых, основными продуктами являются три-, тетра- и гексахлорциклофосфазены, а во-вторых, достигается максимальный выход октахлорциклотетрафосфазена (тетрамера) при незначительном изменении выхода тримера и гексамера.

Таким образом, частичный аммонолиза пентахлорида фосфора катализируемый порошкообразным цинком взятым в количестве 10 мол. % от количества исходного PCl_5 позволяет получать смесь хлорциклофосфазенов, состоящую только из трех гомологов $[\text{PNCl}_2]_n$ с размером цикла $n = 3, 4$ и 6 , представляющих собой смесь кристаллических веществ с температурой плавления выше 90°C . Это существенно упрощает последующий процесс использования этой смеси для дальнейших химических реакций, а также значительно облегчает их разделение селективной вакуумной возгонкой и, что особенно важно, делает более доступным гексамер — додекахлорциклогексафосфазен.

Оцененное из ЯМР ^{31}P -спектров относительное содержание гомологов хлорциклофосфазенов при 10%-ном мольном количестве цинка составляет до 70% тримера, 20-22% тетрамера и около 8% гексамера. Полное отсутствие в продуктах реакции циклического пентамера наводит на мысль об образовании гексамера не только за счет очевидной циклизации соответствующего линейного соединения, но и о возможной дупликации тримерных циклов по механизму предложенному в работе [17]. Такой процесс может носить обратимый характер: высшие циклофосфазены имеют склонность к перегруппировкам в ходе реакции нуклеофильного замещения. Так перегруппировка хлорциклофосфазенов $[\text{PNC}_2]_n$ с размером циклов $n \geq 5$ в ходе реакций нуклеофильного замещения известна давно [102] и может значительно влиять на состав образующихся органофосфазенов. Аминолиз и фенолиз хлорциклофосфазенов – основные реакции нуклеофильного замещения, используемые в синтезе органофосфазенов. Если синтезированные хлорциклофосфазены не будут перегруппировываться в ходе модельных реакций, то, скорее всего, они не проявят склонность к перегруппировке и в ходе взаимодействия с широким спектром аминов и фенолов.

Модельные реакции аминолиза и фенолиза осуществляли с использованием фенола (3) и анилина (4).



где: $n = 3, 4, 6$.

О возможном протекании перегруппировки судили по данным ЯМР ^{31}P спектроскопии. Так относительное содержание образующихся фениламино- и феноксифосфазенов (рис. 6 б,в) соответствует составу хлорциклофосфазенов в

исходной смеси (рис. 6 а) и это позволяет сделать вывод, что в ходе реакции не происходит перегруппировки гексамера.

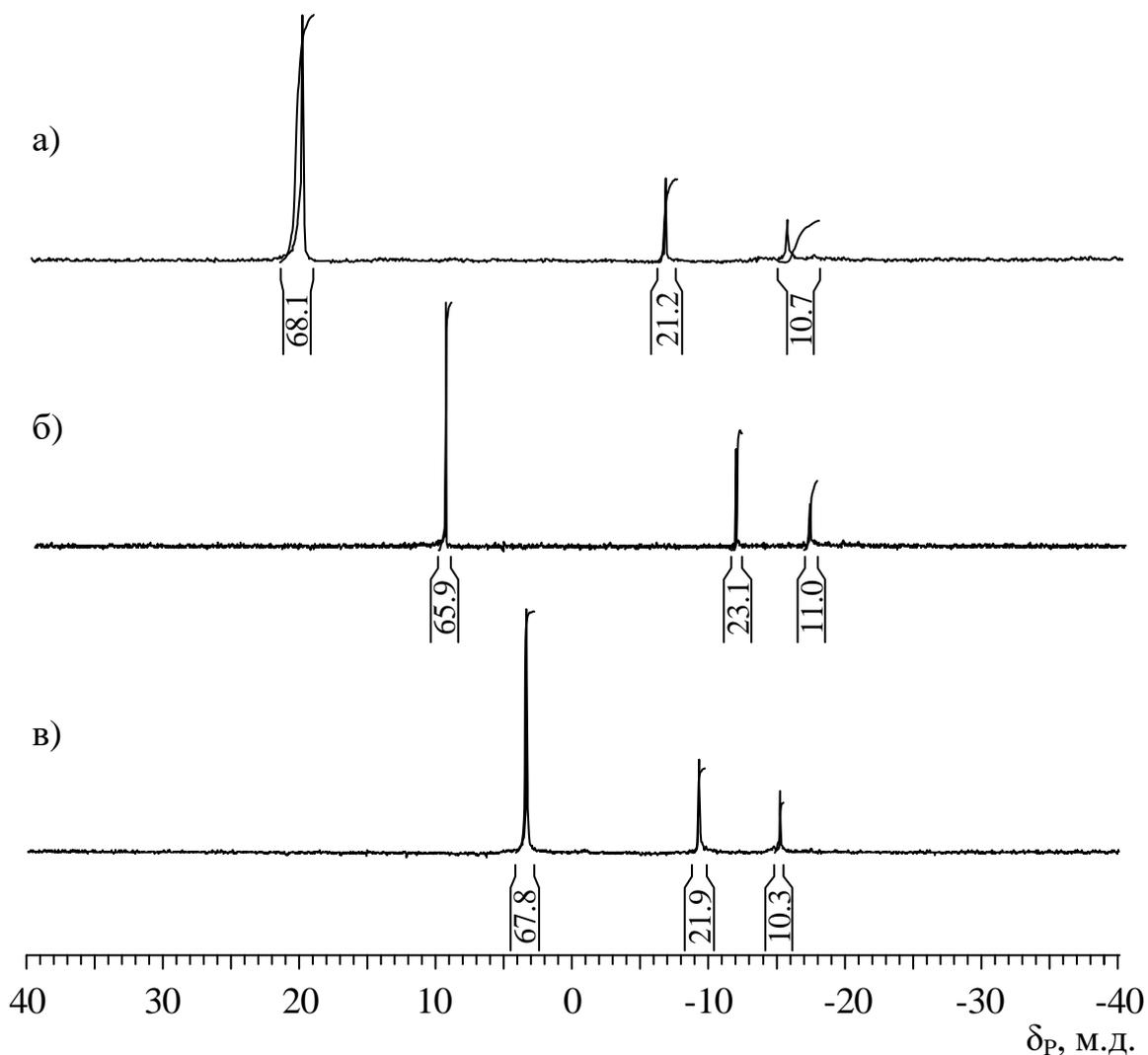


Рисунок 6. ЯМР ^{31}P -спектры: а - исходной смеси хлорциклофосфазенов; б - продуктов реакции с фенолом; в - продуктов реакции с анилином

Образование при частичном аммонолизе PCl_5 хлористым аммонием только трех циклических (причем кристаллических) соединений – неизвестный ранее факт, причины которого пока не ясны. Тем не менее смесь этих трех хлорциклофосфазенов представляет несомненный практический интерес, а сохранение состава циклических гомологов в ходе реакций аминолиза и фенолиза позволяет получать широкий спектр органофосфазенов на основе указанной смеси.

5.2 Одностадийный, одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров

Использование органофосфазенов в качестве модификаторов может быть затруднительным из-за проблем совместимости модификатора и полимерной матрицы [51, 64]. Для повышения совместимости с матрицей органического полимера фосфазены могут быть функционализированы с введением соответствующих реакционноспособных групп. Одним из направлений использования таких функциональных полимеров является синтез химических модификаторов [75, 103] или функциональных компонентов [47, 77, 104] для эпоксидных смол.

Технологичным и наиболее оптимальным является одностадийный синтез смесей эпоксидных олигомеров и эпоксифосфазенов, разработанный ранее на кафедре пластических масс РХТУ им. Д.И.Менделеева [77]. В этой работе использовали значительные мольные избытки дифенилолпропана (ДФП) по отношению к ГХФ, что, однако, не приводило к образованию полностью замещенных производных с содержанием в продукте хлора менее 1%. Дополнительно, проблемой является статистический характер реакции, в которой степень замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов и состав образующейся смеси определяется двумя параллельно-протекающими процессами образования эпоксиарилоксифосфазенов и низкомолекулярных диановых эпоксидов. Несмотря на указанные недостатки, одностадийный метод обладает значительными преимуществами по сравнению с известными методами синтеза эпоксифосфазенов. К ним можно отнести высокую скорость реакции, завершающейся за 1-2 часа, технологичность, простоту процесса и возможность варьировать исходные мольные соотношения ГХФ : ДФП.

Поэтому целью данного этапа настоящей работы был синтез модифицированных эпоксифосфазенами эпоксидных олигомеров с максимальным содержанием фосфора и наименьшим количеством остаточного хлора.

Важным моментом в реакции ГХФ иДФП является мольное соотношение исходных веществ, определяемое высокой функциональностью ГХФ и отвечающее за возможность гелеобразования.



$$\begin{array}{cc} B_6 & A_2 \\ (b = 6) & (a = 2) \end{array}$$

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. Как известно 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, что в случае объемной молекулы ДФП должно проявляться в значительной степени. 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 $x = 10$.

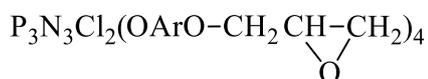
Исследование зависимости состава модифицированных эпокси фосфазенами эпоксидных олигомеров от соотношения исходных компонентов осуществляли при мольном соотношении ГХФ : ДФП от 1 : 16 до 1 : 6. Ниже представлена общая схема одновременно протекающих реакций образования диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) и эпокси фосфазенов (ЭФ). К раствору ГХФ и ДФП в избытке эпихлоргидрина добавляли твердый КОН и нагревали 1.5 часа при 60 °С. После фильтрования раствора и отгонки избытка

ЭХГ под вакуумом получали слабоокрашенные вязкие олигомеры. Вход и состав образующейся смеси эпоксидных олигомеров и эпоксифосфазенов приведены в таблице 1.

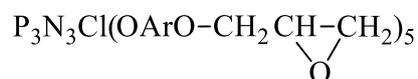
Таблица 1. Выход и состав фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ЭО + ЭФ)

Исходное мольное соотношение ГХФ: ДФП	Выход олигомеров, %	Найдено, %		
		P	Cl	эпоксидных групп
1:6	65	2,41	2,25	14,1
1:8	83	3,08	2,7	17,1
1:10	85	2,26	1,87	18,9
1:12	86	1,79	1,49	20,0
1:16	88	1,50	1,25	21,4

Независимо от соотношения исходных компонентов основными продуктами фосфазеновой фракции являются тетра- (I) и пентазамещенные (II) производные ГХФ.



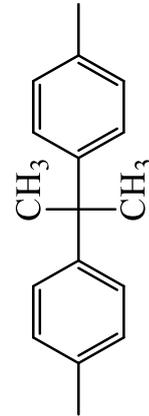
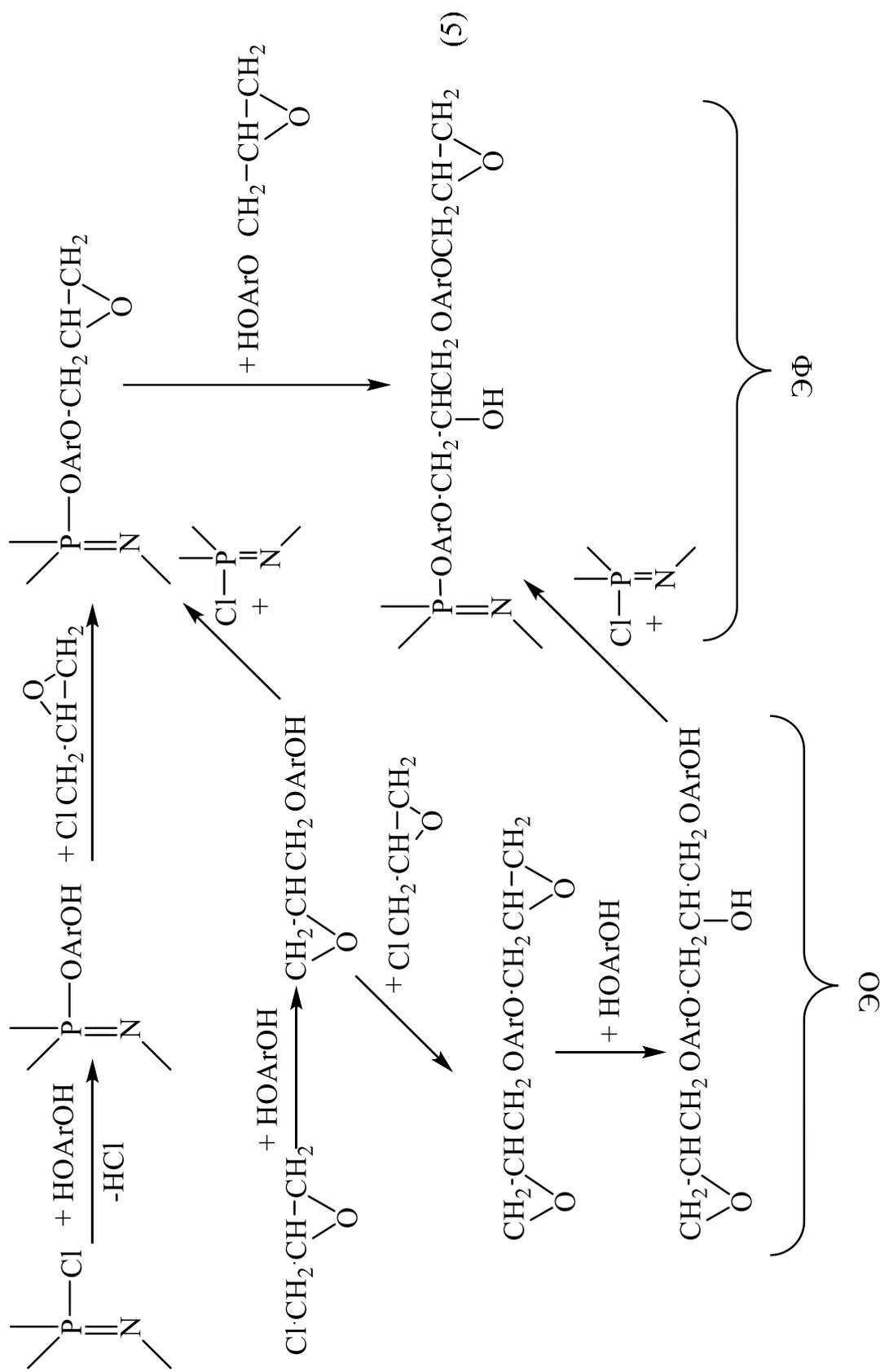
I



II

Образование преимущественно этих соединений подтверждают ^{31}P ЯМР спектры (рис. 7), содержащие системы сигналов, состоящие из дуплета $\delta_P = 20 - 22$ м.д. и триплета в области $5 - 8$ м.д. для тетразамещенного эпоксифосфазена I, а также триплета в $\delta_P 22 - 26$ м.д. и дуплета в области $10 - 8$ м.д. для пентазамещенного эпоксифосфазена (II).

Увеличение исходного мольного отношения ГХФ : ДФП от 1:6 до 1:16 приводит лишь к незначительному увеличению средней степени замещения атомов хлора в соединении общей формулой $P_3N_3Cl_{(6-n)}(OArOGly)_n$ в пределах $n = 4,3 - 4,7$, что соответствует примерному равному соотношению соединений I и II в составе ЭФ.



Завершение реакции контролировали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии, по наличию характерных пиков глицидилового фрагмента эпоксидных олигомеров и отсутствию пиков в области $\delta_{\text{H}} = 3.5\text{-}3.8$ м.д., характерных для продуктов побочных реакций с участием оксиранового цикла (рис. 8).

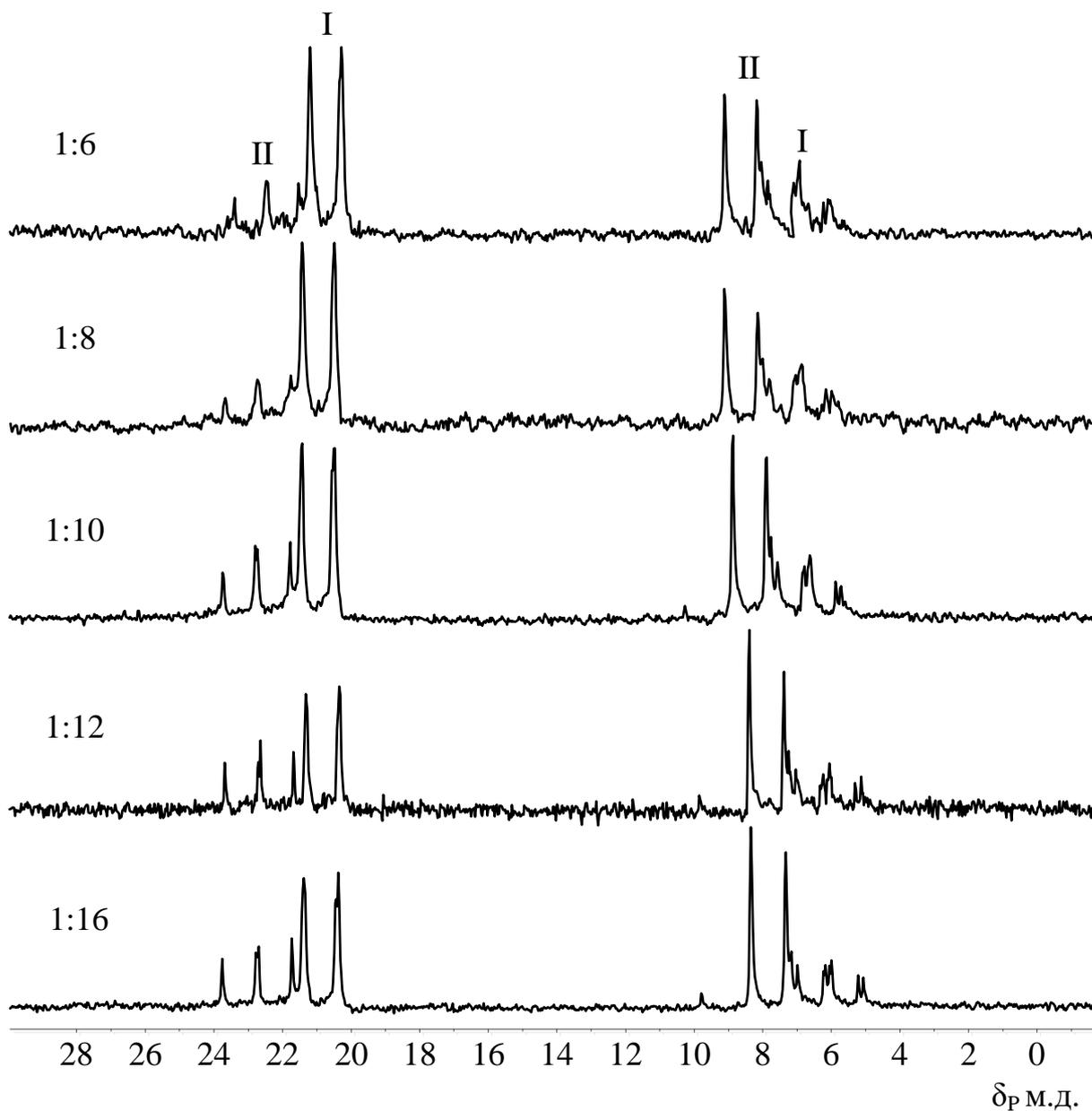


Рисунок 7. ^{31}P ЯМР спектры эпоксидных олигомеров, полученных при указанных в на рисунке мольных соотношения ГХФ : ДФП.

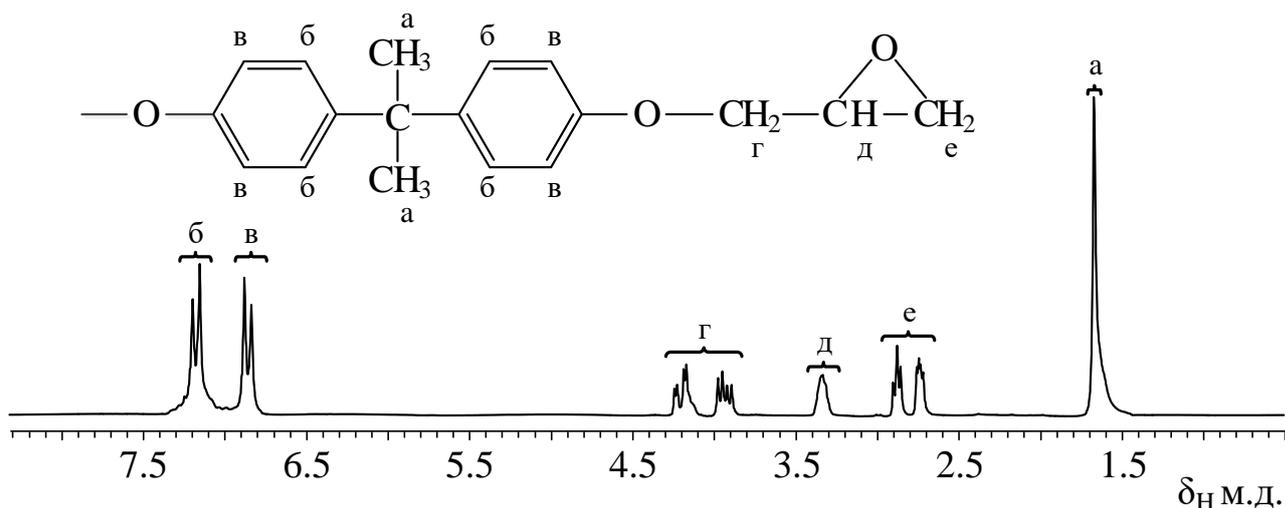


Рисунок 8. ^1H ЯМР спектр эпоксидных олигомеров, полученных при мольном соотношении ГХФ:ДФП = 1:10

Анализ полученной смеси эпоксидных олигомеров проводили методом MALDI-TOF масс-спектрометрии, которым может быть охарактеризована только эпоксифосфазеновая фракция (рис. 9; табл. 2). К сожалению низкомолекулярная фракция органического эпоксида методом MALDI-TOF масс-спектрометрии не фиксируется; дериватизация модельной смолы типа ЭД-20 органическими аминами также не позволила определить её состав.

Основные компоненты смеси ЭФ – тетра- (I) и пентазамещенные (II) производные ГХФ – представлены характерными пиками на MALDI-TOF масс-спектре с m/z 1338 и 1588 соответственно. У этих пиков присутствуют сателлиты, с массами, больше на 23 и 39 единиц которые соответствуют ионизированной форме эпоксифосфазенов с ионами Na^+ и K^+ . Кроме двух основных продуктов в смеси присутствует соединение III с массой 1872, соответствующей продукту реакции одной из эпоксидных групп пентазамещенного эпоксифосфазена II с гидроксильной группой молекулы моноэпоксида ДФП.

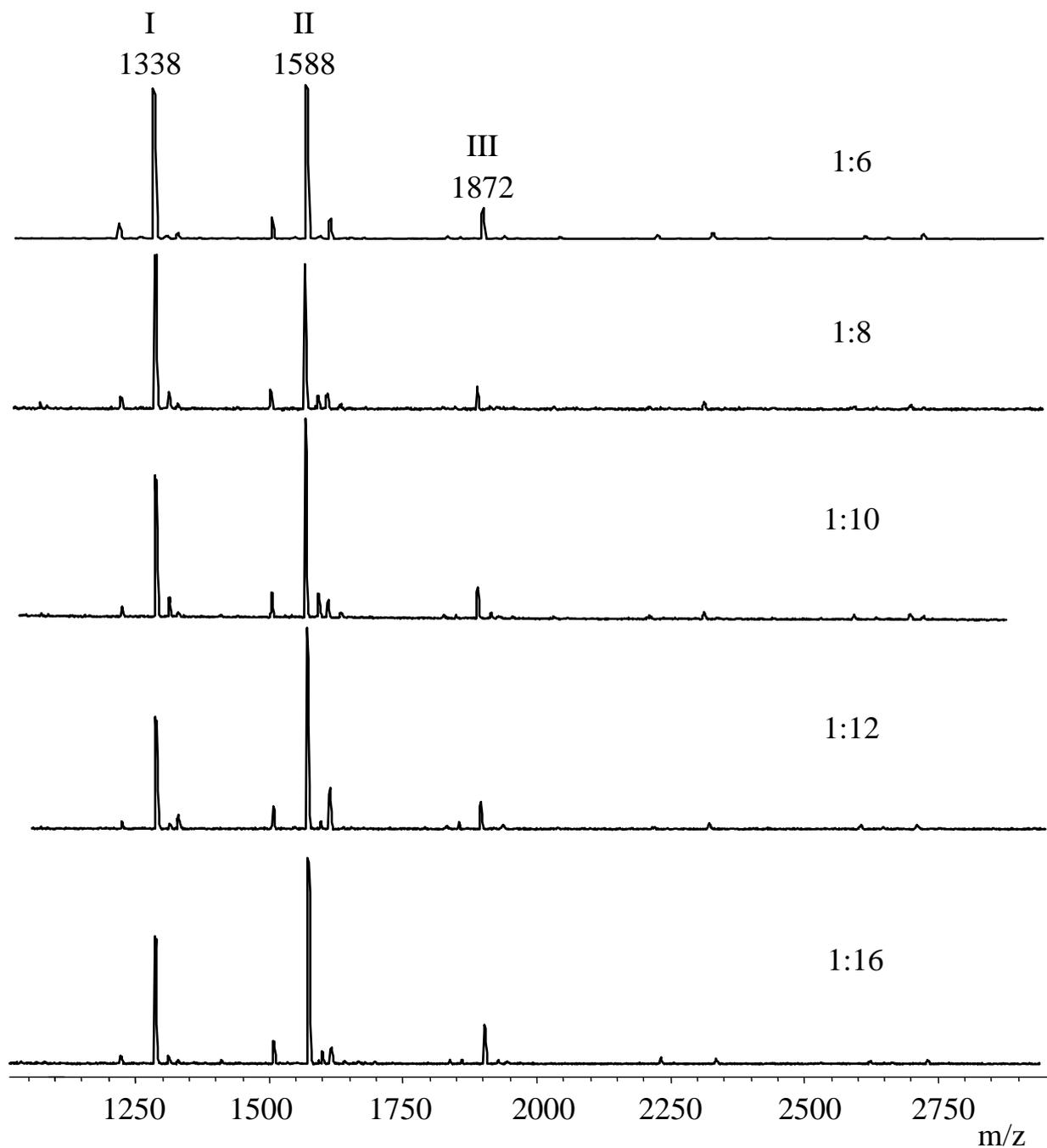
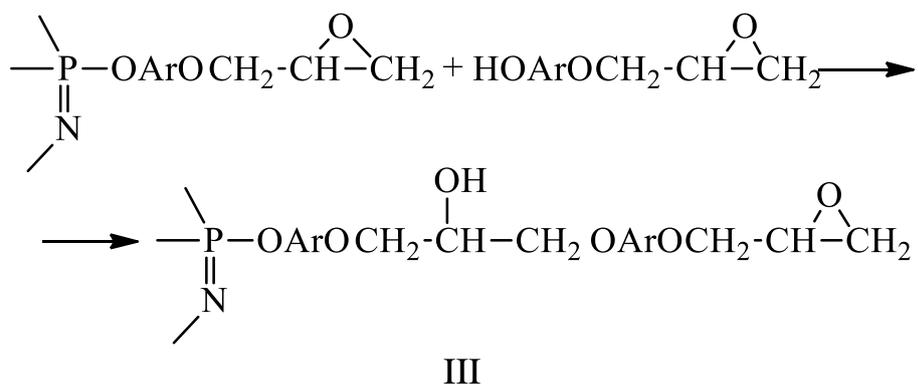


Рисунок 9. MALDI-TOF масс-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

Таблица 2. Основные эпоксифосфазены в составе продуктов одностадийного синтеза по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Обозначение	Формула	m/z
I	$P_3N_3Cl_2(O-Ar-O-Gly)_4$	1397
II	$P_3N_3Cl(O-Ar-O-Gly)_5$	1587
III	$P_3N_3Cl(O-Ar-O-Gly)_4(O-Ar-O-Gly'-O-Ar-O-Gly)$	1872

Приведенные в таблице 1 данные элементного и функционального анализа позволили рассчитать содержание эпоксифосфазенов в смеси с ЭО. В основу расчета были положены следующие допущения.

Судя по ^{31}P ЯМР (рис. 7) и MALDI-TOF масс-спектрам (рис. 9), на которых проявляются только ЭФ олигомеры, последние состоят преимущественно из тетра- и пентаэпоксипроизводных циклофосфазенов I и II. Содержанием более высокомолекулярных олигомеров можно пренебречь, в силу их незначительного количества. Интересно, что соотношение тетра- и пентазамещенных в составе олигомеров, полученных при исходном соотношении ГХФ : ДФП = 1:6 и 1:8, приблизительно одинаково. При переходе к соотношениям ГХФ : ДФП = 1:10 и 1:12 возрастает количество пентазамещенного эпоксифосфазена, но при дальнейшем увеличении избытка ДФП состав ЭФ изменяется мало, наблюдается образование только органических эпоксидов из избыточного ДФП, уменьшающим долю ЭФ в смеси.

Второе допущение, принятое при расчете содержания доли фракции ЭФ в смеси, состоит в том, что низкомолекулярную фракцию полагали состоящей преимущественно из диглицидилового эфира дифенилолпропана, что вполне разумно, учитывая наличие избытка ЭХГ.

С использованием найденных значений содержания фосфора, хлора и эпоксидных групп (табл. 1), а также определенное по MALDI-TOF масс-

спектрам соотношение I и II в смеси ЭФ, рассчитали содержание фракции ЭФ в смеси с ЭО (табл. 3).

Таблица 3. Содержание фосфазеновой фракции в смеси эпоксидных олигомеров

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

Несмотря на некоторые расхождения между полученными данными и определенным из кривых ГПХ содержания фракции ЭФ, совпадение результатов всех четырех методов оценки состава смеси ЭФ и ЭО с учетом сделанных допущений следует признать удовлетворительным.

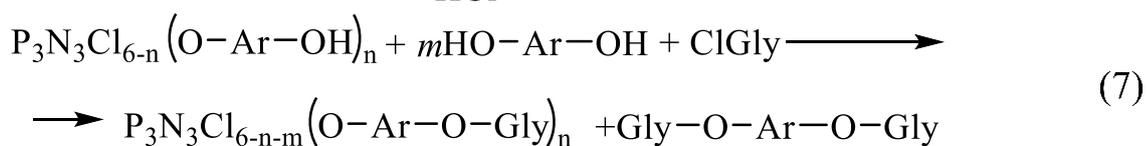
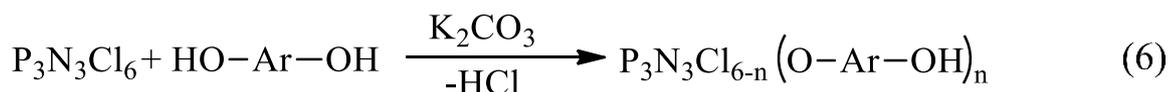
Во всех модифицированных эпоксидных олигомерах содержание фосфазеновой фракции ниже расчетного значения; это связано с неполнотой замещения хлора в ГХФ и образованием смеси тетра- и пентазамещенных эпоксифосфазенов, о чем свидетельствует также наличие остаточного хлора в конечном продукте (табл. 2).

Синтез модифицированных олигомеров при исходном мольном соотношении ГХФ:ДФП 1:6 приводит к образованию смеси эпоксидных олигомеров, содержащей заниженное количество фосфазеновой фракции. Это связано с частичным образованием трехмерных нерастворимых поли(гидроксиарилокси)циклотрифосфазенов и их эпоксипроизводных удаляемых вместе с КС1 при фильтрации реакционной смеси.

При соотношении ГХФ:ДФП выше 1:8 вместе с некоторым увеличением среднего числа замещенных атомов хлора в циклотрифосфазене от 4,3 до 4,7 наблюдается уменьшение разницы между вычисленным и экспериментально определенным содержанием фосфазеновой фракции. Несколько заниженное эпоксидное число обусловлено взаимодействием эпокси-групп с ДФП, приводящим к более высокомолекулярным олигомерам с относительно меньшей долей этих групп.

Дальнейшее увеличение исходного избытка ДФП по отношению к ГХФ не позволяет достичь полного замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов. Это связано, скорее всего, с одновременными высокими стерическими затруднениями при замещении последних двух атомов хлора в фосфазенов цикле.

Повышение средней степени замещения атомов хлора свыше 5 в условиях одностадийного синтеза добиться не удалось, поэтому мы попытались достигнуть этого разделением процесса на две стадии, на первой осуществляли взаимодействие ДФП только с ГХФ при гетерогенном акцептировании образующегося HCl карбонатом калия. В этом случае взаимодействие ДФП и ЭХГ, в среде которого осуществляется процесс, протекает с незначительной скоростью и на этой стадии должен образовываться преимущественно гидроксиарилоксифосфазен (ГАрФ). На втором этапе в реакционную смесь вводили КОН и осуществляли реакцию образовавшегося ГАрФ и избытка ДФП с эпихлоргидрином, получая, в результате смесь обычного и фосфазенового эпоксида.



Использование гомофазных аминных акцепторов (третичных аминов) представлялось нецелесообразным невозможно из-за их склонности к реакции с

эпихлоргидрином. Карбонат калия, будучи гетерогенным акцептором, позволяет акцептировать весь выделяющийся хлороводород, при этом не способствует протеканию реакции эпексидирования гидроксильных групп с достаточной скоростью.

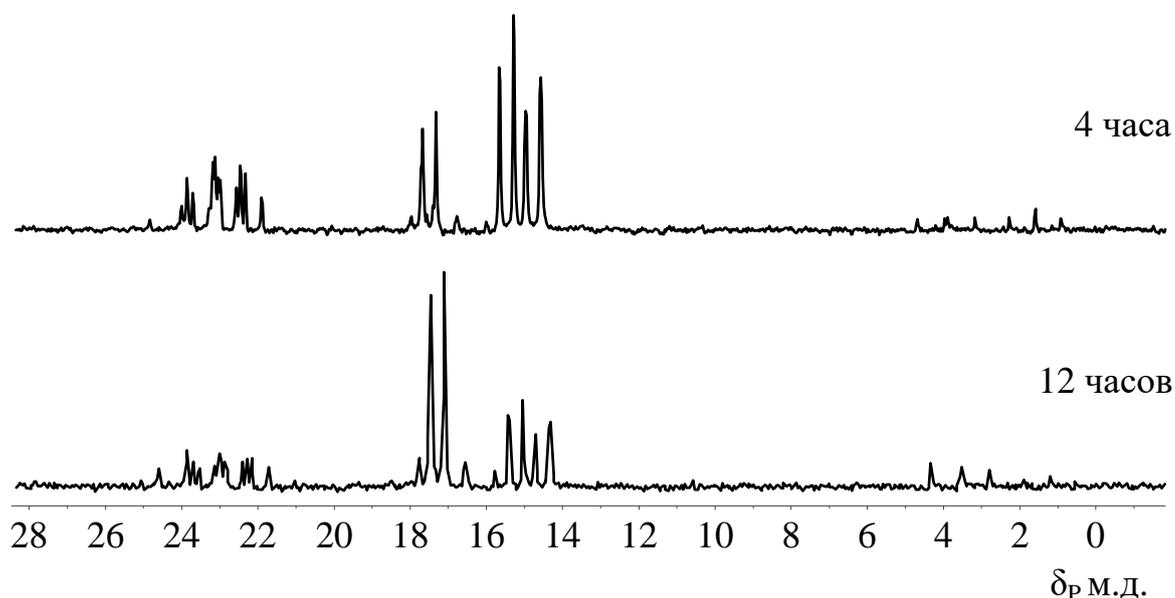


Рисунок 10. Изменение во времени ^{31}P -ЯМР спектров хлоргидроксиарилоксифосфазенов полученных на первой стадии реакции в присутствии карбоната калия – реакция (6). Мольное соотношение ГХФ:ДФП = 1:10

Реакция между ГХФ и ДФП в среде эпихлоргидрина в присутствии K_2CO_3 в течении 12 часов приводит к замещению не более половины атомов хлора в составе хлорциклофосфазна, о чем свидетельствует наличие сигналов с химическими сдвигами в области от 12 до 16 и 22 до 26 м.д. для дизамещенного гидроксиарилоксифосфазена (ГАрФ) и в области 18 м.д. для тризамещенного, на ^{31}P -ЯМР спектре (рис. 10)

На втором этапе в присутствии гидроксида калия происходит неполное замещение на ДФП оставшихся атомов хлора в гидроксиарилоксифосфазенах и образование эпексидных олигомеров, которые по данным ^{31}P -ЯМР спектрометрии (рис. 11) и MALDI-TOF масс-спектрометрии близки к рассмотренных выше (рис. 7).

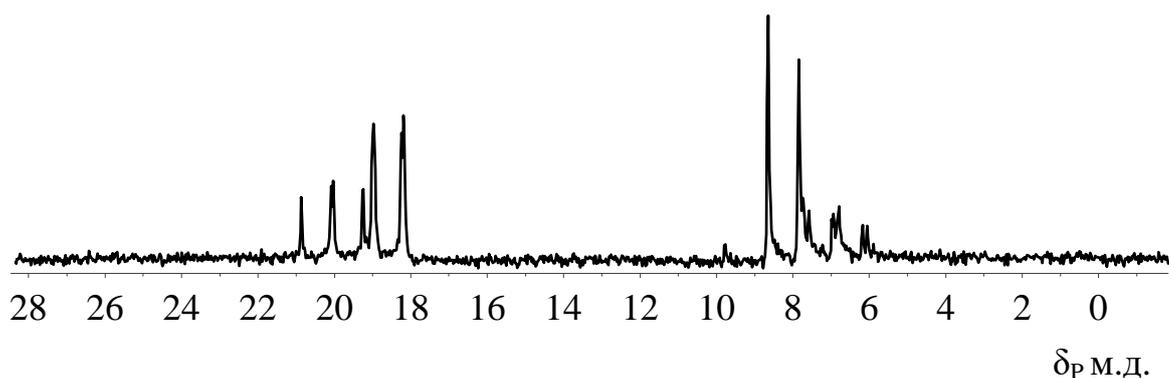


Рисунок 11. ^{31}P -ЯМР спектры эпокси фосфазенов на основе хлоргидроксиарилокси фосфазенов, синтезированных на первой стадии.

Как следует из приведенных данных разделение процесса на две последовательные стадии не приводит к существенному изменению строения образующихся олигоэпокси фосфазенов, а только позволяет несколько изменить состав смеси эпокси фосфазенов (ЭФ) и ЭО в пользу увеличения первого компонента. Поэтому мы полагаем наиболее технологичным одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидов (ФЭО) который позволяет варьированием мольного соотношения ГХФ : ДФП получать олигомеры с эпоксидным числом от 14 до 21, содержащим фосфора 1,5 – 2,4 % и остаточного хлора 1,5-3,0 %.

Наличие в синтезированных эпоксидах остаточного хлора, на первый взгляд, может показаться недостатком, обуславливающим гидролитическую нестабильность олигомеров. Однако следует иметь в виду, во первых отмеченную выше низкую активность остаточной связи P-Cl, а, во вторых, в отвержденных изделиях на основе этих олигомеров присутствие даже следов воды и тем более конденсированной влаги будет ничтожно малым. Кроме того, наличие хлора в этих олигомерах способствует повышению их огнестойкости.

5.3 Одностадийный, синтез эпоксидных олигомеров пониженной функциональности

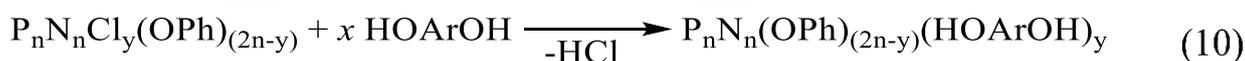
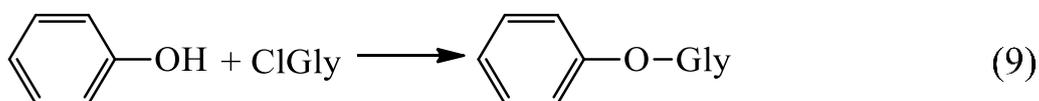
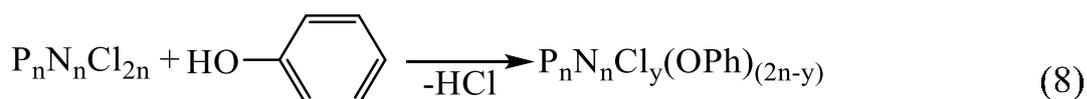
5.3.1 Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе ГХФ

Рассмотренная выше реакция, протекающая с использованием гексахлорциклотрифосфазена, обладает множеством достоинств, позволяет получать негорючие олигомеры с высоким содержанием фосфазеновой фракции.

Ранее было установлено [105], что использование смеси производных ГХФ с 2-4 инертными арилокси-группами и, следовательно, с функциональностью 2-4, позволяет существенно уменьшить количество избыточного диана и тем самым уменьшить вероятность преждевременного гелеобразования и повысить содержание фосфора в олигомерах.

Поэтому представлялось интересным распространить этот подход на одностадийный синтез ЭО с введением в исходную систему ГХФ : ДФП : ЭХГ еще и фенола. Мы полагали, что фенол, как монофункциональное соединение будет реагировать с ГХФ, образуя производные с меньшей функциональностью.

В системе ГХФ + ДФП + фенол + ЭХГ возможно протекание следующих реакций:



С учетом функциональности хлорфеноксифосфазена равной y по вышеприведённому уравнению Флори (стр. 75) мы рассчитали необходимый для образования растворимых ГАрФ избыток ДФП, то есть значение x (рис. 12).

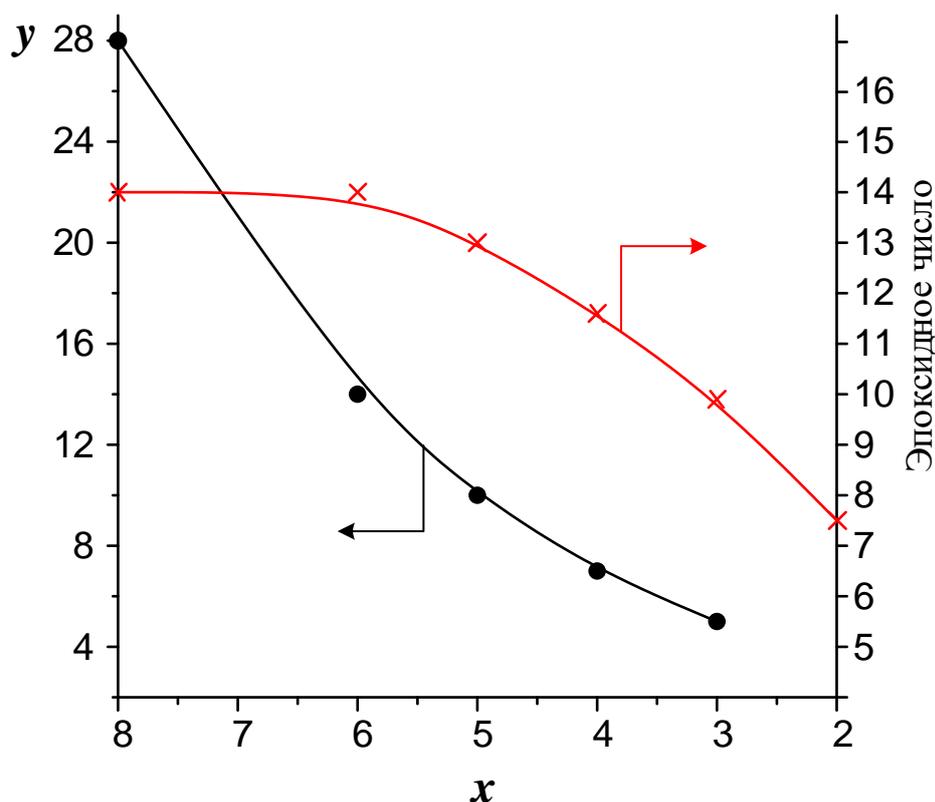


Рисунок 12. Зависимость коэффициента y в реакции $P_nN_n(OPh)_{2n-x}Cl_x + yNOArOH$ и эпоксидного числа образующихся олигомеров от количества ДФП x

Например, в случае образования в реакционной смеси трифенокситрихлорциклотрифосфазена $P_3N_3(OPh)_3Cl_3$ ($y = 3$) мольный избыток ДФП обеспечивающий образование растворимых ГАрФ, составляет всего 5 вместо 15 для ГХФ. Естественно, что при этом будет понижаться и эпоксидное число продуктов эпоксидирования ГАрФ, хотя для того же трихлорфосфазена его расчетное значение оказывается более 9.

Кроме двух реакций с участием фенола (8) – (9) в системе протекают реакции аналогичные тем, что происходят в ходе одностадийного синтеза (стр 77).

Регулирование состава образующихся олигомеров, как и в случае одностадийного синтеза, осуществляли изменением мольных соотношений исходных компонентов, ГХФ, фенола и ДФП.

Введение в состав олигомеров фенольных заместителей значительно сказывается на ^{31}P -ЯМР спектрах за счет уширения линий, возникающего из-за

наложения сигналов арилоксифосфазенов различной структуры, содержащих родственные по своей природе заместители. Однако, несмотря на наличие такого эффекта, общий состав смеси эпоксидных олигомеров может быть хорошо оценен (рис. 13). Независимо от использованных соотношений ГХФ:фенол:ДФП, общая степень замещения атомов фосфора меняется достаточно слабо: в состав фосфазеновой фракции входит, преимущественно, пентазамещенное производное с характерным триплетом в δ_P 20 – 26 м.д. и дуплета в области 10 – 8 м.д. В отличие от реакции с индивидуальным ДФП в реакционной смеси присутствует незначительные количества тетразамещенного производного с дуплетом $\delta_P = 20 – 22$ м.д. и триплета в области 5 – 8 м.д.

Исходное соотношение компонентов слабо влияет на степень замещения атомов хлора в составе ГХФ; как и следовало ожидать, введение фенола не привело к образованию значительных количеств гексазамещенных производных.

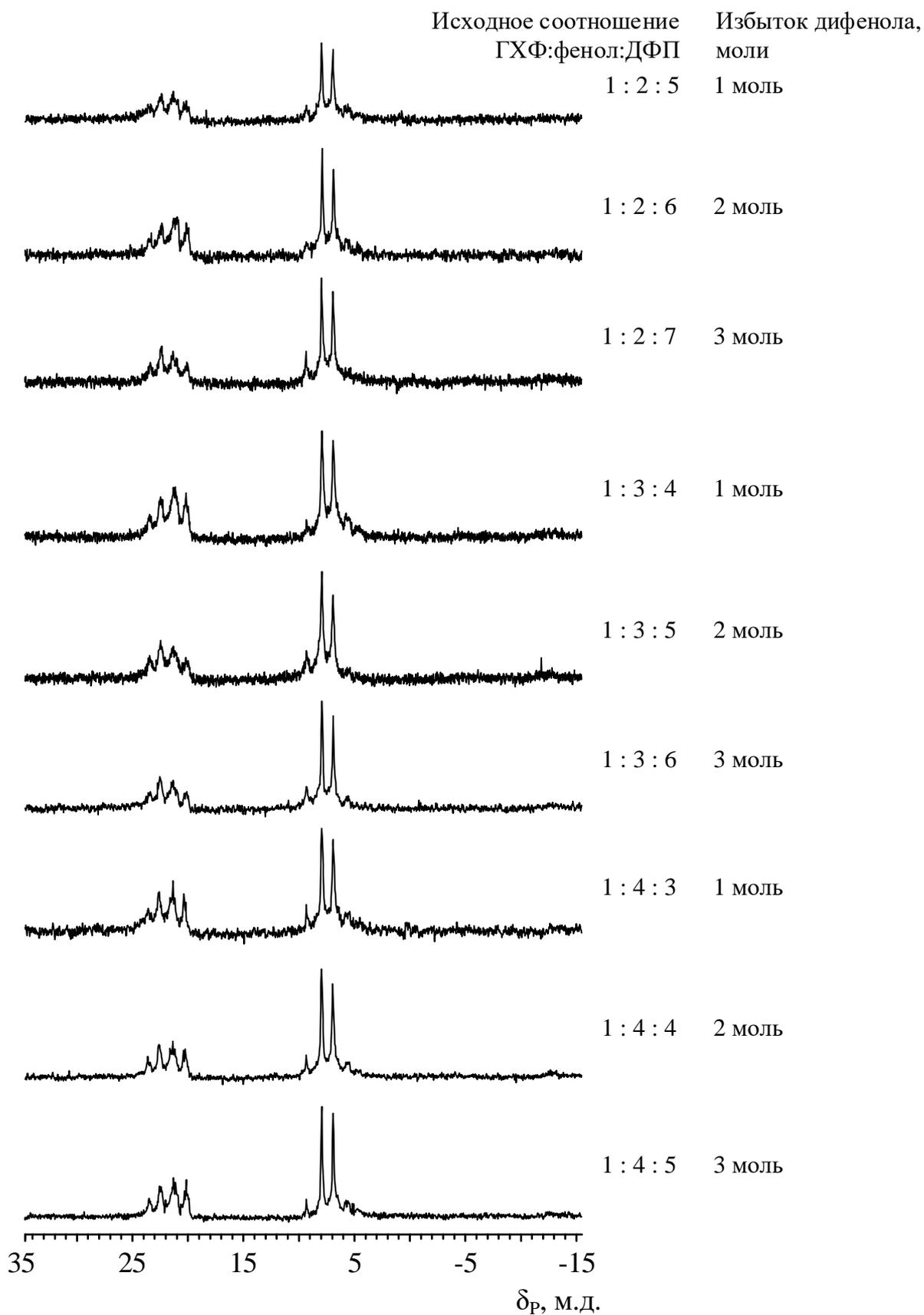


Рисунок 13. ^{31}P -ЯМР спектры эпоксифосфазеновых олигомеров, синтезированных при указанных на рисунке соотношениях ГХФ:фенол:ДФП.

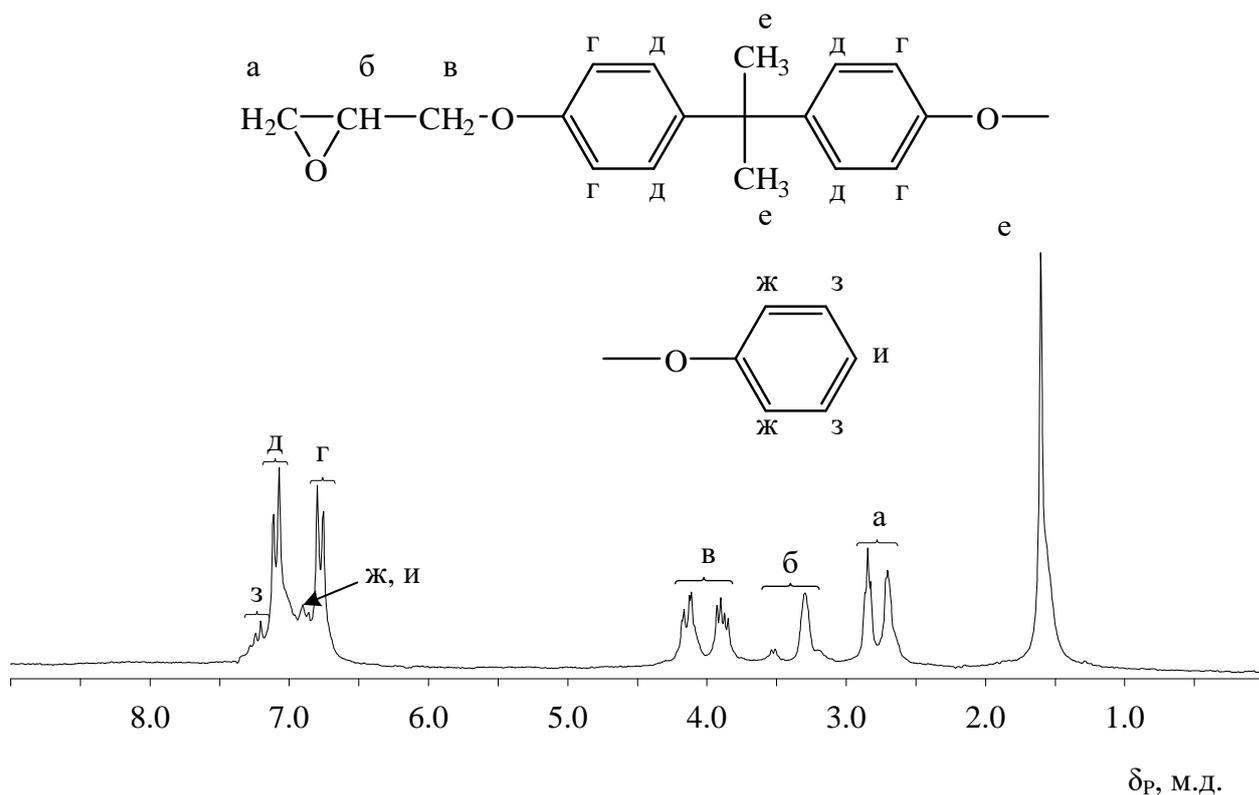


Рисунок 14. ¹H ЯМР спектр эпоксидного олигомера полученного при мольном соотношении ГХФ:фенол:ДФП = 1:3:5.

Завершение реакции контролировали с помощью ¹H ЯМР спектроскопии по наличию характерных пиков глицидилового фрагмента эпоксидных олигомеров и отсутствию пиков в области δ_H = 3.5-3.8 м.д., характерных для продуктов побочных реакций с участием оксиранового цикла (рис. 14).

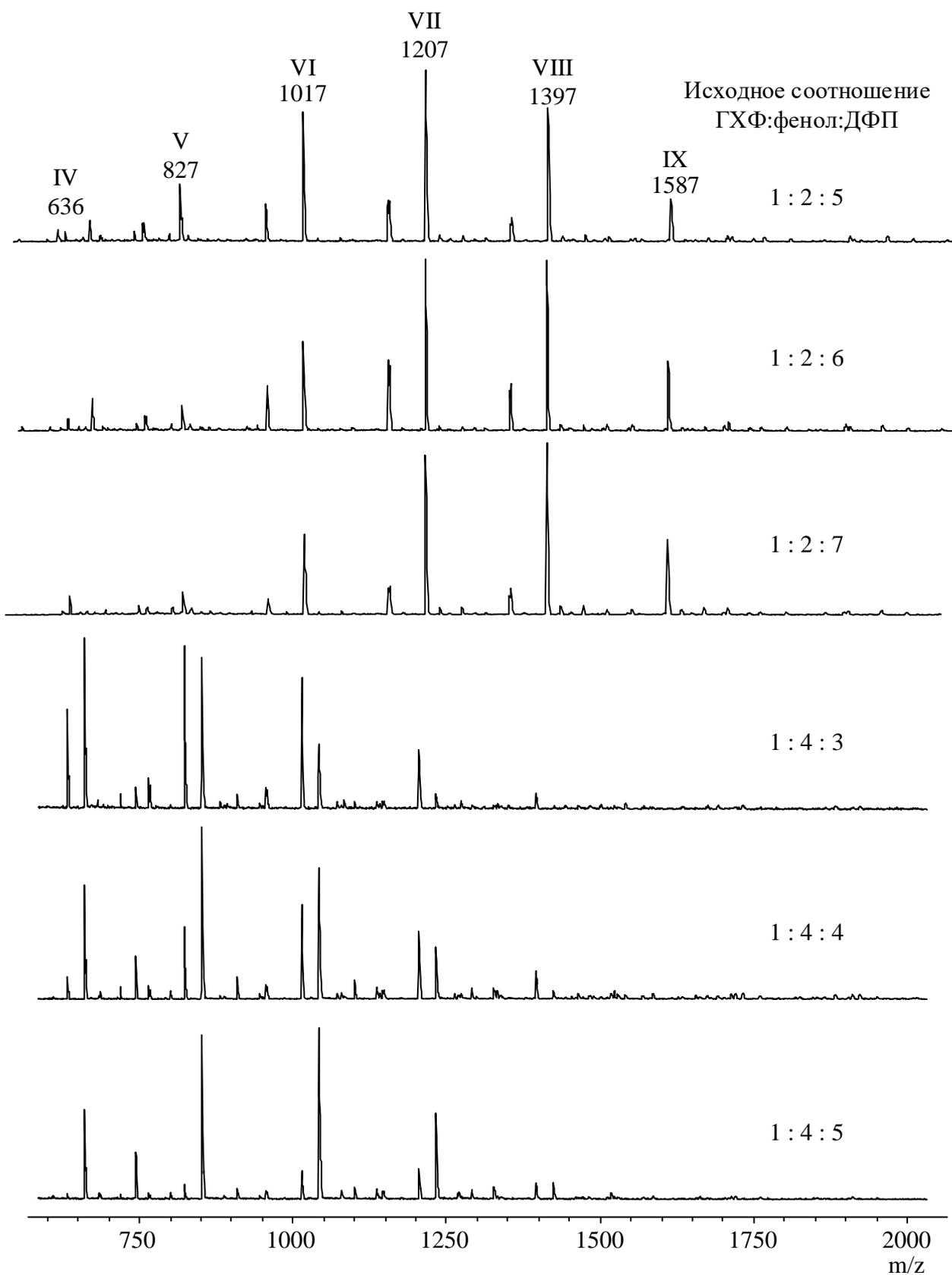


Рисунок 15. Масс-спектры MALDI-TOF фосфазеновой фракции олигомеров, полученных при указанных на рисунке мольных соотношениях исходных компонентов.

Использование одновременно фенола иДФП в реакции должно приводить к образованию смесей фосфазеновых гомологов, состав которых будет определяться статистической природой реакции, вследствие одновременного протекания процессов взаимодействия ГХФ с фенолом иДФП, а также взаимодействия фенолов с ЭХГ, однако методом ^{31}P -ЯМР спектроскопии оценить доли этих реакций не представляется возможным.

Более полная идентификация фосфазеновой фракции была проведена с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 15). Высокмолекулярная фракция представлена в основном пентазамещенными производными ГХФ, содержащими два типа фенолов в различных соотношениях. Всего был установлено 6 характерных компонентов (таблица 4).

Таблица 4. Соединения, образующиеся при взаимодействии ГХФ с фенолом иДФП

Обозначение	Формула	m/z	ЭЧ (расчетное)
IV	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ph})_5$	636	0
V	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ph})_4(\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Gly})_1$	827	5,2
VI	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ph})_3(\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Gly})_2$	1017	8,5
VII	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ph})_2(\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Gly})_3$	1207	10,7
VIII	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ph})(\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Gly})_4$	1397	12,3
IX	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Gly})_5$	1587	13,5

Состав образующихся олигомеров определяется соотношением ГХФ:фенол:ДФП в исходной смеси. По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии установлено содержание соединений IV – IX в зависимости от соотношения исходных компонентов (рис. 16).

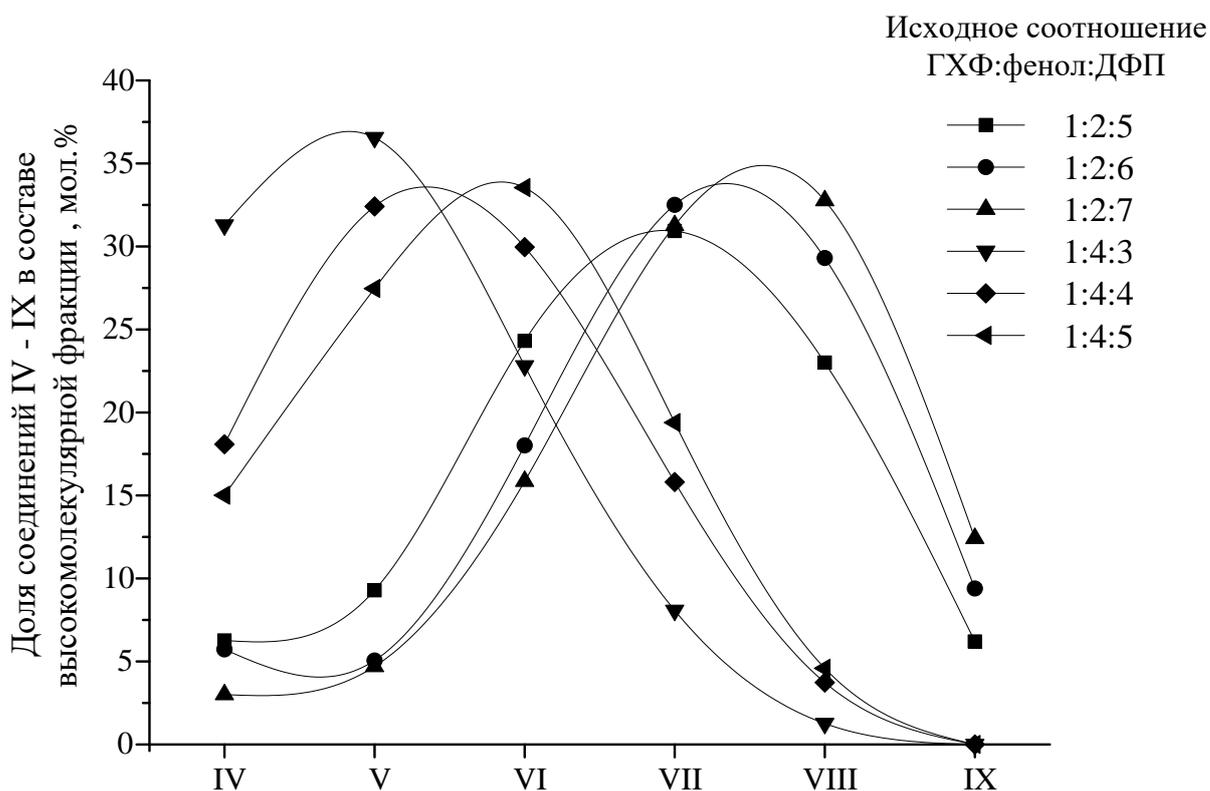
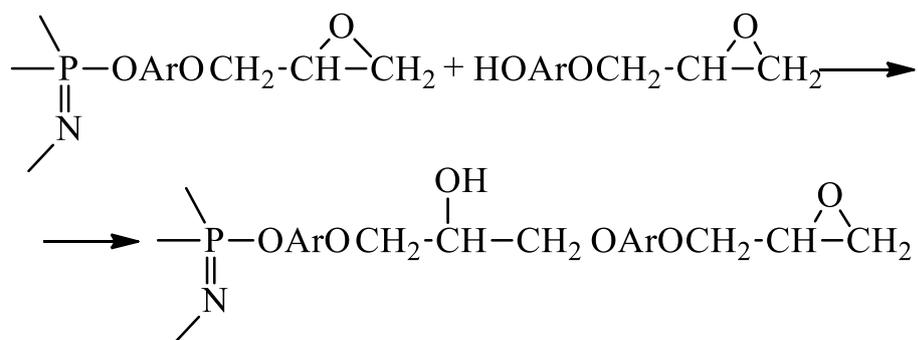


Рисунок 16. Содержание соединений IV – IX (таблица 4) в составе эпоксифосфазеновой фракции.

Реакции с малыми количествами фенола (исходное мольное соотношение ГХФ:фенол:ДФП 1:2:5-7) приводят к образованию смесей олигомеров, эпоксифосфазеновая фракция которых состоит из соединений с 2-5 оксидиановыми фрагментами (VI-IX). Органофносфазены, содержащие, в основном, фенокси группы (IV, V), присутствуют в смеси в значительно меньших количествах и их доля понижается по мере увеличения количества молей ДФП в исходной смеси.

Отличительной чертой синтеза с использованием смесей фенолов от аналогичного процесса с использованием только ДФП (реакция б) стало отсутствие значительных количеств соединения III, образующегося по реакции ДФП с моноэпоксидом ДФП:



III

При проведении реакции с исходным мольным соотношением ГХФ:фенол:ДФП = 1:4:3-5, в первую очередь ГХФ реагирует с фенолом с образованием пентафеноксимонохлорциклотрифосфазена или его гомологов. Практически полное отсутствие в составе высокомолекулярной фосфазеновой фракции соединений с более чем 3-5 эпоксидиановыми заместителями, свидетельствует о меньшей скорости реакции ГХФ с ДФП по сравнению с аналогичной реакцией ГХФ и фенола.

Определение состава синтезированных олигомеров методом MALDI-TOF масс-спектрометрии позволило оценить качественный состав фосфазеновой фракции (рис. 22) и состав смеси эпоксидных олигомеров в целом (таблица 5). Для расчета состава эпоксидных олигомеров этого был сделан ряд допущений: 1) все молекулы ГХФ участвуют в реакциях только с фенолом и ДФП или его моноэпоксидом; 2) во всех молекулах ГХФ было замещено пять атомов хлора; 3) в первую очередь в реакцию вступает фенол, и после его исчерпания в реакцию вступает ДФП; 4) низкомолекулярные эпоксиды состоят из незначительных количеств представляют собой моноглицидиловый эфир фенола и диглицидилового эфира ДФП, что является наиболее вероятным при протекании реакции в значительном избытке ЭХГ. Как и следовало ожидать, увеличение доли фенола в исходной смеси снижает молекулярную массу смеси фосфазеновых олигомеров и наоборот увеличение доли ДФА в составе исходных веществ приводит к увеличению средней молекулярной массы фосфазеновой фракции.

Таблица 5. Состав фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, найденный по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Мольное соотношение ГХФ:фенола:ДФП	Доля, мол.%			Средняя мол.масса		
	Фосфазеновой фракции	Глицидилового эфира фенола*	Диглицидилового эфира ДФП	Фосфазеновой фракции		Низкомолекулярной фракции по данным ГПХ
				MALDI- TOF	ГПХ	
1:2:5	60	0	40	1156	-	-
1:2:6	54	0	46	1211	1000-2100	340
1:2:7	48	1	51	1250	-	-
1:4:3	49	1	50	847	-	-
1:4:4	47	5	48	930	800-2000	320
1:4:5	41	5	54	961	-	-

*рассчитано

Таблица 6. Состав эпоксидных олигомеров, найденный методом элементного анализа

Мольное соотношение ГХФ:фенола:ДФП	Содержание, мас.%											
	P*			C			H			Cl		
	Вычислено	Вычислено**	Найдено	Вычислено	Вычислено**	Найдено	Вычислено	Вычислено**	Найдено	Вычислено	Вычислено**	Найдено
1:2:6	4,2	4,4	4,6	69,3	69,5	68,4	6,27	6,29	6,52	1,58	1,54	2,17
1:4:4	4,7	5,3	5,4	67,8	68,0	67,0	6,2	5,99	6,39	1,8	2,01	2,69

* по содержанию N; ** вычислено по данным MALDI-TOF с учетом допущений, приводимых на стр. 94.

Вычисленное содержание эпоксидных групп в синтезированных эпоксидных олигомерах, и определено методом меркуриметрического титрования хорошо совпадают (табл. 7). Незначительные отличия связаны с возможным протеканием побочных реакций.

Таблица 7. Содержание эпоксидных групп в полученных продуктах в зависимости от соотношения фенола:ДФП

Соотношение фенола:ДФП	Выход эпоксидных олигомеров, %	Содержание эпоксидных групп		
		Вычислено	Найдено	
			По данным MALDI-TOF	Меркуриметрически
1:2:5	71	14,4	14,2	14,4
1:2:6	73	15,9	16,0	16,1
1:2:7	76	16,7	17,1	17,4
1:3:4	69	12,8	-	13,4
1:3:5	72	14,8	-	15,5
1:3:6	77	16,3	-	17,0
1:4:3	76	12,6	13,5	12,2
1:4:4	77	14,6	14,9	14,7
1:4:5	81	17,7	16,3	16,4

Таким образом проведение одностадийного синтез с использованием двух типов органических фенолов, бифункционального ДФП и монофункционального фенола, позволило осуществить синтез и получить олигомеры с содержанием фосфазеновой фракции порядка 50 мас.%, о чем свидетельствуют данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, хорошо согласующиеся с найденным содержанием эпоксидных групп.

5.3.2 Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе смеси хлорциклофосфазенов

Осуществление одностадийного синтеза с участием высших хлорциклофосфазенов затруднено из-за их гидролитической нестабильности и склонности к перегруппировкам с образованием нерастворимых фосфазенов.

Проведение одностадийного синтеза с использованием смеси фенола и ДФП позволит с одной стороны достаточно быстро заместить атомы хлора на более активный фенол, тем самым получить более стабильные арилоксихлорфосфазены. С другой стороны, использование фенола в значительной мере не должно повлиять на свойства образующихся олигомеров.

Для проведения синтеза использовали смесь хлорциклофосфазенов, полученную по реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора, содержащую ГХФ, октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ) и додекахлорциклогексафосфазен (ДХФ) (рис. 17а).

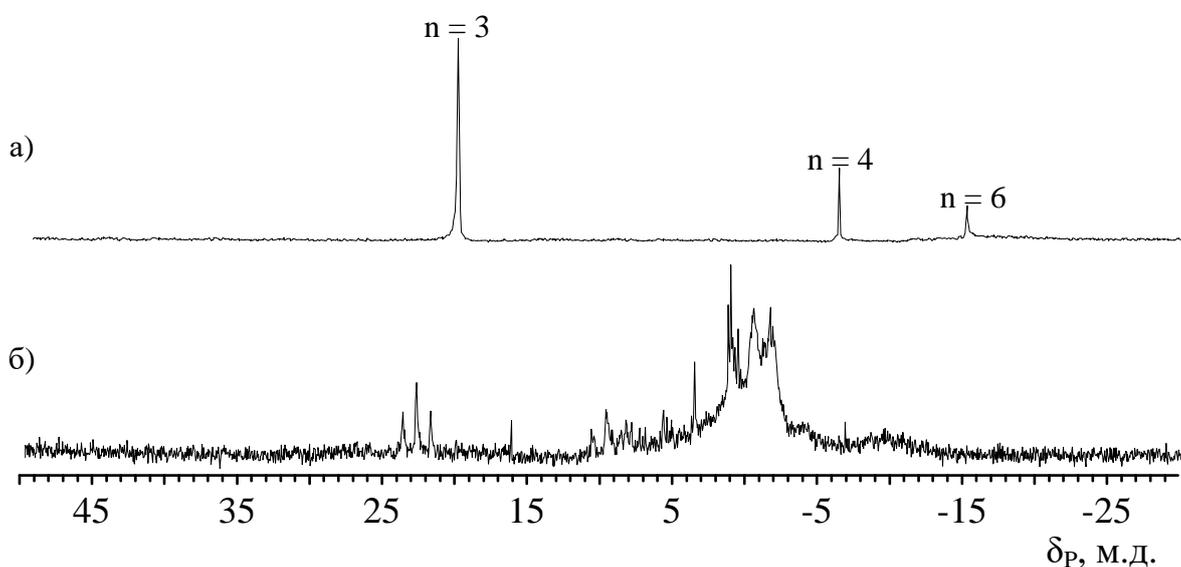


Рисунок 17. ^{31}P -ЯМР спектры исходных хлорциклофосфазенов (а) и смеси эпоксидных олигомеров на их основе (б).

Реакцию с использованием смесей хлорциклофосфазенов осуществляли по аналогии с синтезом на основе ГХФ. Для проведения реакции использовали мольное соотношение на звено $[\text{NPCl}_2]$: фенол : ДФП 1 : 1 : 2, ЭХГ брали в

избытке и он также выступал в роли растворителя. Такое соотношение было выбрано для замещения не менее половины всех атомов хлора в составе высших хлорциклофосфазенов на фенол, для уменьшения доли побочных процессов гидролиза с их участием.

Полученная смесь эпоксидных олигомеров была охарактеризована ^{31}P ЯМР спектроскопией (рис. 17 б). Не смотря на одновременное использование фенола иДФП в реакции, в продуктах присутствует значительное количество продуктов гидролиза, с характерными сигналами в области $\delta_{\text{P}} = 0$ м.д.

Одновременная конденсация ХЦФ фенола иДФП оказалась малоэффективной для предотвращения гидролиза хлорциклофосфазенов. Для решения этой проблемы реакция была разделена на два этапа. На первом реакцией хлорциклофосфазенов с фенолом получали частично замещенные хлорфеноксциклофосфазены, которые, на второй стадии их подвергали реакции сДФП иЭХГ в присутствии твердой щелочи.

Реакция ХЦФ с фенолом в присутствии гетерогенного акцептора хлороводорода приводит к образованию хлорорганосфосфазенов в которых замещена половина атомов хлора с характерными синглетными сигналами на ^{31}P ЯМР спектре (рис. 18 (б)).

В составе полученных эпоксидных олигомеров, по данным ^{31}P ЯМР спектроскопии (рис. 18 (в)), присутствует 2 группы сигналов в области от 5 до 25 миллионных долей, принадлежащие производным тримера, аналогичные тем, что были получены для производных чистого ГХФ, и сигналы в области $\delta_{\text{P}} = -11$ – -15 м.д., предположительно принадлежащие производным ОХФ и ДХФ.

Однако, установить точный состав методом ^{31}P -ЯМР спектроскопии невозможно из-за близкой природы заместителей и статистического характера реакции.

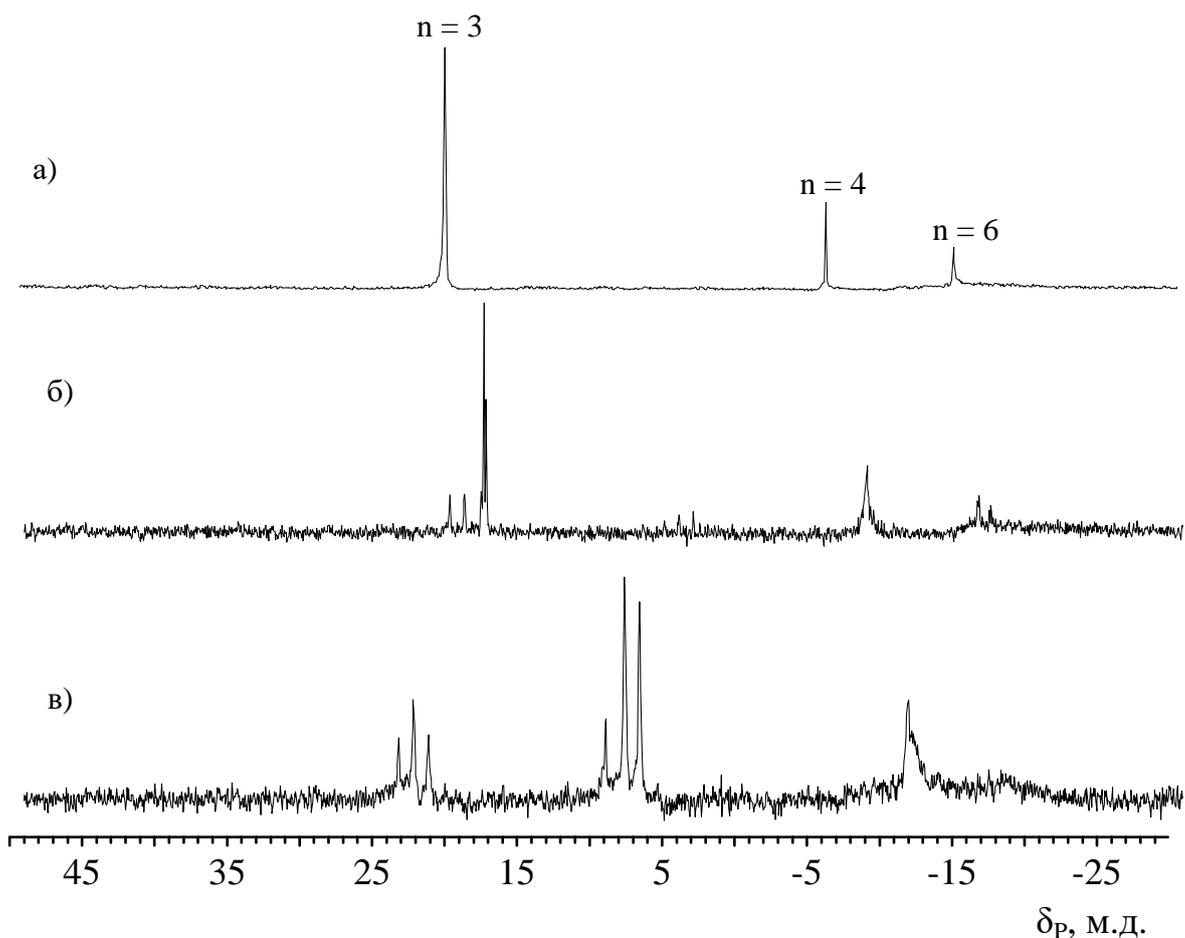


Рисунок 18. ^{31}P -ЯМР спектры исходных хлорциклофосфазенов (а), феноксихлорциклофосфазенов (б) и смеси эпоксидных олигомеров на их основе (в).

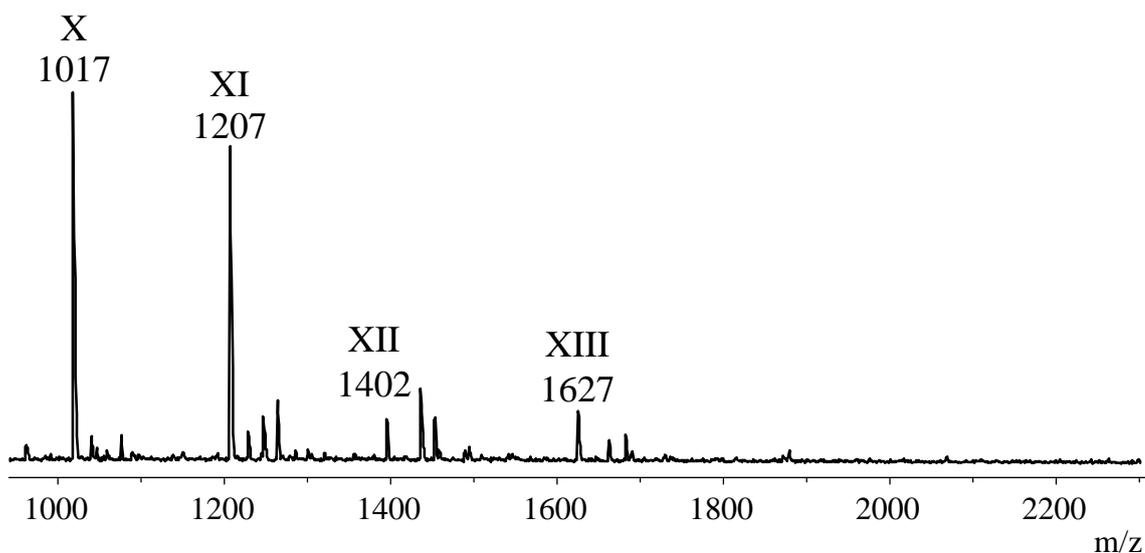


Рисунок 19. Масс-спектры MALDI-TOF высокомолекулярной фракции ЭО полученных при исходном соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{фенол}:\text{ДФП}$ 1:1:2

Таблица 8. Возможные соединения, образующиеся в результате реакций ХЦФЦ с фенолом иДФП при соотношении $[NPCl_2]:\text{фенол:ДФП}$ 1:1:2

№	Формула	m/z
X	$P_3N_3Cl(O-Ph)_3(O-Ar-O-Gly)_2$	1017
XI	$P_3N_3Cl(O-Ph)_2(O-Ar-O-Gly)_3$	1207
XII	$P_4N_4Cl(O-Ph)_4(O-Ar-O-Gly)_3$	1402
XIII	$P_4N_4Cl(O-Ph)_3(O-Ar-O-Gly)_4$	1627

По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 19) состав смеси значительно отличается от аналогичных смесей ФЭО, полученных реакцией ГХФ, фенола иДФП. В состав смеси входят только четыре основных компонента, представляющие собой пента- (X, XI) и гептазамещенные (XII, XIII) производные ГХФ и ОХФ, содержащие 2-3 и 3-4 эпоксидиановых заместителя вместе с характерными сателлитами ионизированной формы эпоксифосфазенов с ионами Na^+ и K^+ . На масс-спектре отсутствует производное ДХФ.

Содержание эпоксидных групп синтезированных олигомеров составляло 16,4 при теоретическом значении 17,0.

Синтез эпоксидных олигомеров содержащих эпоксифосфазены одностадийным способом с использованием двух типов органических фенолов, бифункциональногоДФП и монофункционального фенола позволило осуществить синтез и получить олигомеры с содержанием фосфазеновой фракции порядка 50 мас.%, о чем свидетельствуют данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, хорошо согласующиеся с найденной долей эпоксидных групп.

5.4 Двухстадийный одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров

5.4.1 Синтез эпоксидных олигомеров на основе ГХФ

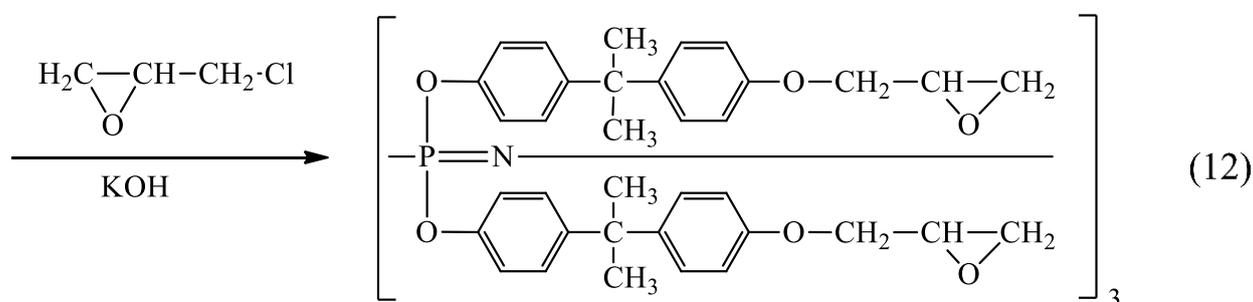
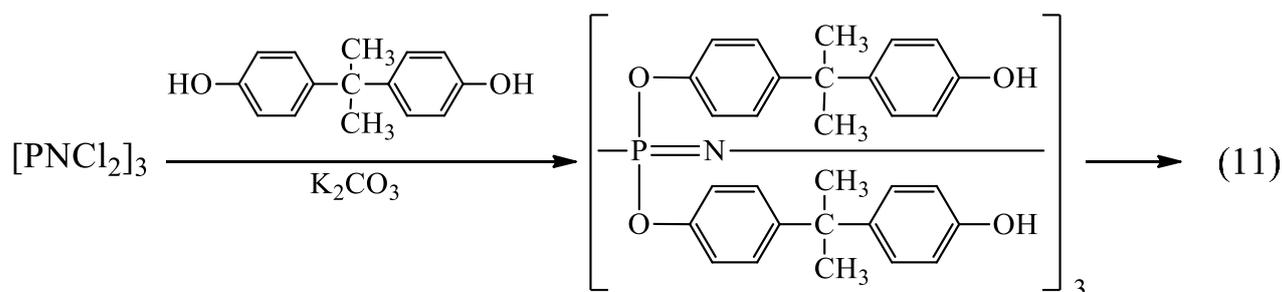
Одностадийный синтез обладает значительными преимуществами, такими как малостадийность, по сравнению со многими другими методами синтеза эпоксиариллоксифосфазенов [77]. Однако полнота замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов не достигается из-за стерических препятствий и протекания конкурирующих процессов с участием одних и тех же реакционных центров. Введение в одностадийный синтез фенола, играющего роль низкомолекулярной монофункциональной добавки, хотя несколько и повышает общую степень замещения, однако также не позволяет полностью заместить все атомы хлора в составе хлорциклофосфазенов.

Полное замещение атомов хлора можно достичь при разделении реакции на отдельные стадии, в ходе которых образовывались бы сперва ариллоксифосфазены, которые затем подвергались бы эпоксидированию. Синтезу гидроксиариллоксифосфазенов (ГАрФ) реакцией хлорциклофосфазенов и дифенилолпропана (ДФП) и эпоксидных олигомеров на их основе было посвящено несколько работ [48, 53, 87].

Опубликован ряд статей по синтезу цикломатричных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров [87], высокая молекулярная масса которых значительно ограничивает область их применения. Другой вариант получения эпоксифосфазенов – синтез ГАрФ реакцией ХЦФ и ДФП [53] с последующим эпоксидированием. Однако также для синтеза таких ГАрФ использовали пиридин, в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода. Пиридин позволяет проводить реакцию за 12 часов, что мало достижимо с использованием других акцепторов, однако, окклюзия пиридина в ходе выделения гидроксиариллоксифосфазенов затрудняет процесс очистки.

Для отказа от пиридина и уменьшения промежуточных стадий выделения образующихся олигомеров был предложен одnoreакторный (one-pot) способ получения ЭФ на основе смеси циклов. В качестве акцептора выделяющегося

хлороводорода было решено использовать карбонат калия. Реакцию проводили в два этапа. На первом осуществляли конденсацию ХЦФ сДФП (10) в среде инертного, кипящего растворителя – хлорбензола в присутствии гетерогенного акцептора, выделяющегося хлороводорода – карбоната калия. На втором этапе полученную смесь эпоксирировали избытком эпихлоргидрина в присутствии твердой калиевой щелочи (11) в том же реакторе. ИзбыточныйДФП, вводимый в состав реакционной смеси для предотвращения сшивки в ходе конденсации сГХФ на первой стадии, не удаляли из реакционной массы и, в дальнейшем, взаимодействуя сЭХГ образовывал низкомолекулярную фракцию, представляющую собой эпоксидиановый олигомеры в частности, диглицидиловый эфирДФП. изб.



Карбонат калия – гетерогенный акцептор выделяющегося хлороводорода, а значит он менее эффективен, чем пиридин, являющийся гомофазным акцептором HCl. Основной проблемой реакции с использованием карбоната калия является неполнота замещения атомов хлора в составе хлорфосфазенов. В качестве репера было взято мольное соотношение NPCl₂:ДФП 1: 8, при котором в ходе реакции с участием пиридина происходит полное замещение атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов [53].

Проведение конденсации ГХФ с ДФП при мольном соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1 : 8 (рис 20 а-б) в избытке, приводит лишь к частичному замещению атомов хлора. В ходе реакции, кроме целевого гексазамещенного производного с химическим сдвигом $\delta_p = 9.89$ м.д., в смеси присутствует пентазамещённое производное представленного системой из триплета и дублета в областях $\delta_p = 20-24$ м.д, и $\delta_p = 6-10$ м.д. Увеличение избытка ДФП в исходной смеси способствует полному замещению атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов. Так проведение реакции с исходным мольным соотношением $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:12 приводит к образованию ГАрФ содержащих на ^{31}P ЯМР спектре только синглетный сигнал гексазамещенного производного с химическим сдвигом $\delta_p = 9.89$ м.д.

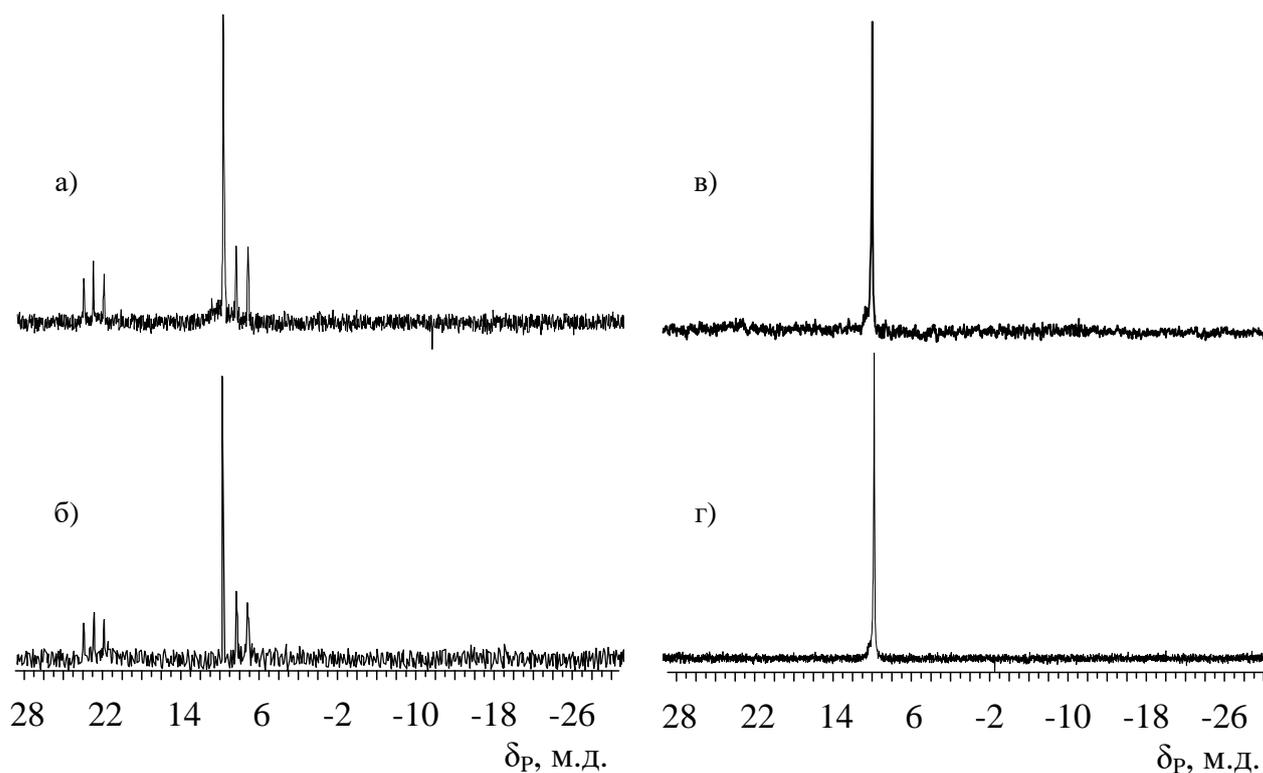


Рисунок 20. ЯМР ^{31}P -спектры а, б – ГАрФ полученных при соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:8 (а) и 1:12 (б); в, г – эпоксидные олигомеры на их основе соответственно.

Качественный состав высокомолекулярной части смеси определили методом MALDI-TOF масс-спектрологии. Анализировали как смесь гидроксиариллоксифосфазенов, так и эпоксифосфазены на их основе.

Конденсация ГХФ с ДФП приводит к образованию преимущественно полностью замещённых ГАрФ (XV) с массой 1498 (рис. 21 а,в); в синтезе проводимом с исходным соотношением $[NPCl_2]:ДФП$ 1:8, кроме гексазамещённого производного (XV) содержатся пентазамещённое производное (XIV) с массой 1307. Реакция эпоксицирования высокомолекулярной фракции происходит не затрагивая фосфазеновый цикл (рис. 21 в, г) и приводит к образованию эпоксифосфазенов с m/z 1586 (XVII) и 1835 (XVIII) являющихся производными соответствующих ГАрФ. У всех этих пиков присутствуют сателлитные пики с массой, увеличенной на 23 и 39; они принадлежат ионизированной форме с ионами Na^+ и K^+ соответственно.

Высокомолекулярная фракция также включает незначительно количество продукта алкилирования одной из молекул ДФП в составе полностью замещённого производного изопрופенифенолом (XVI), образующимся в качестве побочного продукта в ходе образования ГАрФ [53] и продукта его эпоксицирования (XX).

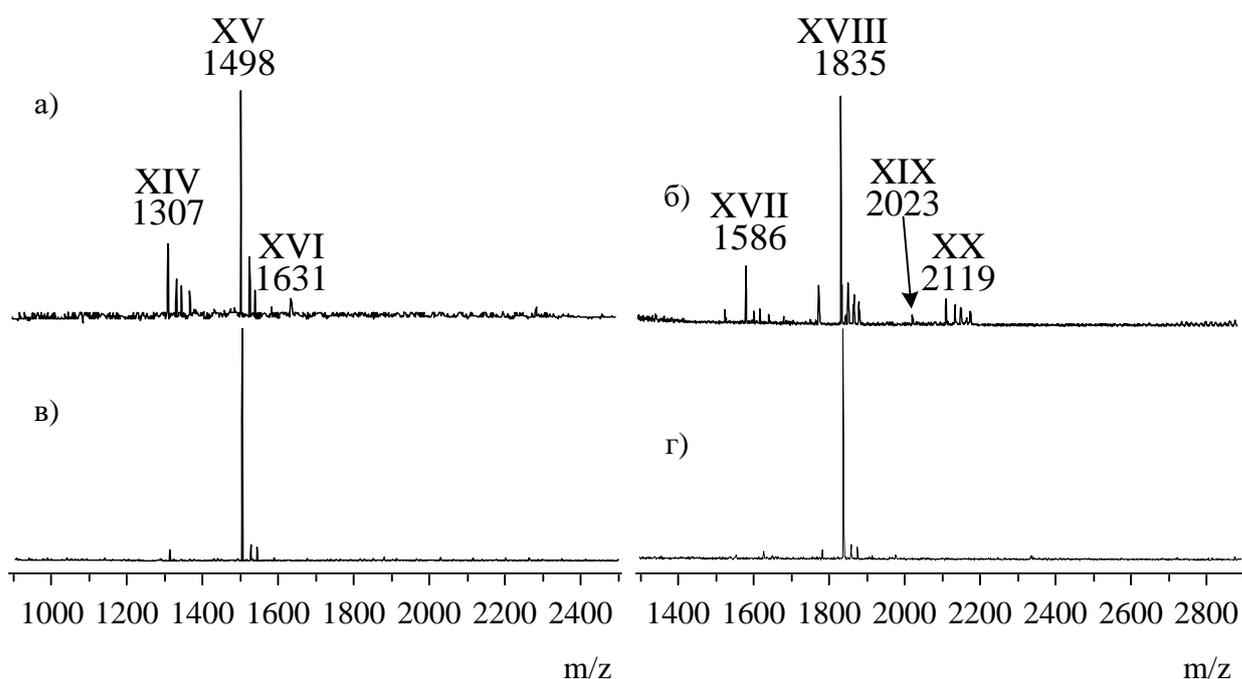
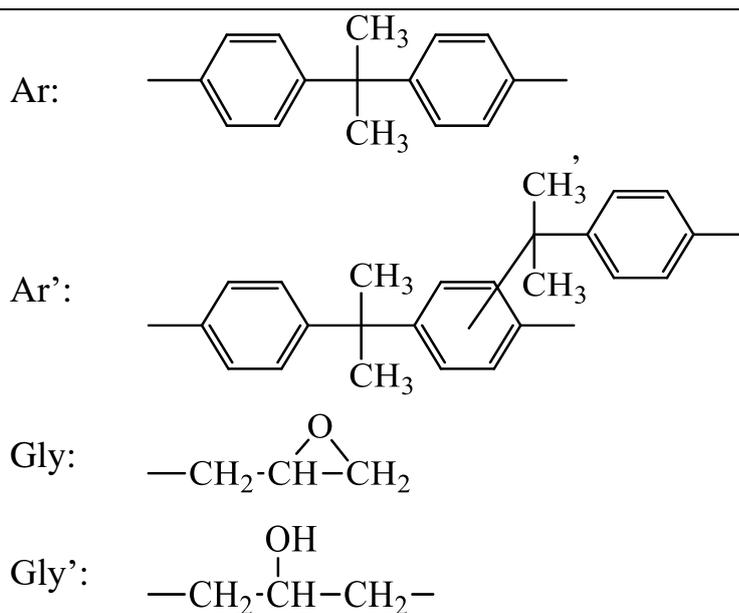


Рисунок 21. MALDI-TOF масс спектры ГАрФ, полученных при соотношении $[NPCl_2]:ДФП$ 1:8 (а) и 1:12 (в) и эпоксидных олигомеров на их основе (б) и (г) соответственно.

Таблица 9. Возможные олигомеры по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Обозначения	Формула	m/z
XIV	$P_3N_3Cl(O-Ar-OH)_5$	1307
XV	$P_3N_3(O-Ar-OH)_6$	1498
XVI	$P_3N_3(O-Ar-OH)_5(O-Ar'(OH)OH)$	1631
XVII	$P_3N_3Cl(O-Ar-O-Gly)_5$	1586
XVIII	$P_3N_3(O-Ar-O-Gly)_6$	1835
XIX	$P_3N_3(O-Ar-O-Gly)_5(O-Ar'(OGly)OGly)$	2023
XX	$P_3N_3(O-Ar-O-Gly)_5(O-Ar-O-Gly'-O-Ar-O-Gly)$	2119
XXI	$P_4N_4(O-Ar-O-Gly)_8$	2446
XXII	$P_4N_4(O-Ar-O-Gly)_7(O-Ar-O-Gly'-O-Ar-O-Gly)$	2729
XXIII	$(P_3N_3)_2(O-Ar-O)(O-Ar-O-Gly)_{10}$	3329
XXIV	$P_6N_6(O-Ar-O-Gly)_{12}$	3669

Здесь и далее:



5.4.1 Синтез эпоксидных олигомеров на основе смеси ГХФ + ОХФ

Важным шагом является переход от использования чистого ГХФ для синтеза эпоксифосфазенов на смесь хлорциклофосфазенов. Оптимальным является использование смеси хлорциклофосфазенов полученной реакцией частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в присутствии металлического цинка (1). Сохранение состава такой смеси фосфазенов в ходе реакций фенолиза и аммонолиза было показано ранее (рис. 6). Однако синтез смесей гидроксарилоксифосфазенов проводили в значительно более жестких условиях. Большая химическая активность высших хлорциклофосфазенов по сравнению с ГХФ может значительно влиять на ход реакции. Поэтому перед использованием смеси, гомологов с размером цикла 3, 4 и 6, была исследована реакция с использованием только двух циклов ГХФ и ОХФ. Синтез ГАрФ на её основе проводили в тех же условия, что и в случае ГХФ, в среде кипящего хлорбензола в присутствии карбоната калия, как акцептора, выделяющегося хлороводорода. Эпоксидирование смеси проводило избытком ЭХГ в присутствии твердого КОН.

Из-за значительной разницы в реакционной способности исходных хлорциклофосфазенов, интерес представляло протекание процесса при различных соотношениях $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$. Для исследования реакции было выбрано пять соотношений $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:4; 1:5 1:6; 1:8 и 1:12. Ранее было показано, что реакция эпоксидирования ГАрФ протекает не затрагивая фосфазеновый цикл, поэтому о замещении атомов хлора в составе ГХФ и ОХФ судили по ^{31}P ЯМР спектрам продукта реакции – на второй стадии образование эпоксифосфазенов (рис. 22 б-е).

Реакция, проводимая при мольных избытках ДФП от 4 до 6 моль ДФП на звено вида $[\text{NPCl}_2]$, протекает с образованием неполностью замещенных, частично сшитых цикломатричных полимеров [53, 87]. Образование таких продуктов сопровождается возникновением характерных уширенных сигналов на ^{31}P ЯМР спектре в области $\delta_{\text{P}} = 9,89$ м.д и $\delta_{\text{P}} = -11,6$ м.д. для полностью

замещенных производных ГХФ и ОХФ и систем сигналов для частично замещенных производных ГХФ в областях $\delta_p = 6 - 9$, $\delta_p = 20 - 26$ м.д и $\delta_p = -11 - -14$ м.д для ОХФ. Увеличение избытка ДФП в исходной смеси способствует снижению доли цикломатричных олигомеров и увеличению средней степени замещения атомов хлора в составе синтезируемых ГАрФ.

Обладая большей реакционной способностью по сравнению с ГХФ, ОХФ активней участвует в нуклеофильных реакциях с образованием полностью замещенных производных. Так полное замещение атомов хлора в составе ОХФ происходит при соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:8, в то время, как полное замещение хлора в составе ГХФ происходит лишь при использовании 12 моль ДФП на звено NPCl_2 .

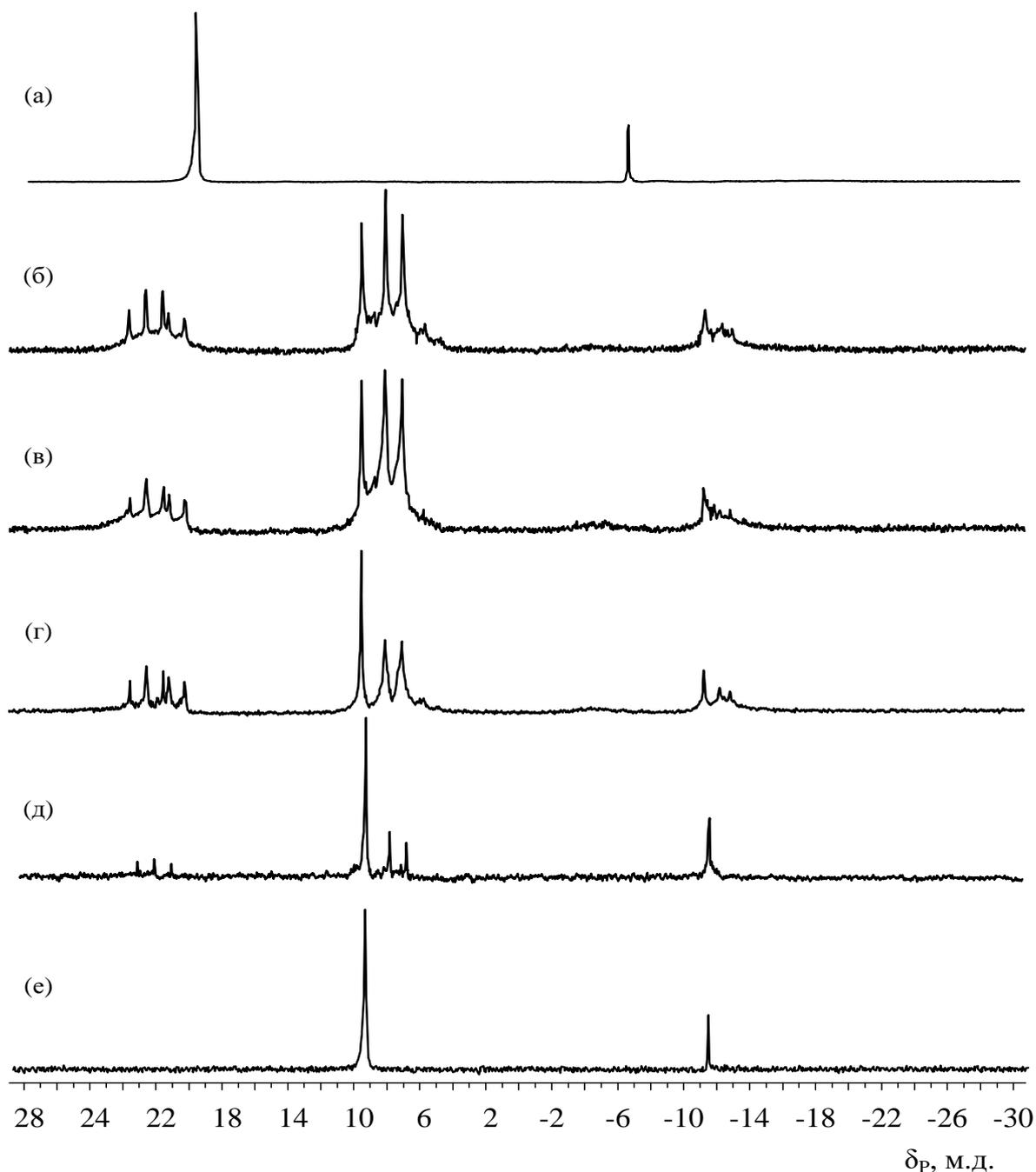


Рисунок 22. ЯМР ^{31}P -спектры а) исходной смеси ГХФ + ОХФ; фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных при исходных мольных соотношениях NPCl_2 :ДФП: 1:4 (б); 1:5 (в); 1:6 (г); 1:8 (д) и 1:12 (е).

Высокомолекулярная фракция олигомеров, полученных при исходных мольных соотношениях $[\text{NPCl}_2]$:ДФП 1:8 и 1:12, была проанализирована методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 23). Основными компонентами эпоксифосфазеновой фракции являются полностью замещенные и

эпоксицированные производные ГХФ и ОХФ с массой 1835 (XVIII) и 2446 (XXI). В смеси эпоксидных олигомеров, полученной при соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:8, присутствует пентазамещенное производное ГХФ с массой 1586 (XVII). Дополнительно в смеси присутствует незначительное количество олигомеров, среди которых есть продукты частичной олигомеризации полностью замещенных молекул ГХФ и ОХФ, а также димерное производное в котором два тримерных цикла сшиты диановым мостиком (табл. 9).

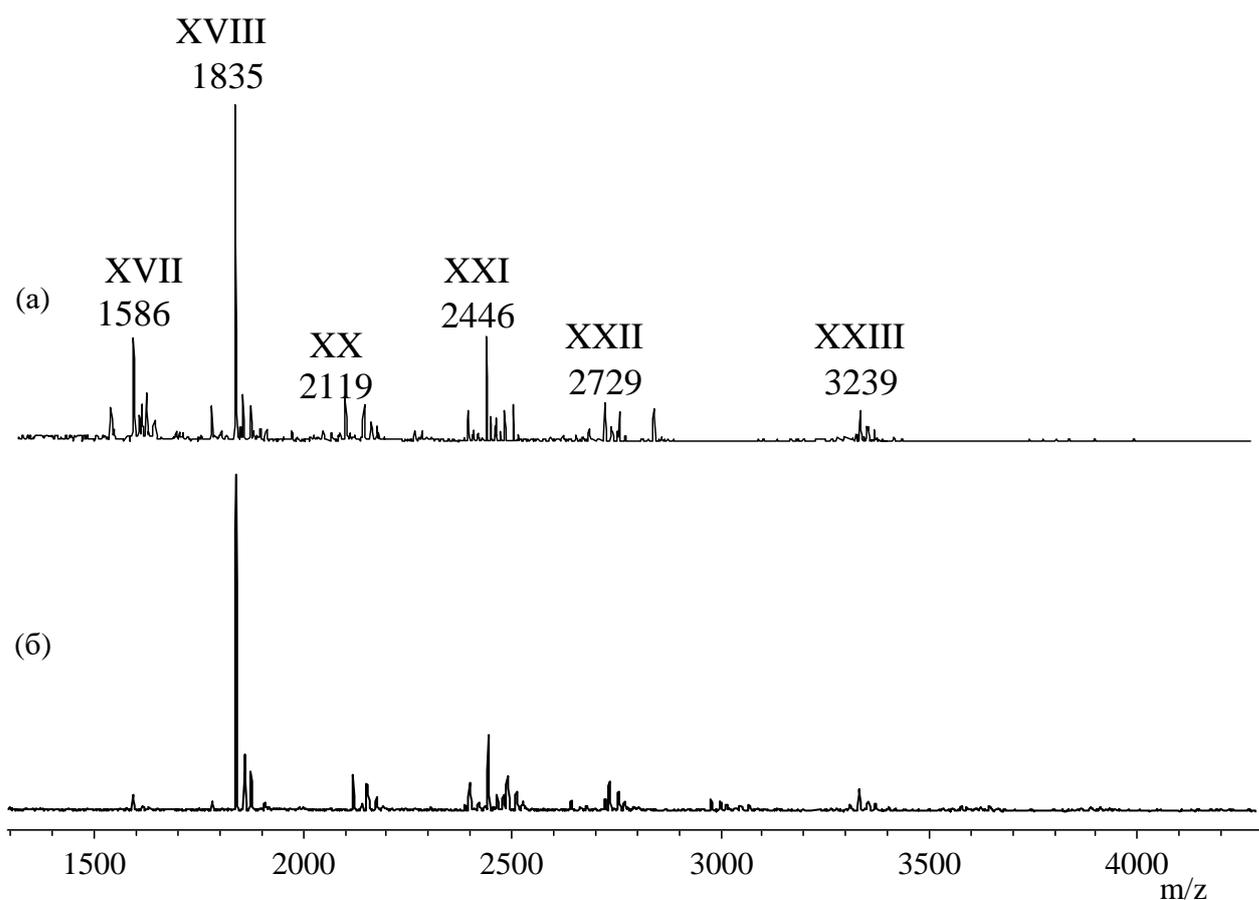


Рисунок 23. MALDI-TOF масс-спектр фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных при исходном соотношении $\text{NPCl}_2:\text{ДФП}$: 1:8 (а); 1:12 (б).

5.4.1 Синтез эпоксидных олигомеров на основе смеси ХЦФ

Синтез эпоксифосфазенов и эпоксидиановых олигомеров на смеси трех хлорциклофосфазенов осуществляли с использованием продукта реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора, полученных в присутствии 10 мол.% цинка (рис. 24 а,г). Синтез при исходном мольном соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:8 приводит к образованию полностью замещенных производных ОХФ и ДХФ и смеси пента- и гексазамещенных производных ГХФ (рис. 24 б,в). Дальнейшее увеличение исходного мольного соотношения $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ до 1:12 способствует образованию смеси полностью замещенных производных (рис. 24 д,е).

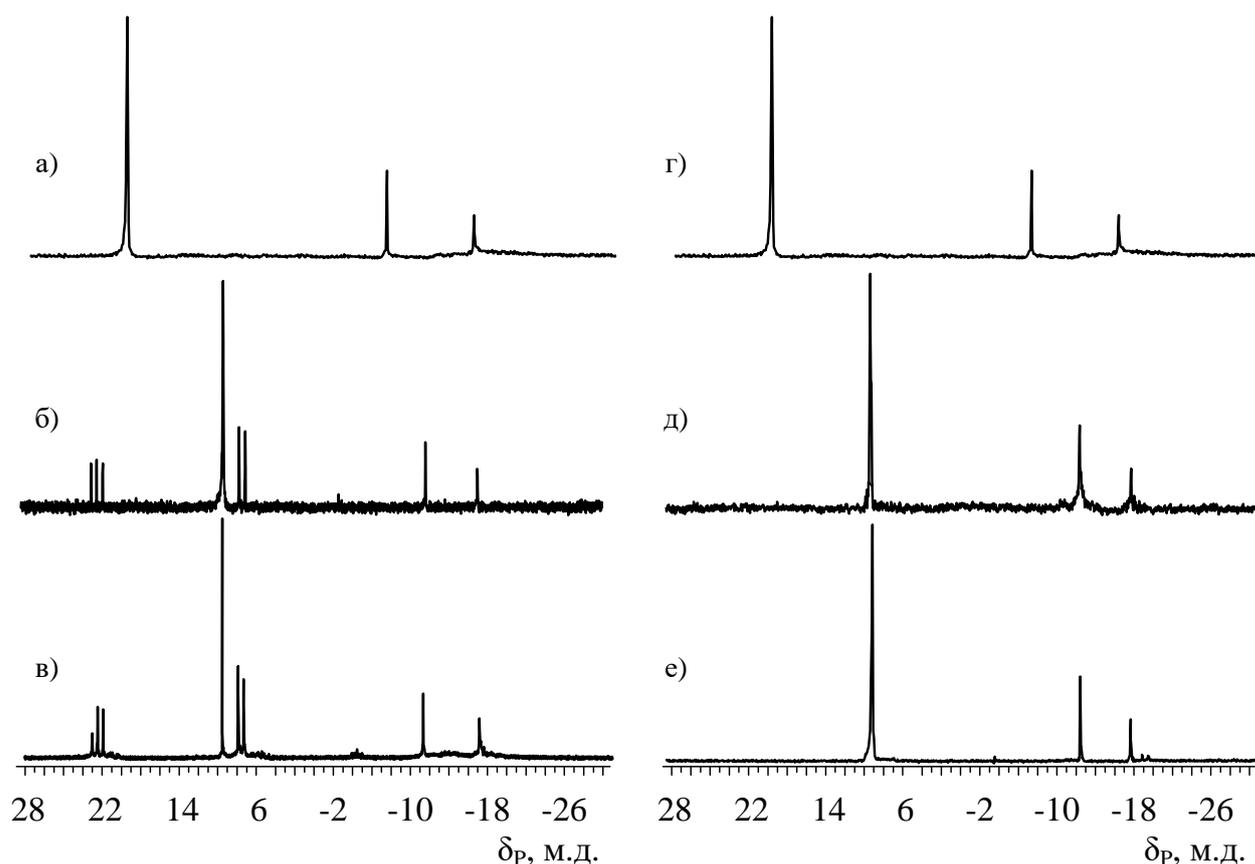


Рисунок 24. ЯМР ^{31}P -спектры: исходных хлорциклофосфазенов (а,г); ГАрФ полученных при соотношении $[\text{NPCl}_2]:\text{ДФП}$ 1:8 (б) и 1:12 (д) и эпоксидных олигомеров на их основе (в) и (е) соответственно.

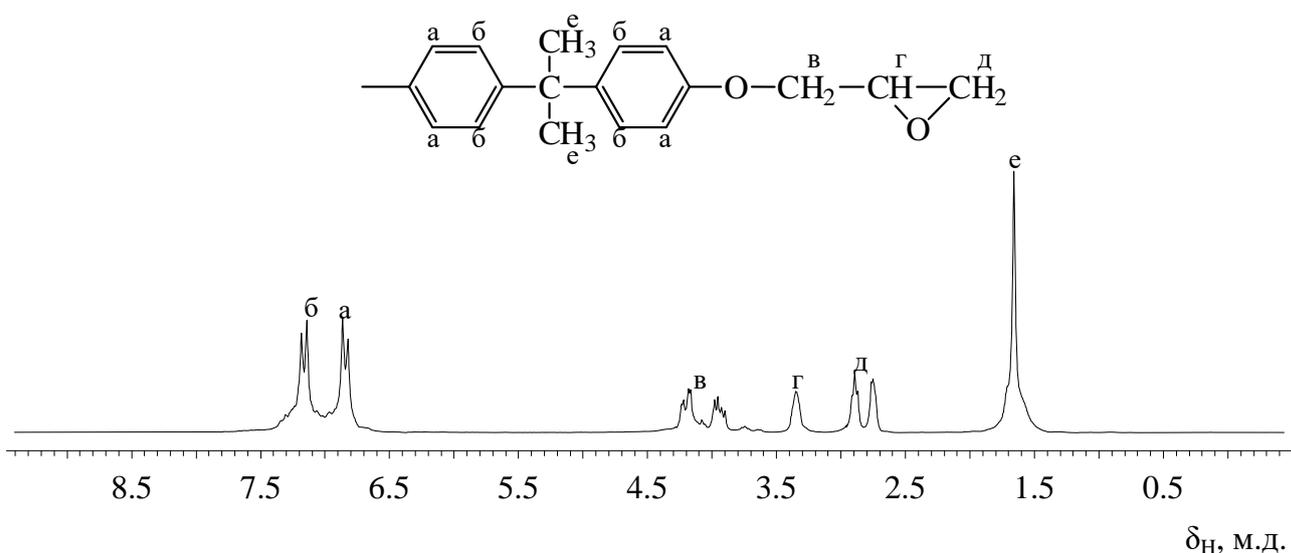


Рисунок 25. ЯМР ^1H -спектры эпоксидных олигомеров полученных при исходном мольном соотношении NPCl_2 :ДФП 1:12.

О протекании процесса эпоксидирования и малой интенсивности побочных реакций судили с помощью ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 31). Образование полностью и частично замещенных производных подтверждали качественным анализом высокомолекулярной фракции методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 32). Полностью замещенные эпоксифосфазены с массами 1835, 2446 и 3669 для производных ГХФ (XVIII), ОХФ (XVI) и ДХФ (XXIV), соответственно, присутствуют в составе обоих исследованных смесей эпоксифосфазенов. В смеси, полученной при исходном соотношении NPCl_2 :ДФП 1:8, присутствует также значительное количество неполностью замещенного производного ГХФ с массой 1586.

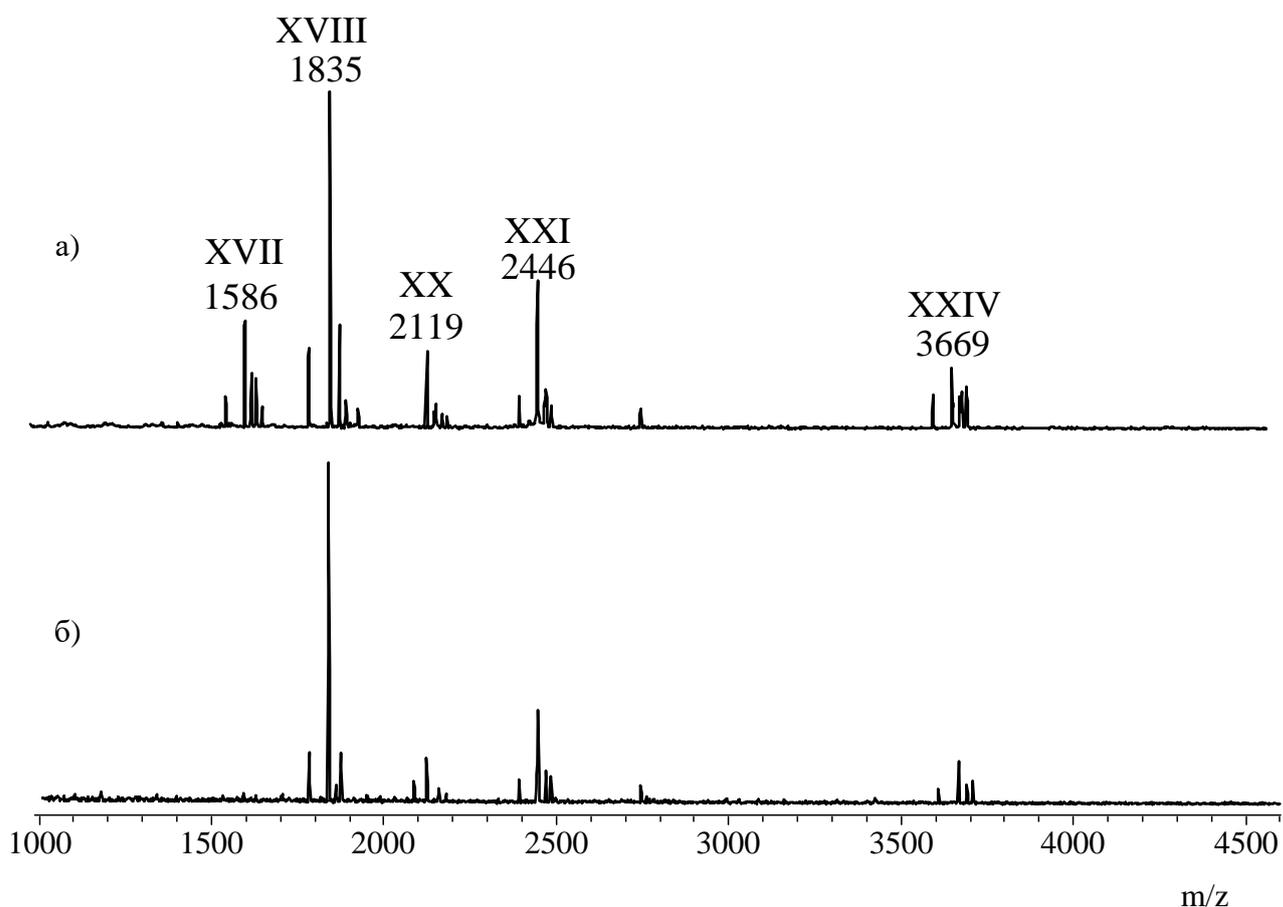


Рисунок 26. MALDI-TOF масс-спектр фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров полученных при исходном соотношении NPCl_2 :ДФП: 1:8 (а); 1:12 (б).

Получение смесей эпоксидиановых олигомеров и эпоксифосфазенов в две стадии в одном реакторе позволяет достичь полного замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов, в то время, как использование неорганического акцептора хлороводорода – карбоната калия позволяет исключить стадию очистки, необходимую при использовании аминных акцепторов. Однако при значительном избытке ДФП, необходимом для полного замещения всех атомов хлора в хлорциклофосфазенов, понижается до 1 мас.% доля фосфора в составе синтезируемых олигомеров. В то время, использование малых избытков ДФП на звено вида NPCl_2 (меньше 8 моль), приводит к образованию все тех же не полностью замещенных производных ГХФ, что и в одностадийном способе.

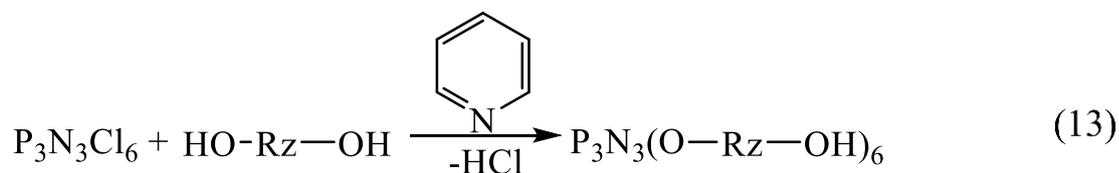
5.5 Гидроксиарилоксициклофосфазены и эпоксидные олигомеры на основе резорцина и хлорциклофосфазенов

5.5.1 Гидроксиарилоксициклофосфазены на основе ГХФ и резорцина

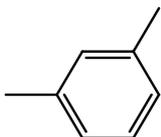
Дифенилолпропан и эпоксидные смолы на его основе нашли широкое применение в современной технике [39], при этом безопасность ДФП и его производных ставится под сомнение [106]. Известно множество производных полифункциональных фенолов или ароматических аминов, которые могут быть использованы в синтезе эпоксидных смол. Однако для синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол важную роль играет молекулярная масса этих соединений и их функциональность, определяющая долю эпоксидных групп в составе получаемых олигомеров. В качестве реакционноспособного, полифункционального фенола с малой массой могут выступать дигидроксибензолы, среди которых наиболее предпочтительным является резорцин (1,3-дигидроксибензол). Так же к достоинствам резорцина можно отнести его хорошую растворимость в воде, что значительно облегчает процесс очистки промежуточных ГАрФ.

Конденсация ХЦФ и резорцина – характерная для фосфазенов реакция нуклеофильного замещения, проходящая в присутствии акцепторов выделяющегося хлороводорода. Карбонат калия, применяемый для синтеза гидроксиарилоксициклофосфазенов реакцией ХЦФ с ДФП [реакции (10) и (11)] неприменим для реакций с участием резорцина из-за карбоксилирования резорцина с образованием малорастворимой ароматической карбоновой кислоты [107, 108].

С учетом этих ограничений, наиболее простым методом синтеза представляется использование третичных аминов, в частности, пиридина в качестве растворителя для всех исходных веществ и продуктов реакции, а также как акцептора хлороводорода – реакция (13).



Здесь и далее: Rz:



Нами предложен новый метод с использованием системы двух несмешивающихся растворителей, в качестве которых были выбраны пиридин и циклогексан. Каждый компонент системы хорошо растворяет только определенные компоненты, так пиридин растворяет резорцин и образующиеся ГАрФ, в то время как в циклогексане растворяется только исходный хлорфосфазен.

Исходное соотношение ГХФ:резорций влияет на процесс синтеза ГАрФ как при реакции в среде чистого пиридина, так и в системе пиридин + циклогексан. Зависимость степени замещения атомов хлора от исходного соотношения ГХФ:резорцин, а также общий ход реакции исследовали методом ^{31}P -ЯМР спектроскопии. Соотношения ГХФ:резорцин варьировали в диапазоне от 1:6 до 1:18.

Результаты спектроскопии показали значительную разницу между реакциями, протекающими в среде только пиридина и в двухкомпонентной системе. Общие закономерности наблюдаются при образовании частично сшитых цикломатричных олигомеров и полимеров с характерными уширенными сигналами на ^{31}P ЯМР спектре при мольном соотношении ГХФ:резорцин (1:6) (рис. 27). В случае реакции в среде пиридина увеличение количества резорцина приводит к образованию низкомолекулярных олигомерных арилоксифосфазенов, на спектре которых наблюдаются характерные пики пента- и гексазамещенных производных в области $\delta_p = 6-10, 20-24$ м.д. и $\delta_p = 9.89$ м.д. Однако, полное замещение атомов хлора в составе ГХФ происходит лишь при значительном избытке резорцина, составляющим 18 молей на 1 моль тримера.

Тоже показали и MALDI-TOF масс-спектры синтезированных олигомеров (рис. 27), содержащие на ряду с гексазамещенным производным (XXV) с m/z 790 более высокомолекулярные олигомеры с m/z 1358 (XXVI) 1468 (XXVII).

Реакция в системе пиридин + циклогексан уже при незначительном избытке резорцина (соотношение ГХФ:резорцин 1:8) приводит к полному замещению атомов хлора в тримере при этом, в отличии от продуктов полученных в среде только пиридина, отсутствуют сигналы которые свидетельствовали бы о неполном замещении атомов хлора в фосфазенах (рис. 27)

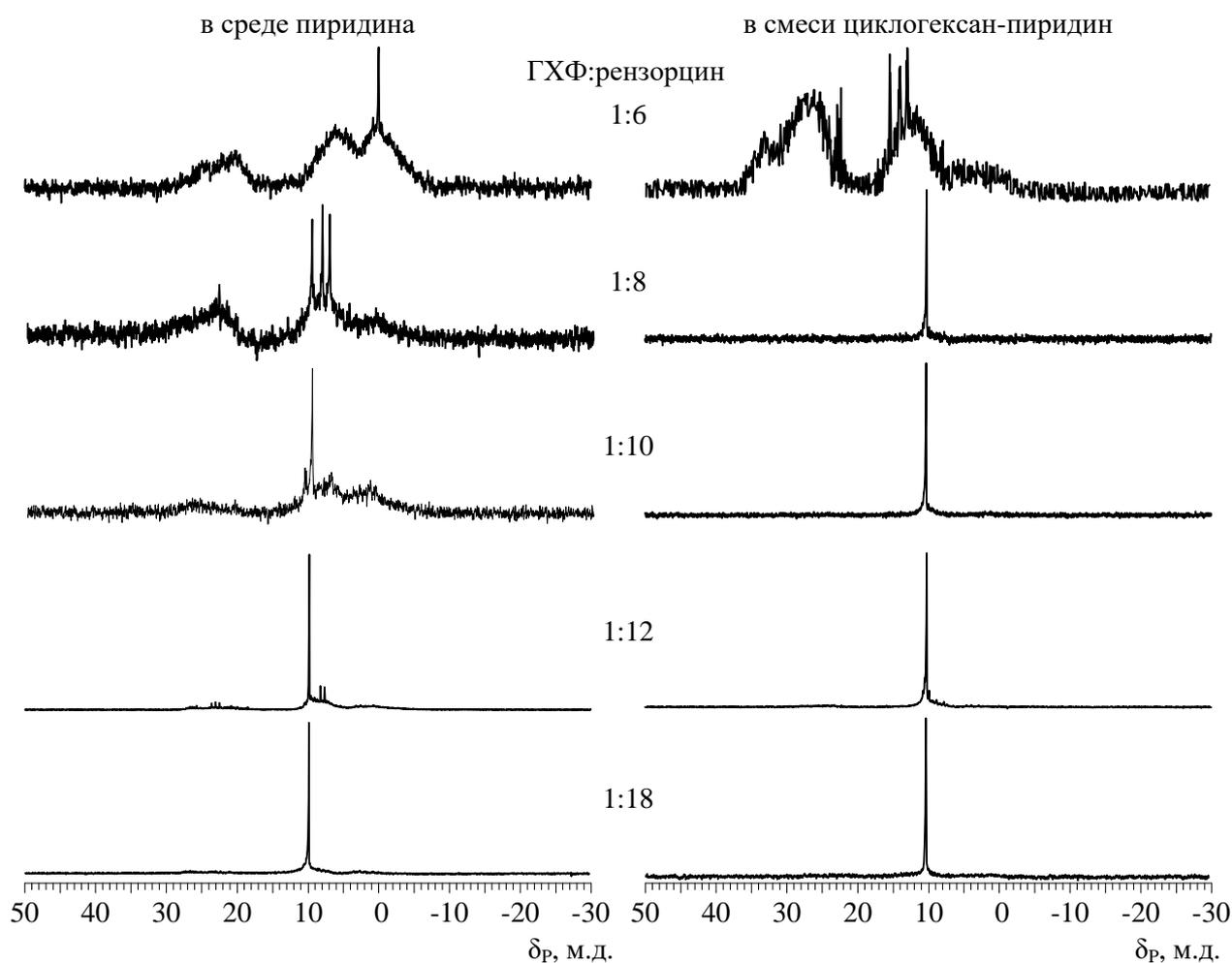


Рисунок 27. ^{31}P ЯМР спектры гидроксиариллоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина полученных в среде пиридина и смеси пиридин + циклогексан (50:50). При соотношениях ГХФ:резорцин указанных на спектрах.

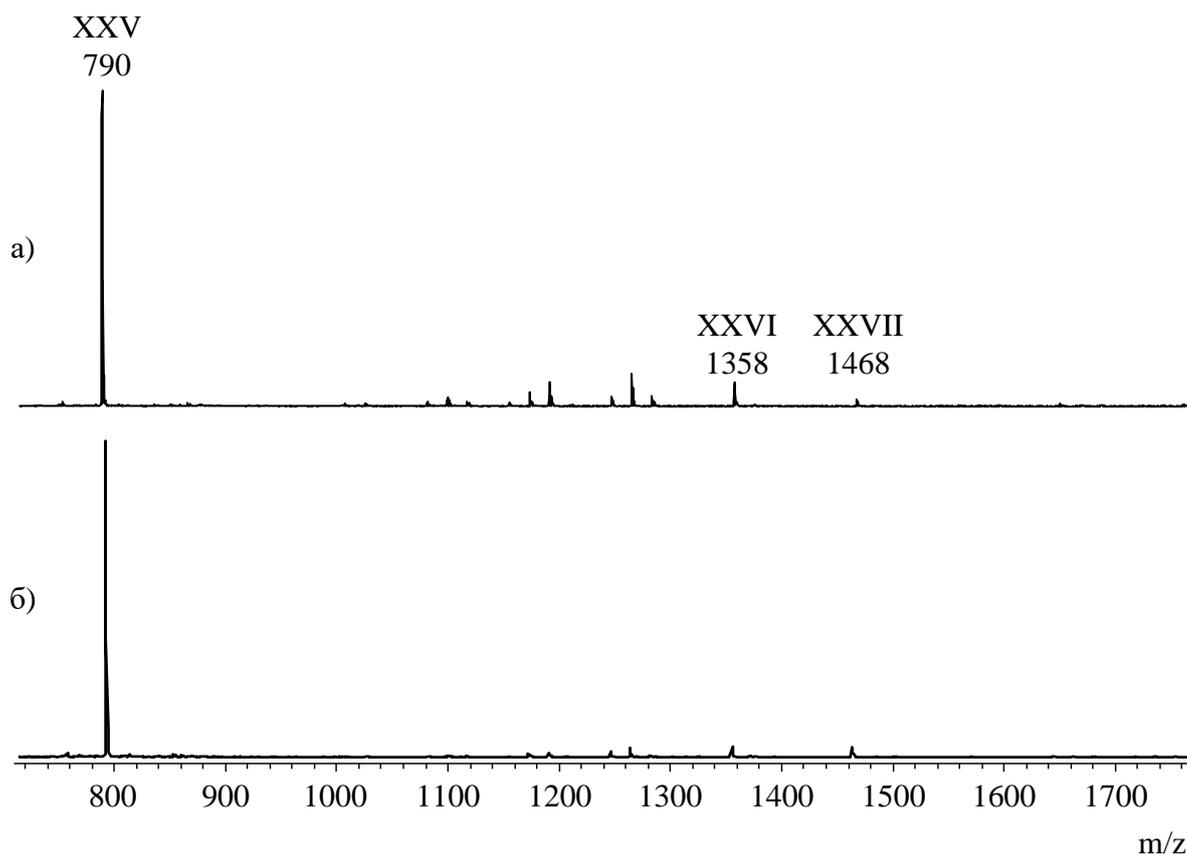


Рисунок 28. MALDI-TOF масс спектры гидроксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина полученных: а) в среде пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:18; б) в смеси пиридин-циклогесан при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12.

Таблица 10. Возможные олигомеры в реакции ГХФ с резорцином

Обозначение	Формула	m/z
XXV	$P_3N_3(O-Rz-OH)_6$	790
XXVI	$(P_3N_3)_2(O-Rz-O)_2(O-Rz-OH)_9$	1358
XXVII	$(P_3N_3)_2(O-Rz-O)(O-Rz-OH)_{10}$	1468

Образование индивидуальных соединений на основе полифункциональных реагентов при незначительном избытке одного из них необычно. Предположительно, это связано с использованием двух несмешивающихся растворителей с различной растворяющей способностью по отношению к исходным веществам и продуктам реакции. Арилоксифосфазены и

резорцин находятся в среде пиридина из-за малой растворимостью в циклогексане, в то время как ГХФ может находиться как в пиридине, так и в циклогексане. Это способствует протеканию конденсации тримера и резорцина в фазе с высоким содержанием последнего, в то время как ГХФ постепенно переходит из циклогексана в пиридин, движимый градиентом концентраций.

Данное предположение подтверждают ^{31}P ЯМР спектрами ГАрФ, полученных реакцией ГХФ и резорцина в системе пиридин + циклогексан, проведенной при разном объемном соотношении фаз растворителей (рис. 29). Результаты, описанные ранее, полученные при использовании равных объемов каждого из растворителей (рис. 29 б). Уменьшение объемной доли пиридина в смеси растворителей не оказывает значительного влияния на состав образующихся олигомеров, основным продуктом, по данным ^{31}P ЯМР спектроскопии, все также является гексазамещенное производное с характерным химическим сдвигом $\delta_{\text{P}} = 9.89$ м.д. Увеличение объемной доли пиридина в системе пиридин + циклогексан приводит к увеличению средней степени замещения атомов хлора в составе ГХФ и образованию гексазамещенного производного тримера. Это хорошо согласуется с предположением о протекании реакции в среде пиридина при постоянной миграции фосфазенов из циклогексана за счет разницы концентраций.

Попытки кристаллизации гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена – соединения XXV не увенчались успехом. Наличие в выделенном продукте кристаллической фазы оценивали методом рентгенофазового анализа, показавшего наличие исключительно аморфного гало, что свидетельствует о полном отсутствии дальнего и среднего порядка в полученном соединении. Анализ методом ДСК показал наличие одного размытого пика в температурном интервале 200-215 °С.

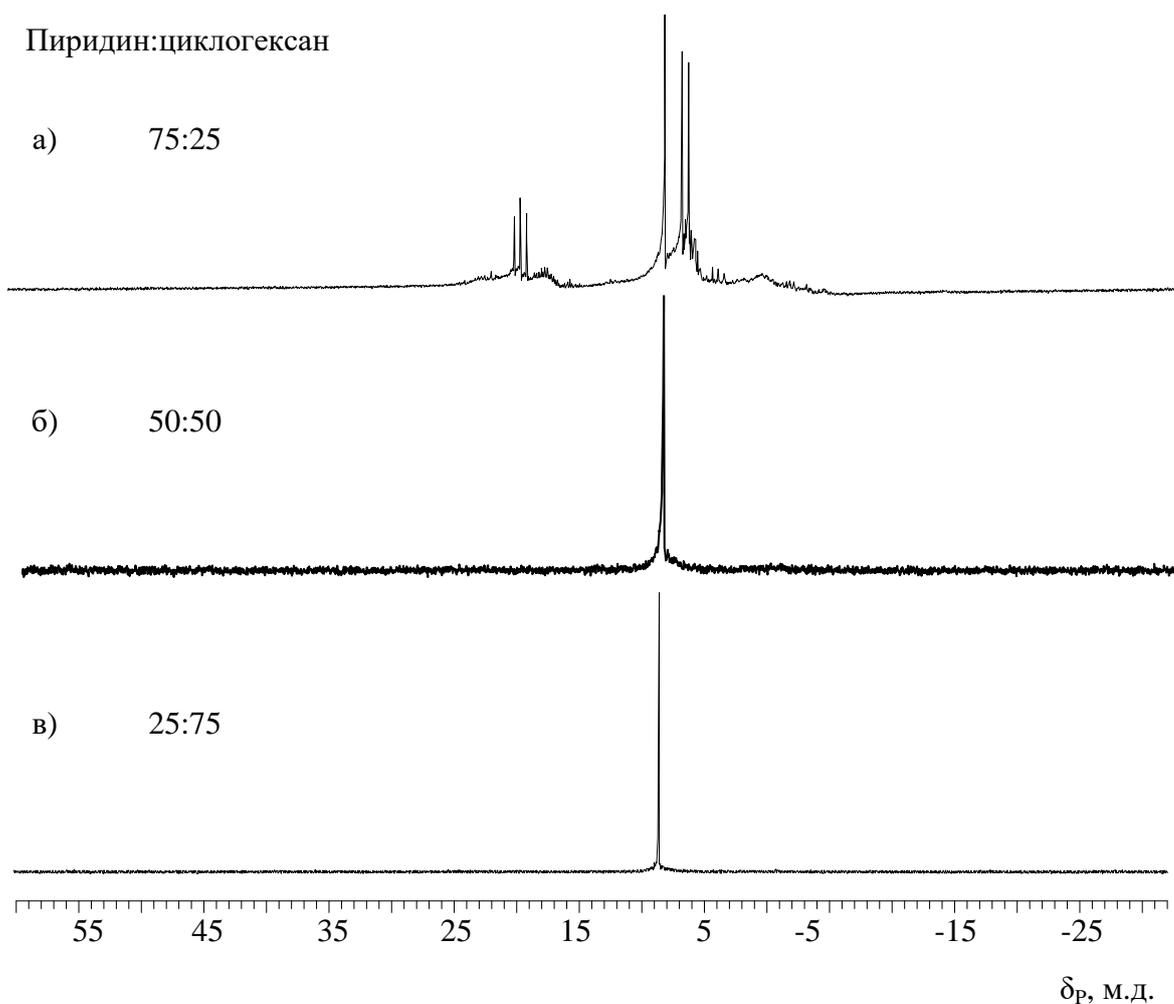


Рисунок 29. ^{31}P ЯМР спектры гидроксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина полученные в смеси пиридин + циклогексан при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12 и объемных соотношениях смеси пиридин циклогексан указанных на рисунке.

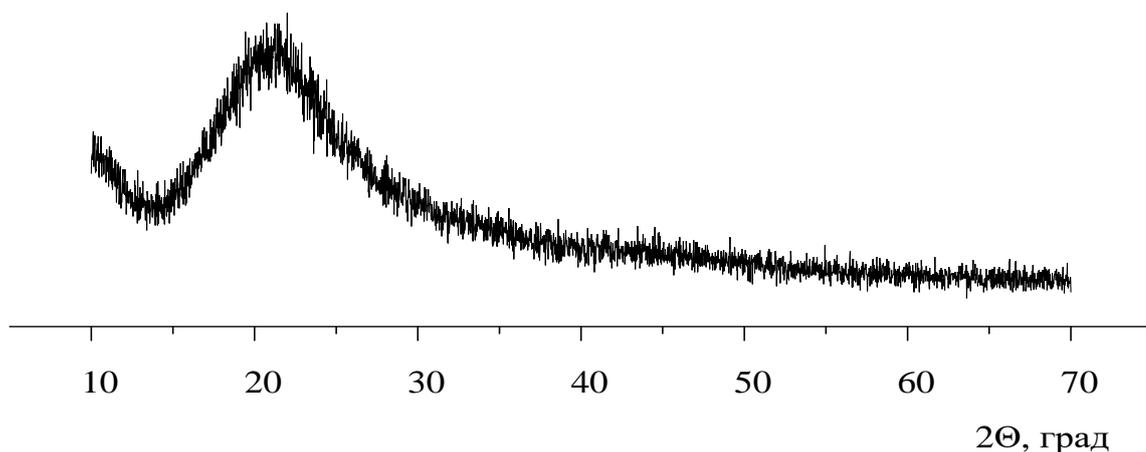


Рисунок 30. Рентгенограмма образца ГАрФ полученного в среде циклогексана и пиридина (50:50) при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12.

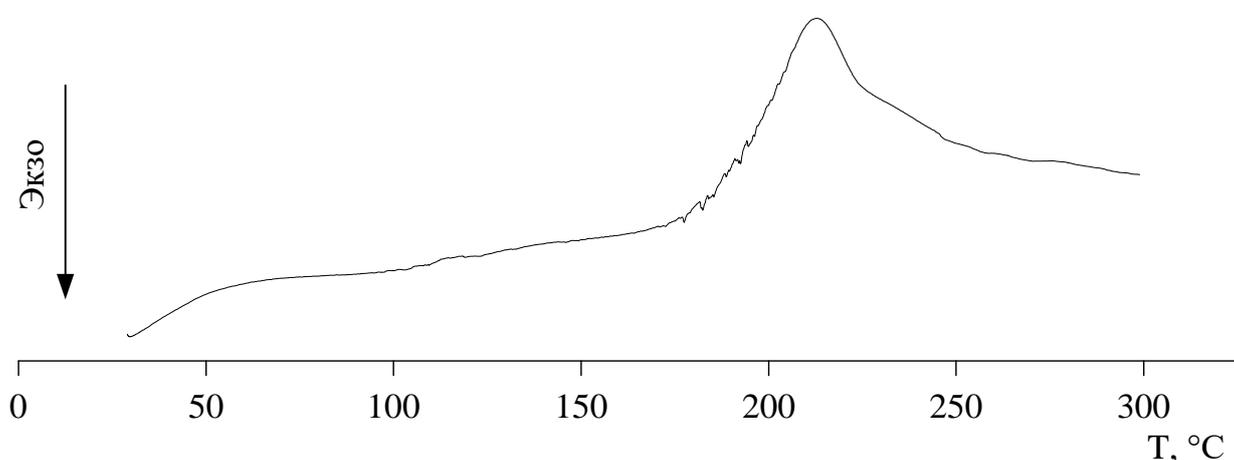
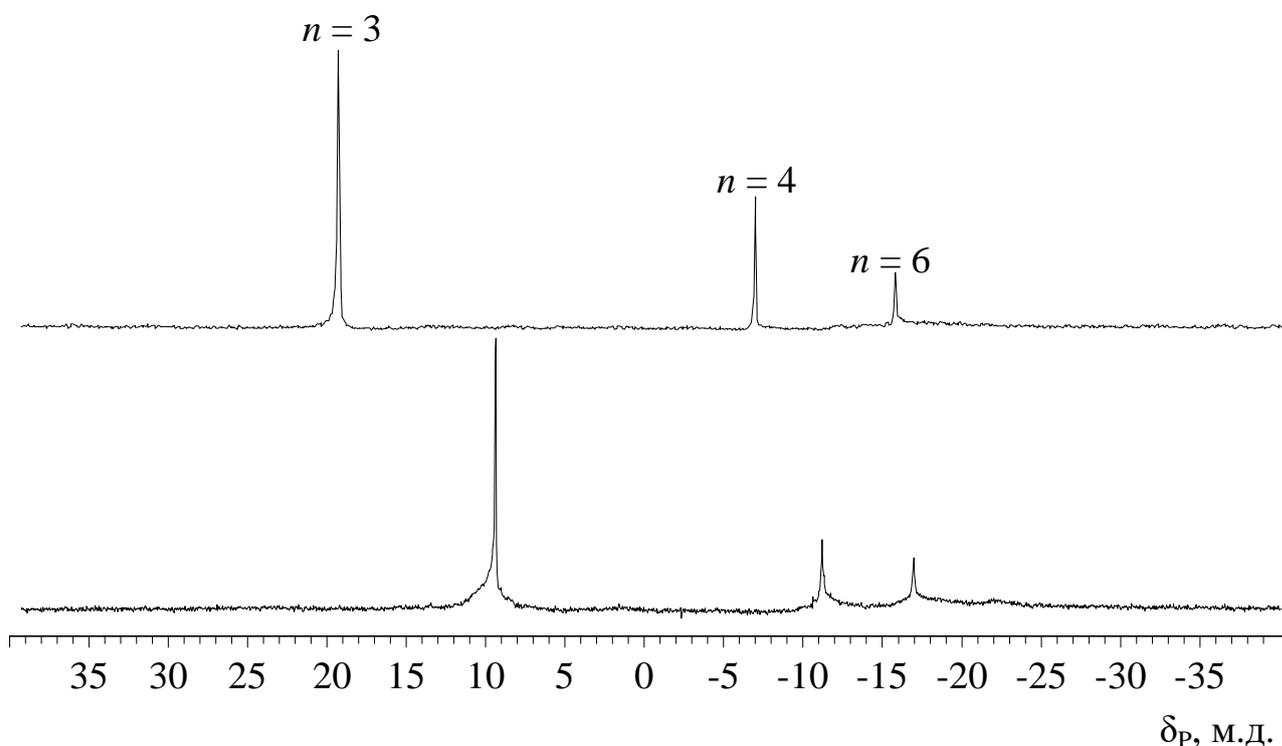
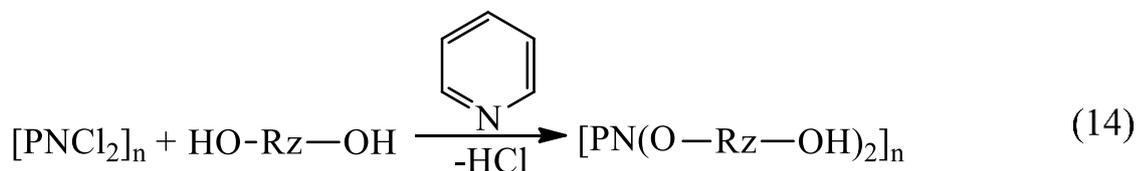


Рисунок 31. Кривая ДСК продукта полученного в равнообъемной смеси пиридин + циклогексан при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12.

Получение ГАрФ конденсацией ГХФ и резорцина показало принципиальную возможность осуществления этого процесса с образованием преимущественно, полностью замещенного индивидуального производного тримера. Осуществление реакции в системе несмешивающихся растворителей пиридин + циклогексан, позволяет получать искомые ГАрФ в присутствии минимальных избытков резорцина. Синтезированные олигомеры могут быть использованы для получения эпоксидных и других фосфазенсодержащих олигомеров.

5.5.2 Гидроксиарилоксифосфазены на основе смеси хлорциклофосфазенов и резорцина

Аналогичная реакция с резорцином была проведена на основе смеси хлорциклофосфазенов, полученной реакцией частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в присутствии металлического цинка (1) (рис 32а).



^{31}P -ЯМР спектры исходной смеси хлорциклофосфазенов (а), и продуктов их реакции с резорцином (б). Мольное соотношение $[\text{NPCl}_2]$ 1:4, соотношение пиридин:циклогесан 50:50.

Конденсация смеси ХЦФ и резорцина протекает с полным замещением атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов, что подтверждается синглетными сигналами на ^{31}P -ЯМР спектре в области $\delta_{\text{P}} = 9,89$ м.д., $\delta_{\text{P}} = -10,79$ м.д и $\delta_{\text{P}} = -17$ м.д., хорошо согласующимися с литературными данными [2] и подтверждается данными MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 33). В состав олигомеров входит три основных ГАрФ – производные ГХФ (XXV), ОХФ (XXVIII) и ДХФ (XXIX) с массами 790, 1052, 1578. Среди продуктов реакции присутствуют

незначительные количества более высокомолекулярных олигомеров, представляющих собой димеры, соединенные одним (XXVI) или двумя (XXVII) молекулами резорцина.

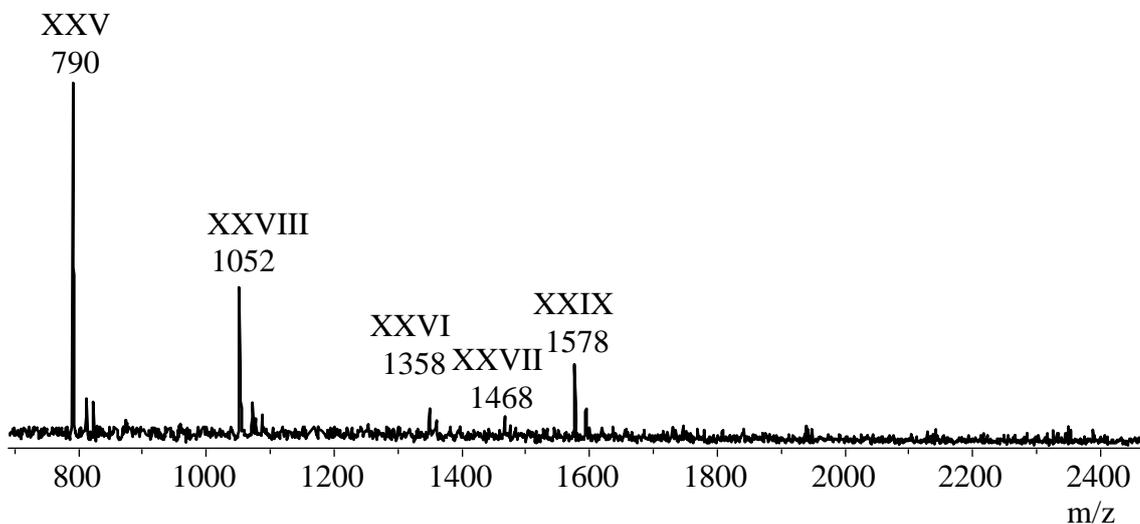


Рисунок 32. MALDI-TOF масс спектры гидроксиариллоксифосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов и резорцина.

Таблица 11. Возможные соединения образующиеся в реакции смеси хлорциклофосфазенов с резорцином

Обозначение	Формула	m/z
XXV	$P_3N_3(O-Rz-OH)_6$	790
XXVIII	$P_4N_4(O-Rz-OH)_8$	1052
XXVI	$(P_3N_3)_2(O-Rz-O)_2(O-Rz-OH)_8$	1358
XXVII	$(P_3N_3)_2(O-Rz-O)(O-Rz-OH)_{10}$	1468
XXIX	$P_6N_6(O-Rz-OH)_{12}$	1578

Конденсацией смеси ХЦФ и резорцина в смеси циклогексан + пиридин получены ГАрФ, содержащие, в отличие от производных ДФП, полностью замещенные производные. Это обусловлено, на наше мнение, как постоянно поддерживаемым в реакционной зоне избытком дифенола, так и меньшими, по сравнению с ДФП, стерическими затруднениями при реакции. Смесь указанного ГАрФ с преимущественным содержанием трех циклических производных,

может быть использована для эпоксицирования. Нами была исследована модельная реакция на тримерном производном резорцина.

5.5.3 Эпоксидные олигомеры на основе производных ГХФ и резорцина

Эпоксицирование проводили избытком ЭХГ в присутствии спиртового раствора щелочи (15).

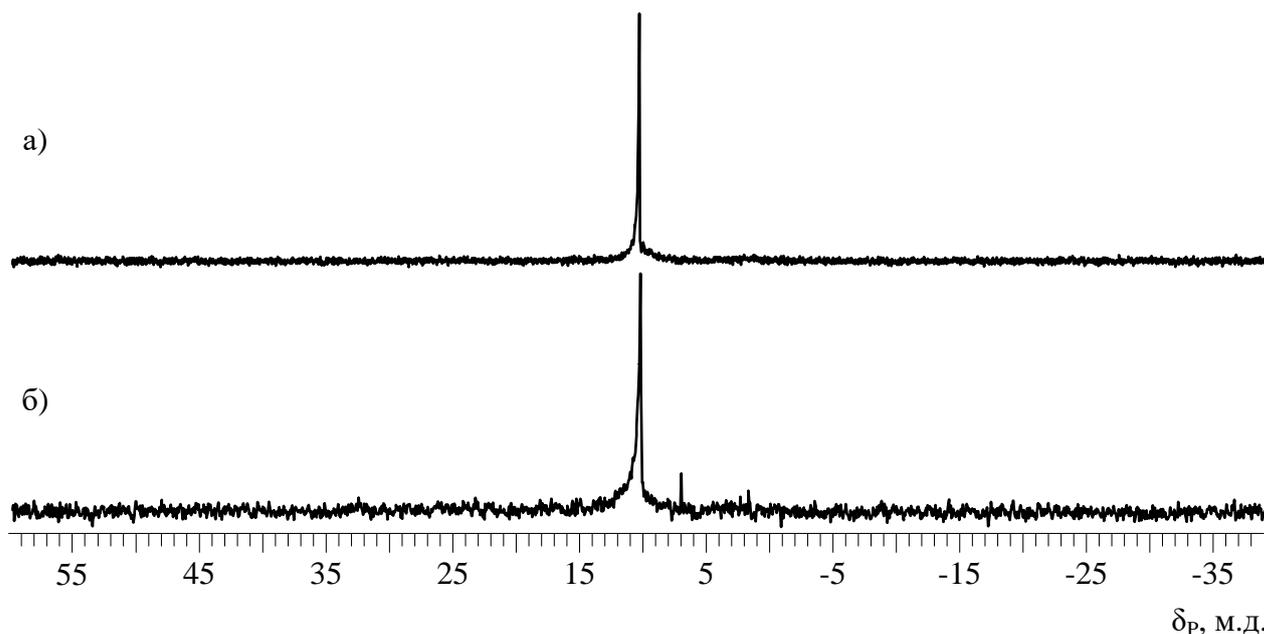
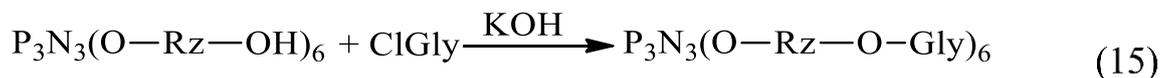


Рисунок 33. ^{31}P ЯМР спектры исходного ГАрФ (а) и эпоксидного олигомера на его основе (б).

Эпоксицирование ГАрФ протекает, не затрагивая фосфазеновый цикл (рис. 34 б). О завершении процесса судили с помощью ^1H ЯМР спектрометрии, по образованию характерных сигналов глицидильного фрагмента и отсутствию сигналов в области 3,5 – 3,8 м.д., характерных для продуктов побочных реакций (рис. 35).

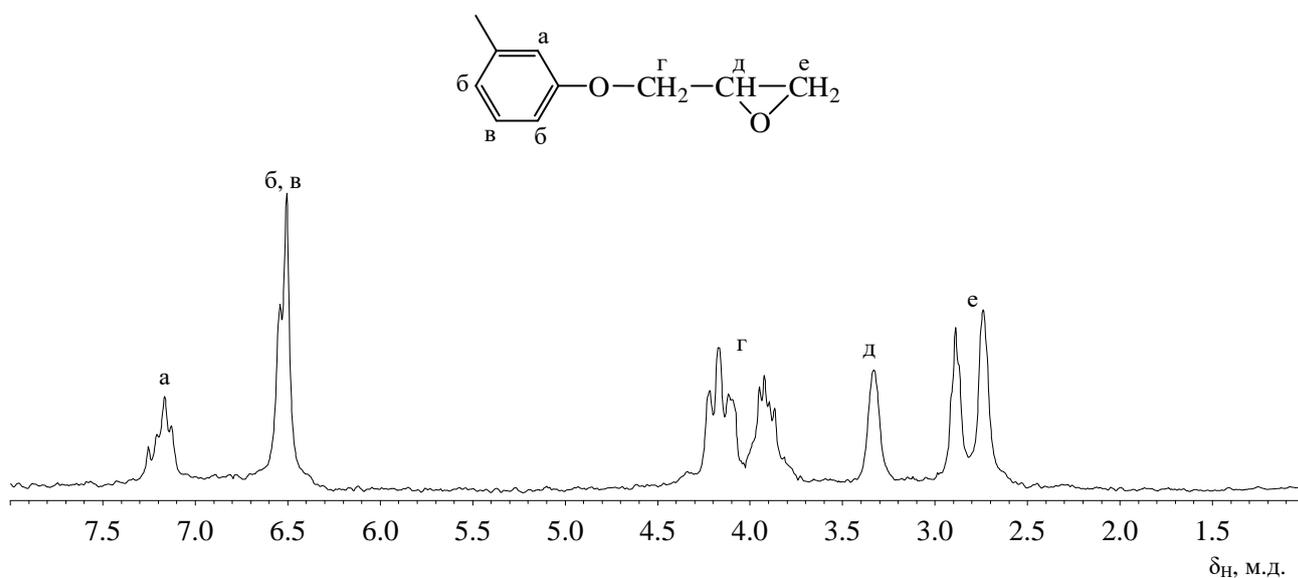


Рисунок 34. ^1H ЯМР спектр резорцинового эпоксидного олигомера, полученного в спиртовом растворе щелочи

Протекание эпоксидирования ГАрФ подтверждается и данными MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 36). Основным продуктом реакции является гексаэпоксид с массой 1126. На спектре присутствуют пики, характерные для ионизированной формы эпоксифосфазена с одним или двумя ионами K^+ (мол. масса 1165 и 1204). В системе также проявляется соединение представляющее собой пентаэпоксидированное производное гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена XXIX с $m/z = 1069$ (табл. 12).

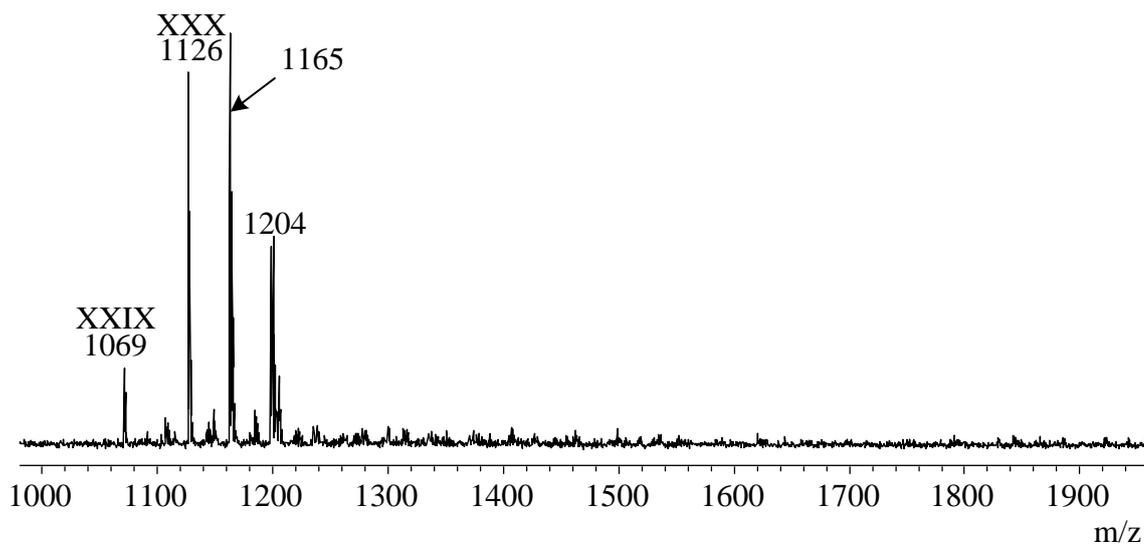


Рисунок 35. MALDI-TOF масс спектры эпоксиариллоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина.

Таблица 12. Возможные эпоксифосфазены на основе резорцина

Обозначение	Формула	m/z
XXIX	$P_3N_3(O-Rz-OH)(O-Rz-O-Gly)_5$	1069
XXX	$P_3N_3(O-Rz-O-Gly)_6$	1126

Полученные продукты представляют собой по сути смесь двух соединений с эпоксидным числом 19,5 при расчетном значении для гексаэпоксида 22,9 а для пентазамещенного 20,1. Столь незначительное расхождение в найденном и вычисленном значении эпоксидного числа ФЭО свидетельствует о незначительном содержании возможных примесей. Олигомеры содержат около 8% фосфора и отверждаются обычными для эпоксидных соединений отвердителями (амины, ангидриды) с образованием полностью негорючих композиций.

5.6 Возможные направления использования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

Для определения возможных направлений использования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) были взяты три серии образцов на основе смесей эпоксидных олигомеров, полученных одностадийным, однореакторным методом (раздел 5.2) при исходных мольных соотношениях ГХФ:ДФП от 1:8 до 1:12 и содержащих от 30 до 50 мас.% фосфазеновой фракции. (таблица 13).

Таблица 13. Некоторые характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

	Образец №		
	1	2	3
Содержание фосфазеновой фракции, мас.%	36	41	49
Содержание фосфора	3,08	2,26	1,79
Эпоксидное число	17,1	18,9	20,0

5.6.1 Огнестойкость и адгезионные характеристики ФЭО

Горючесть композиций на основе эпоксидных олигомеров важная характеристика, показывающая пригодность этих олигомеров для эксплуатации в различных условиях. Для определения стойкости к горению были взяты три серии образцов на основе фосфазенсодержащих олигомеров (табл. 13) отвержденных с помощью МТГФА по режиму 1 час при 100°C, 3 часа при 120°C и 7 часов при 150°C.

Таблица 14. Характеристики горючести композиций на основе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров полученных одностадийным способом.

Образец №	Содержание гель-фракции, %	Горизонтально закрепленный образец		Вертикально закрепленный образец			Кислородный индекс
		время горения, с	скорость горения, мм/мин	время горения (сек) образца после приложения пламени		наличие горящих капель	
				первого	второго		
I	90	13	0	13	22	нет	28
II	92	22	2	20	26	нет	27
III	93	60	10	150	-	нет	26

Испытание отвержденных образцов в виде стержней размером 5 x 5 x 100 мм на горючесть проводили, в соответствии с методикой ГОСТ 28157-89 [109], при закреплении их в горизонтальном и вертикальном положениях. При поджигании в горизонтальном положении образцов полученных при соотношении ГХФ:ДФП 1:8 и 1:10 горение не поддерживается и наблюдается полное затухание после тления. Образец полученный при соотношении ГХФ:ДФП 1:12 самозатухает в течение 60 с, при этом скорость горения составляет 10 мм/мин.

Вертикальное сжигание этого образца показало, что он затухает спустя 150 секунд после первого внесения в пламя и не удовлетворяет требованиям по

огнестойкости. Образцы полученные при соотношении ГХФ:ДФП 1:8 и 1:10 затухают, как при первом, так и при втором внесении в пламя. При этом независимо от содержания фосфазеновой фракции не наблюдается падения горящих капель, поджигающих гигроскопичную вату. При горении всех образцов образуется плотная коксовая «шапка» по форме образца.

Для исследованных образцов, по методике ГОСТ 21793-76 [110], было определено значения кислородного индекса составляющее 28, 27 и 26% для образцов полученных при соотношениях ГХФ:ДФП 1:8, 1:10 и 1:12 соответственно.

Ранее была показана возможность эффективного применения эпокси фосфазенов для модификации эпоксидных связующих для органо- и углепластиков [111].

В настоящей работе изучена зависимость некоторых свойств композиции на основе ФЭО, полученных одностадийным способом (раздел 5.2) и отвержденных диаминодифенилсульфоном, от массовой доли фосфазеновой фракции в составе эпоксиолигомеров.

Как видно из таблицы 15 10% содержание фосфазеновой фракции в составе эпоксидного связующего увеличивает адгезию к металлу на ~20% по сравнению с немодифицированной композицией, при этом ударная вязкость композиции возрастает примерно в 3 раза, уже при 2,5%-ном содержании ФЭО

Таблица 15. Зависимость прочности при сдвиге и ударной вязкости от содержания фосфазеновой фракции для композиций на основе эпоксидных олигомеров полученных одностадийным способом.

Содержание фосфазеновой фракции в составе эпоксидных олигомеров, мас.%	0	2,5	5	10	15	20
Прочность при сдвиге клеевого соединения стальных пластин, МПа	6,6	6,78	7,38	7,81	7,51	7,43
Ударная вязкость, кДж/м ²	24,9	72,2	52	62,1	-	-

5.6.2 Реологические и реокинетические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных одностадийным методом¹

ФЭО, полученные методом одностадийного синтеза, уже содержат в своём составе высокомолекулярного фосфазенового модификатор, однако его наличие может значительно изменять их реологические характеристики и влиять на процесс отверждения. Поскольку такие олигомеры обладают пониженной горючестью, они представляют большой практический интерес и требуют предварительной оценки их реологических свойств, особенно в сравнении с ЭД-20. Исследования проводили для эпоксидных олигомеров, полученных одностадийным способом при исходном мольном соотношении ГХФ:ДФП 1:8 содержание диановой фракции около 50% (образец 3 таблицы 13). В качестве отвердителя использовали эквивалентное количество изометилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА).

Наличие в составе эпоксидных олигомеров эпоксифосфазеновой фракции с молекулярной массой > 1300 приводит к росту их вязкости при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с ЭД-20, более чем на два порядка. Повышение температуры способствует ее существенному снижению и при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ она становится практически одинаковой с ЭД-20 (рис.37).

Введение в ФЭО расчетных количеств низковязкого отвердителя МТГФА значительно снижает вязкость олигомера (рис. 38).

¹ Исследование выполнено на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского Технологического Университета под руководством проф. Симонова-Емельянова И.Д.

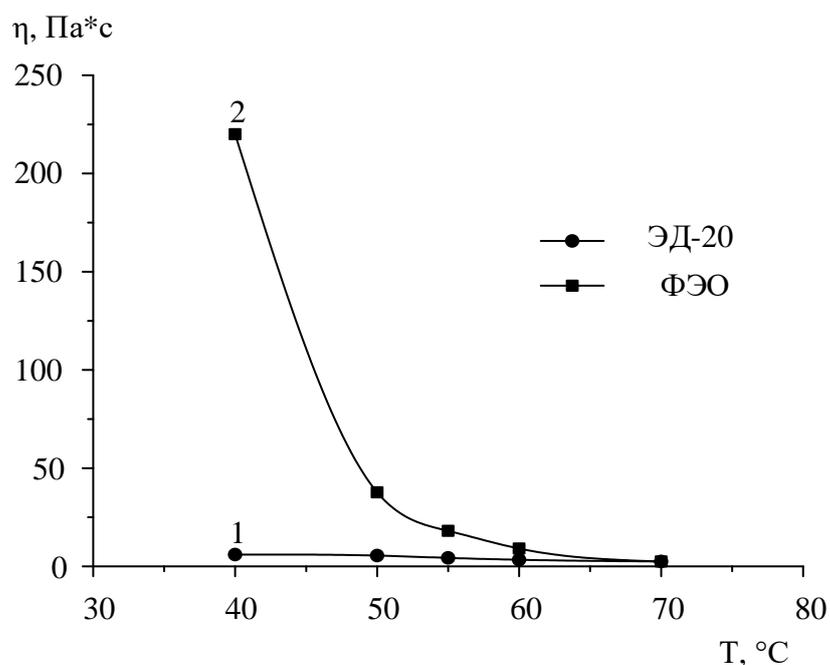


Рисунок 36. Зависимость вязкости ФЭО и ЭД-20 от температуры

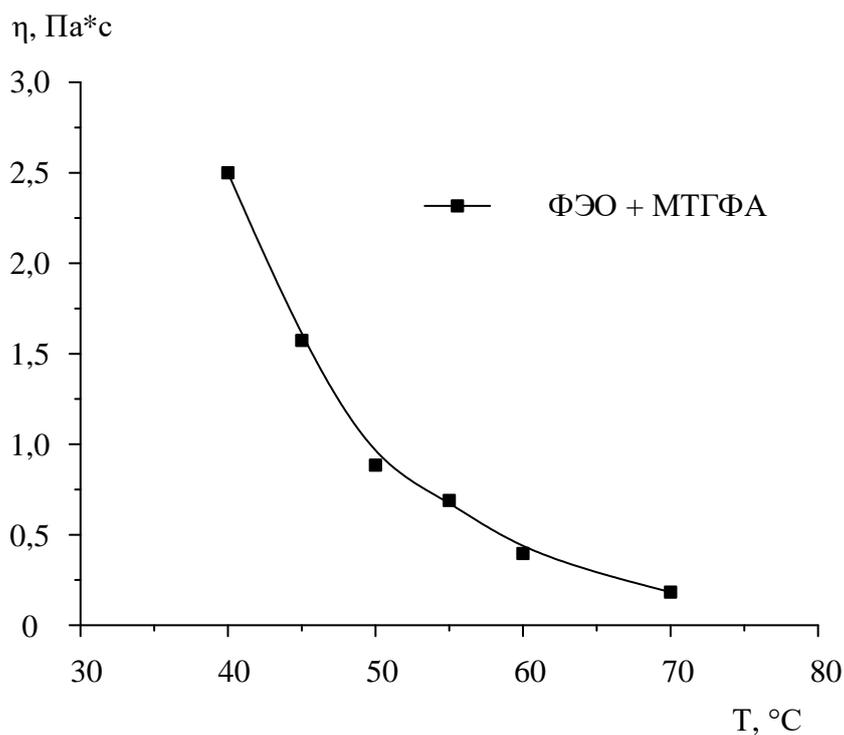


Рисунок 37. Температурная зависимость вязкости систем ФЭО+МТГФА при постоянной скорости сдвига $\gamma = 120 \text{ c}^{-1}$.

Ниже приведены значения энергии активации вязкого течения при разных скоростях сдвига для системы ФЭО + МТГФА:

$\gamma, \text{ c}^{-1}$	70	120	150
E, кДж/моль	86	76	75

Близость значений вязкости систем ФЭО+МТГФА и системы на основе ЭД-20 при 60 °С позволяют получать низковязкие составы полимерных связующих для качественной пропитки волокнистых наполнителей при получении армированных пластиков.

Пропитка наполнителей и получение изделий – армированных полимерных композиционных материалов в значительной степени зависит от времени жизни полимерных связующих.

Реокинетические кривые систем ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА, полученные при 90°С, приведены на рисунке 39.

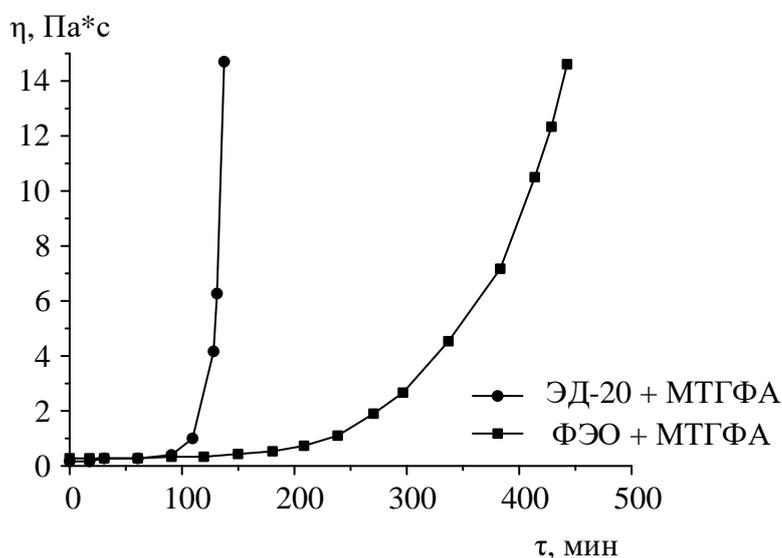


Рисунок 38. Изменение вязкости в процессе отверждения для систем ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА при 90°С.

Наличие эпоксифосфазенов в составе эпоксидных олигомеров снижает скорость реакции процесса отверждения по сравнению с ЭД-20. Для системы ФЭО+МТГФА резкий рост вязкости наблюдается после 300 минут реакции, в то время, как в системе ЭД-20+МТГФА он наблюдается уже после 100 минут нагревания.

По реокинетическим кривым (рис. 39) были определены значения времени гелеобразования для системы ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА составившие 335 и 115 минут соответственно. Увеличение времени жизни композиции с ФЭО

является положительным фактом, так как позволяет лучше осуществить процесс пропитки материала.

Использование системы ФЭО+МТГФА позволяет расширить диапазон температур отверждения. Так фосфазенсодержащая композиция отверждается при 180-200°C без нарушения монолитности, в то время как система ЭД-20+МТГФА вспенивается при температурах свыше 140°C.

Меньшую скорость реакции отверждения возможно скорректировать, увеличив температуру процесса, однако это приводит к увеличению скорости усадочных процессов и остаточных напряжений (рис. 40 и 41).

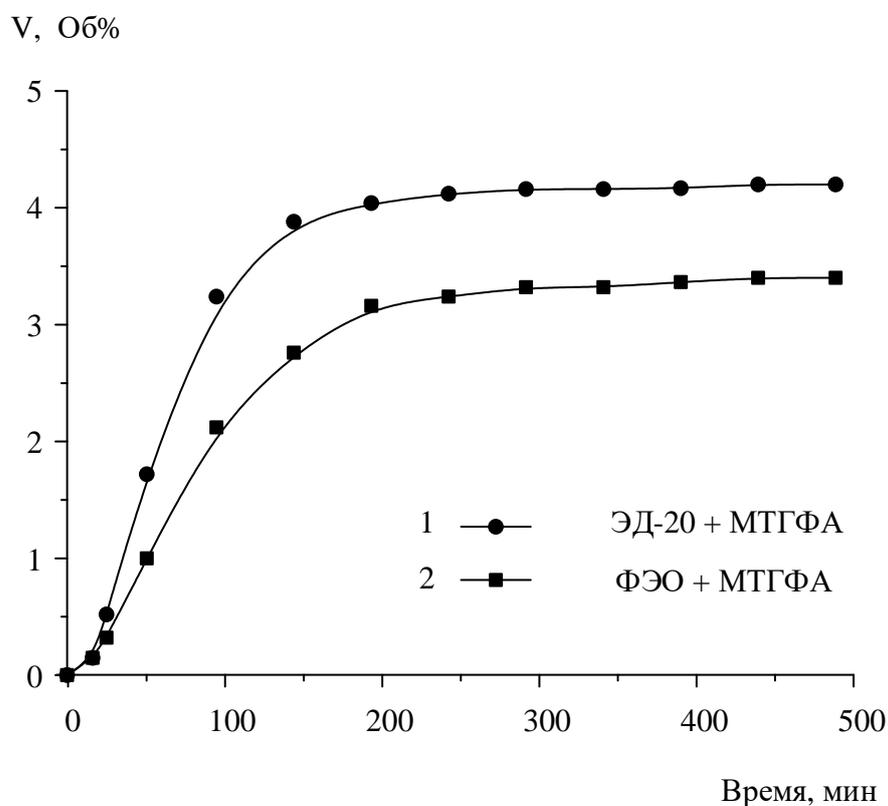


Рисунок 39. Зависимость объемной усадки в процессе отверждения систем ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА при 90°C.

Остаточные напряжения в композиционных материалах возникают в процессе усадки при отверждении полимерных систем (усадочные напряжения) в технологическом процессе при нагревании или охлаждении, или в ходе эксплуатации (термические напряжения). На рисунке 41 приведена

зависимость уровня остаточных напряжений при отверждении систем ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА при различных температурах

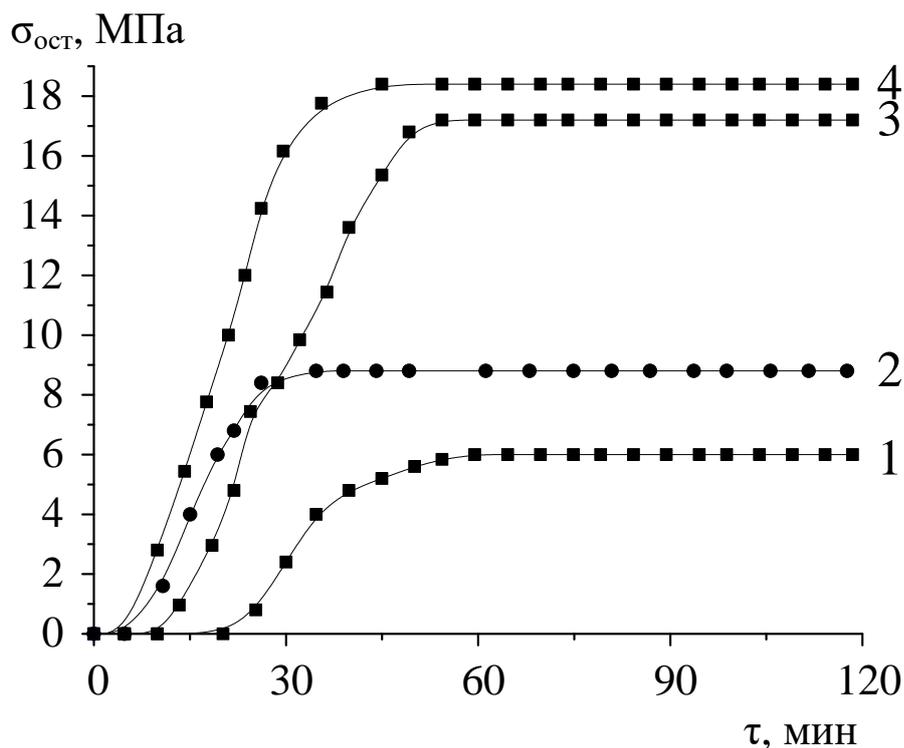


Рисунок 40. Нарастание остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) в процессе отверждения для систем ФЭО+МТГФА при 120 (1) 140 (3) и 160°C (4) и ЭД-20+МТГФА при 120 °C (2).

В системе ФЭО+МТГФА, отвержденной при 120°C уровень остаточных напряжений составляет $\sigma_{ост} = 5,8$ МПа (кривая 1), что на 25% ниже, чем аналогичный показатель для системы ЭД-20+МТГФА $\sigma_{ост} = 8$ МПа (кривая 2).

Повышение температуры процесса отверждения для системы ФЭО+МТГФА до 140-160 °C приводит к росту остаточных напряжений примерно в ~3 раза (до 17-18МПа), что составляет около 20% от прочности композиции.

Максимальное снижение остаточных напряжений при отверждении системы ФЭО+МТГФА возможно при использовании ступенчатого режима нагрева.

Наличие в ФЭО фосфазенового компонента, приводит к повышению температуры стеклования отвержденной композиции, составляющей, по данным

термомеханического анализа $T_c = 180^\circ\text{C}$, что на $\sim 30^\circ\text{C}$ выше температуры стеклования для композиций на основе смолы ЭД-20 ($T_c = 150^\circ\text{C}$).

Термостойкость отвержденных композиций на основе ФЭО и ЭД-20 оценивали по данным термогравиметрического анализа (рис. 42)

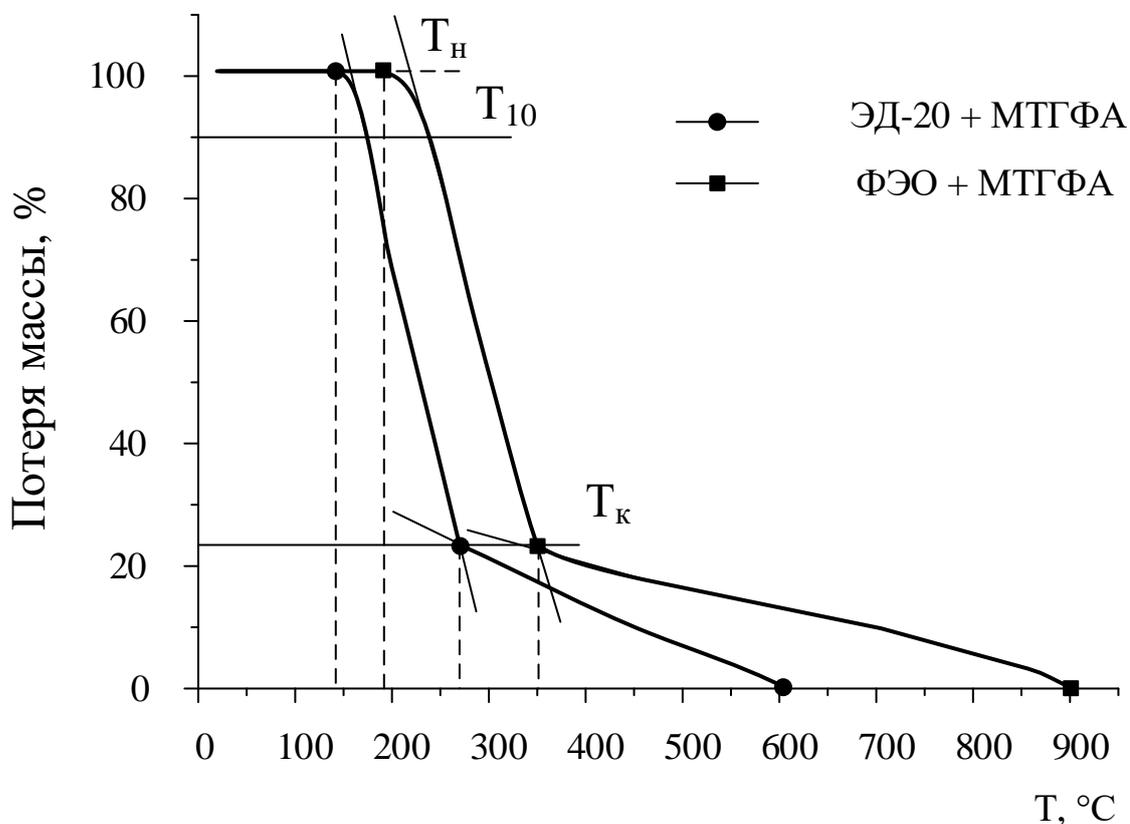


Рисунок 41. Кривые ТГА системы ФЭО+МТГФА отвержденной при 140°C (1) и ЭД-20 + МТГФА отвержденной при 120°C (2).

Для систем ФЭО+МТГФА и ЭД-20+МТГФА температуры начала деструкции (T_H) равны 187 и 150°C , а значения температуры 10%-ной потери массы 230 и 196°C соответственно.

Температурный интервал интенсивной деструкции системы ФЭО + МТГФА изменяется от 187 до 350°C , а для ЭД-20 + МТГФА – от 150 до 272°C .

Таким образом, наличие в составе эпоксидной смолы 10-40% эпоксифосфазенов позволяет использовать эти олигомеры для получения армированных пластиков с комплексом технологических свойств, превосходящих традиционные системы на основе ЭД-20.

6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6.1 Характеристики исходных соединений [112]

Пентахлорид фосфора – бесцветное кристаллическое вещество, с зеленоватым оттенком. Дымит во влажном воздухе вследствие гидролиза. $T_{пл.} = 160^{\circ}\text{C}$, $M = 208,2$ г/моль. Хорошо растворим в четыреххлористом углероде, сероуглероде. Ограниченно растворим в бензоле, диэтиловом эфире. Бурно реагирует с водой. Использовали без дополнительной очистки.

Хлорид аммония – белый кристаллический, слегка гигроскопичный порошок без запаха. Легко растворим в холодной воде, растворим в этаноле. $M = 53,5$ г/моль. Использовали без дополнительной очистки.

Хлорбензол – бесцветная жидкость с характерным запахом; $T_{кип.} = 131,7^{\circ}\text{C}$. Плохо растворим в воде, смешивается с органическими растворителями. $M = 112,6$ г/моль. Очищали перегонкой при 131°C .

Цинк – хрупкий переходный металл голубовато-белого цвета. При нагревании реагирует с галогенами, с образованием галогенидов. Обладает токсичными свойствами. $T_{пл.} = 419,6^{\circ}\text{C}$, $M = 65,4$ г/моль. Использовали без дополнительной очистки.

Гексахлорциклотрифосфазен – бесцветные кристаллы; $T_{пл.} = 113^{\circ}\text{C}$, $M = 347,7$ г/моль. Хорошо растворим в органических растворителях. Выделяли из смеси хлорциклофосфазенов сублимацией при пониженном давлении ($T_{суб.} = 55^{\circ}\text{C}$, $P_{суб.} < 3259$ Па).

Смесь гексахлорциклотрифосфазена и октахлорциклотетрафосфазена – белая или светло-серый смесь кристаллических порошков $T_{пл.} = 112 - 122^{\circ}\text{C}$. Хорошо растворимая в органических растворителях. Выделяли из смеси хлорциклофосфазенов дробной перекристаллизацией из гексана.

Смесь гексахлорциклотрифосфазена, октахлорциклотетрафосфазена и додекахлорциклотетрафосфазена – белая или светло-серый смесь кристаллических порошков. Хорошо растворимая в органических

растворителях. Состав по данным ^{31}P ЯМР спектроскопии: $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 = 68 \%$; $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8 = 21 \%$ и $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12} = 11 \%$.

Дифенилолпропан – белое вещество в гранулах. $T_{\text{пл.}} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 228 \text{ г/моль}$ [51]. Хорошо растворим в полярных органических растворителях, при нагревании растворим в бензоле, хлорбензоле и уксусной кислоте. Очищали многократной перекристаллизацией из хлорбензола.

Эпихлоргидрин – бесцветная жидкость с резким запахом. $T_{\text{кип.}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 92,5 \text{ г/моль}$. Смешивается с органическими растворителями и водой. Очищали перегонкой при пониженном давлении.

Карбонат калия – белые гигроскопичные кристаллы; $T_{\text{пл.}} = 891 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворим в воде. $M = 138,2 \text{ г/моль}$. Очищали прокаливанием.

Гидроксид калия – белые гигроскопические кристаллы; $T_{\text{пл.}} = 404 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворим в воде. $M = 56,1 \text{ г/моль}$. Использовали без очистки.

Фенол – белое кристаллическое вещество, гигроскопичное. Токсичен. $T_{\text{пл.}} = 69 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 94,1 \text{ г/моль}$. Практически нерастворим в воде, образует азеотропную смесь, хорошо растворим в органических растворителях. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Резорцин – бесцветные кристаллы с характерным ароматическим запахом. $M = 110,1 \text{ г/моль}$, $T_{\text{пл.}} = 110,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, воде. Очищали перекристаллизацией из толуола.

Пиридин – бесцветная жидкость с резким запахом $M = 79,1 \text{ г/моль}$. $T_{\text{пл.}} = 41,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 115,58 \text{ }^\circ\text{C}$. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей. С водой образует азеотропную смесь. Очищали осушением над КОН, смесью хлорциклофосфазенов и перегонкой при атмосферном давлении.

Циклогексан – бесцветная жидкость $T_{\text{пл.}} = 6,55 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 80,74 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 84,2 \text{ г/моль}$. Смешивается с абсолютным спиртом, эфиром, ацетоном, бензолом. Образует бинарные азеотропные смеси с большинством растворителей. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

6.2 Методики проведения синтезов

Синтез смесей хлорциклофосфазенов реакцией аммонолиза пентахлорида фосфора

Реакцию частичного аммонолиза пентахлорида фосфора проводили в трехгорлой колбе, объемом 500 мл, снабженной механическим перемешивающим устройством с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и системой улавливания хлороводорода путем отдувки его осушенным азотом через разбавленный водный раствор гидроксида натрия. В реакционную установку загружали 50 г (0,2401 моль) пентахлорида фосфора, 15,41 г (0,2882 моль) хлорида аммония, 1,57 г (0,0240 моль) цинка и 250 мл хлорбензола.

Синтез проводили при температуре кипения растворителя ($T_{\text{кип}} = 131\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течении 3 ч при перемешивании. По окончании реакции к раствору прибавляли 71,2 г (0,5152 моль) обезвоженного карбоната калия и перемешивали 15 мин. Полученную смесь фильтровали от солей, растворитель удаляли отгонкой в вакууме при температуре 70-80 $^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Состав продуктов реакции определяли по интенсивности сигналов атомов фосфора соответствующих гомологов на ЯМР ^{31}P -спектрах.

ГХФ выделяли из смеси хлорциклофосфазенов сублимацией при пониженном давлении ($T_{\text{суб.}} = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{суб.}} < 3259\text{ Па}$).

Смесь ГХФ + ОХФ выделяли из смеси хлорциклофосфазенов дробной перекристаллизацией из гексана.

Одностадийный синтез эпоксидных олигомеров

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,24 г (0,0229 моль) ДФП и 30 мл ЭХГ.

Реакционную смесь нагревали до 50-55 $^{\circ}\text{C}$ и перемешивали при этой температуре 30 мин до полного растворения твердых реагентов. Затем загружали

1,29 г (0,0229 моль) гидроксида калия в виде пластинок и вели реакцию при температуре 60°C в течение 1,5 ч.

Полученный раствор отфильтровывали от соли и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении. Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры при 80°C. Продукт реакции – бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 3,63 г (83 %).

Синтез хлоргидроксиарилоксифосфазенов реакцией ГХФ иДФП

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемещающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,24 г (0,0229 моль) ДФП, 3,54 г (0,0229 моль) K_2CO_3 и 30 мл ЭХГ.

Реакционную смесь нагревали до 60°C и проводили реакцию в течение 12 часов. Полученный раствор отфильтровывали от соли.

Продукт, представляющий собой раствор хлоргидроксиарилоксифосфазенов в смеси с избыточным ДФП в ЭХГ, использовали без очистки.

Синтез эпоксидных олигомеров на смеси хлоргидроксиарилоксифосфазенов иДФП

Раствор хлоргидроксиарилоксифосфазенов в ЭХГ в смеси с избыточным ДФП, полученный по предыдущей методике, загружали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемещающим устройством, обратным холодильником и термометром.

Реакционную смесь нагревали до 50-55°C, затем загружали 1,29 г (0,0229 моль) гидроксида калия в виде пластинок и вели реакцию при температуре 60°C в течение 1,5 ч.

Полученный раствор отфильтровывали от соли и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении. Полученную смесь эпоксидных олигомеров

растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры при 80°C. Продукт реакции – бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 3,48 г (79,5 %).

Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе ГХФ

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,0028 моль) ГХФ, 2,68 г (0,0144 моль) ДФП, 0,54 г (0,0058 моль) фенола и 65 мл эпихлоргидрина.

Реакционную смесь нагревали до 50-55°C и термостатировали при данной температуре в течение 30 минут до полного растворения всех твердых компонентов. После добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и вели процесс 2 часа при температуре 60 °С.

По окончании синтеза горячий раствор отфильтровывали и отгоняли избыток растворителя. Полученную смесь эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при 85 °С. Продукт реакции – слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 3,96 г (71 %).

Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе смеси хлорциклофосфазенов

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,0084 моль в пересчете на звено вида NPCl_2) ХЦФ, 2,68 г (0,0144 моль) ДФП, 0,54 г (0,0058 моль) фенола и 65 мл эпихлоргидрина.

Реакционную смесь нагревали до 50-55°C и термостатировали при данной температуре в течение 30 минут до полного растворения всех твердых компонентов. После добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и вели процесс 2 часа при температуре 60°C.

По окончании синтеза горячий раствор отфильтровывали и отгоняли избыток растворителя. Полученную смесь эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при 85 °С. Продукт реакции представляет собой слабоокрашенную вязкую жидкость. Выход составил 1,82 г (33 %)

Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности на основе смеси хлорциклофосфазенов в две стадии

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,0084 моль в пересчете на звено вида NPCl_2) ХЦФ, 0,54 г (0,0058 моль) фенола, 0,95 г (0,0069 моль) карбоната калия и 65 мл эпихлоргидрина.

Реакционную смесь нагревали до 60°C и вели реакцию при данной температуре в течении 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до 50°C, загружали 3,28 г (0,0144 моль)ДФП и термостатировали при данной температуре в течение 15 минут до полного растворения ДФП. После добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и вели процесс 3 часа при температуре 60 °С.

По окончании синтеза горячий раствор отфильтровывали и отгоняли избыток растворителя. Полученную смесь эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при 85 °С. Продукт реакции представлял собой слабоокрашенную вязкую жидкость. Выход составил 4,18 г (75 %).

Двухстадийный одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров на основе ГХФ

В трехгорлую колбу, объемом 500 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником, термометром загружали 2,5 г (0,0216 моль в пересчете на звено вида NPCl_2) ХЦФ, 58,95 г (0,2585 моль)ДФП, 17,7 г (0,1281 моль) карбоната калия и 200 мл хлорбензола.

Синтез проводили при температуре кипения растворителя ($T_{\text{кип.}} = 131 \text{ }^\circ\text{C}$) в течении 24 часов.

Затем в реакционную смесь вносили 150 мл (2,4153 моль) ЭХГ и нагревали до 50-55°C и перемешивали при этой температуре 30 мин. до полного растворения твердых реагентов. Затем загружали 29,08 г (0,5150 моль) гидроксида калия в виде пластинок и вели реакцию при температуре 60°C в течение 2 ч.

Полученный раствор отфильтровывали от соли и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении. Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли при пониженном давлении и окончательно высушивали олигомеры в вакууме при 80°C. Продукт реакции – бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 73,2 г (84,7 %).

Синтез гидроксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина в среде пиридина

В трехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,003 моль) ГХФ, 5,68 г (0,052 моль) резорцина и при перемешивании растворяли в 30 мл пиридина.

Реакцию проводили в течение 2 часов при температуре 116 °С. По окончании реакции пиридин отгоняли при пониженном давлении, реакционную смесь растворяли в уксусной кислоте и высаждали в 500 мл воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной водой, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет белый порошок, хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход гидроксиарилоксифосфазена составляет 1,78 г (79%).

Синтез гидроксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина в среде пиридина и циклогексана

В трехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ и при перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана. После полного растворения ГХФ к циклогексану приливали 3,79 г (0,0345 моль) резорцина в виде раствора в 15 мл (0,18 моль) пиридина. Реакционную смесь нагревают до температуры 90°C. Реакцию проводят в течение 2 часов.

По окончании реакции смесь пиридина и циклогексана отгоняли при пониженном давлении, реакционную смесь растворяли в уксусной кислоте и высаждали в 500 мл воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет собой белый или бледно-желтый порошок, хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход гидроксиарилоксифосфазена составляет 1,89г (84%).

Синтез гидроксиарилоксифосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов и резорцина в среде пиридина и циклогексана

В трехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0087 моль в пересчете на звено вида NPCl_2) смеси хлорциклофосфазенов и при перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана. После полного растворения ГХФ к циклогексану приливали 3,79 г (0,0345 моль) резорцина в виде раствора в 15 мл (0,18 моль) пиридина. Реакционную смесь нагревают до температуры 90°C. Реакцию проводят в течение 2 часов.

По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и высаждали в 500 мл подкисленной воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной, а затем дистиллированной водой

до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет собой белый или бледно-желтый порошок, хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход гидроксиариллоксифосфазена составляет 1,81 г (80,4%).

Синтез эпоксидных олигомеров на основе резорциновых ГАрФ

В четырехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, капельной воронкой, термометром, опущенным в реакционную среду, и насадкой Вюрца с прямым холодильником и термометром, измеряющим температуру отгоняемых паров, загружали 1 г (0,00127 моль) ГАрФ и при перемешивании растворяют в 20 мл эпихлоргидрина (0,0571 моль). После полного растворения ГАрФ реакционную массу нагревают до 90° С и добавляют по каплям в течение 2 часов 0,61 г (0,0108 моль) едкого калия, растворенного в 30 мл (0,099 моль) этилового спирта.

По окончании реакции горячую смесь фильтровали и отгоняли растворители при пониженном давлении. Продукт сушат при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет собой окрашенные эпоксидные олигомеры. Выход составляет 0,95 г (89%).

6.3 Методы анализа

ЯМР ^{31}P и ^1H спектры снимались при 25°C на спектрометрах: «Bruker СХР – 200» на частотах 81 и 200 МГц соответственно; «Bruker AVANCE™ 300» на частотах 121,5 и 300 МГц соответственно; «Bruker AM-360» на частотах 146 и 360 МГц соответственно.

Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Masx-2200 (CuK-альфа-1 излучение, длина волны 1,5406 ангстрема). Для обработки и качественного анализа использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing.

Хроматографические исследования выполняли на приборе «Waters 1500», снабженном УФ детектором (длина волны 264 нм), колонкой ragel HR 5E, HR4E THF, $300 \times 7,8$ мм, элюент – ТГФ, 1 мл/мин.

Реологические свойства образцов ФЭО исследовали на ротационном вискозиметре “Brookfield DV-II+PRO” и реометре “Brookfield T/S” фирмы “TA Instruments”

Температурный интервал вязкого течения и температуру стеклования систем эпоксидная смола + отвердитель оценивали на приборе УИП-70 при скорости деформации не более 0.1 мм/с.

7 ВЫВОДЫ

- 1 Разработаны одно- и двухстадийный методы синтеза фосфазеносодержащих 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 всех 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 Установлена возможность получения ФЭО с использованием смеси хлорциклофосфазенов в условиях одностадийного синтеза; установлено

протекание побочных превращений связанных с частичным разрушением высших фосфазеновых циклов.

- 6 Реакцией ГХФ и резорцина в среде двух несмешивающихся растворителей (циклогексан и пиридин) синтезированы соответствующие гидроксиарилоксициклофосфазены, выявлены оптимальные условия их образования и последующего эпоксицирования эпихлоргидрином с образованием ФЭО с эпоксидным числом до 20 % и содержанием фосфора до 8 мас. %.
- 7 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.

8 СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gleria M., Jaeger R.D. Aspects of Phosphazene Research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2001. V. 11. № 1. P. 1-45.
2. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. — Изд. Мир, 1976.
3. Liebig J. About some nitrogen compounds // Annales pharmaceutiques françaises. 1834. V. 10. № 10.
4. Stokes H. On the chloronitrides of phosphorus // Journal of the American Chemical Society. 1897. V. 19. P. 782-796.
5. Chandrasekhar V. Inorganic and organometallic polymers. — Springer, 2005.
6. Mark J.E., Allcock H.R., West R. Inorganic polymers. V. 312. — Oxford University Press New York, 2005.
7. Steinman R., Schirmer Jr F., Audrieth L. The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride // Journal of the American Chemical Society. 1942. V. 64. № 10. P. 2377-2378.
8. Schenck R., Römer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). 1924. V. 57. № 8. P. 1343-1355.
9. Heston A.J., Banerjee D., Rinaldi P.L., Tessier C.A. NMR characterization of the higher molecular weight byproducts formed during the synthesis of $[PCl_2N]_3$ // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2007. V. 17. № 2. P. 477-481.
10. Roesky H.W. Lineare und cyclische Chlorphosphazene // European Journal of Inorganic Chemistry. 1972. V. 105. № 4. P. 1439-1445.
11. Emsley J., Udy P.B. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1971. P. 768-772.
12. Живухин С.М., Киреев В.В., Попилин В.П., Колесников Г.С. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина // Журнал органической химии. 1970. V. 5. P. 1229-1233.

13. Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1970. P. 3025.
14. Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов // *Журнал органической химии*. 1969. Т. 4. С. 1051-1056.
15. Yuan F., Zhu Y., Zhao J., Zhang B., Jiang D. A modified method for preparation of a pure octachlorocyclotetraphosphazene // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2001. V. 176. № 1. P. 77-81.
16. Живухин С.М., Толстогузов В.Б., Киреев В.В., Кузнецова К.Г. Синтез фосфонитрилхлоридов // *Журнал неорганической химии*. 1965. Т. 10. № 2. С. 332-334.
17. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Suraeva O.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of ZnCl₂ // *Polymer Science Series B*. 2013. V. 55. № 1-2. P. 63-68.
18. Wang L., Ye Y., Ju Z., Zhong S., Zhao Y. The Synthesis and ³¹P NMR Spectral Studies of Cyclophosphazenes // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2009. V. 184. № 8. P. 1958-1963.
19. Патент US3379510 A, Phosphonitrilic chloride process / Jaszka D.J. заявл. 23.05.1968;
20. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1962. V. 1. № 6. P. 281-285.
21. Глушкова М.А., Ершова М.М., Буслаев Ю.А. Синтез фосфонитрилхлорида в нитробензоле // *Журнал неорганической химии*. 1964. Т. 10. № 4. С. 1943-1943.
22. Kinoshita T., Ogata Y., Suzue M. Process for preparing crystalline phosphonitrilic chloride oligomers. : Google Patents, 1981.

23. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1964. V. 327. № 3-4. P. 128-138.
24. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung P_2NCl_7 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1963. V. 325. № 5-6. P. 287-301.
25. Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1970. P. 3025-3029.
26. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Olshavsky M.A. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $Cl_3PNSiMe_3$ and $(NPCl_2)_3$ // Inorganic Chemistry. 1999. V. 38. № 2. P. 280-283.
27. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I. "Living" cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7740-7747.
28. Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V. A direct synthesis of $Cl_3PNSiMe_3$ from PCl_5 and hexamethyldisilazane // Journal of Organometallic Chemistry. 2016. V. 818. P. 82-84.
29. Allcock H. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems. — Elsevier, 2012.
30. Gleria M., Jaeger R.D. Polyphosphazenes: A Review // New Aspects in Phosphorus Chemistry V. 2005. V. 250. P. 165-251.
31. KOÇAK S.B. Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization (ROP) // Turkish Journal of Chemistry. 2011. V. 35. № 5. P. 745-756.

32. Киреев В.В., Митропольская Г.И., Зинович З.К. Полифосфазены // Успехи химии. 1982. V. 51. № 2. P. 266-284.
33. Power W.P., Wasylishen R.E., Curtis R.D. Phosphorus-31 solid-state nuclear magnetic resonance study of monophosphazenes // Canadian Journal of Chemistry. 1989. V. 67. № 3. P. 454-459.
34. H.R. A. A Perspective of Polyphosphazene Research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2006. V. 16. № 4.
35. Gleria M., Bertani R., Jaeger R.D., Lora S. Fluorine containing phosphazene polymers // Journal of Fluorine Chemistry. 2004. V. 125. № 2. P. 329-337.
36. KILIÇ A. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene // Journal of Qafqaz University. 2000. V. 3. P. 133-139.
37. Allcock H. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry // Chemical Reviews. 1972. V. 72. № 4. P. 315-356.
38. Shaw R.A., Fitzsimmons B.W., Smith B.C. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). // Chemical Reviews. 1962. V. 62. № 3. P. 247-281.
39. Shui-Yu Lu I.H. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Progress in Polymer Science. 2002. V. 27. № 8. P. 1661-1712.
40. Andrianov A.K. Polyphosphazenes for biomedical applications. — John Wiley & Sons, 2009.
41. Kılıç A. The reactions of the hexachlorocyclotriphosphazatriene // Journal of Qafqaz University. 2000. V. 3. P. 133-139.
42. Thomas B., Paasch S., Behme U. NMR Studies of the Phosphazene/Phosphazane Rearrangement // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2005. V. 631. № 1. P. 85-89.
43. Gabler D.G., Haw J.F. Hydrolysis chemistry of the chlorophosphazene cyclic trimer // Inorganic Chemistry. 1990. V. 29. № 20. P. 4018-4021.

44. Allcock H.R., Walsh E.J. Phosphonitrilic compounds. XIV. Basic hydrolysis of aryloxy- and spiroarylenedioxycyclophosphazenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. № 13. P. 4538–4545.
45. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2013. V. 86. № 10. P. 1600-1604.
46. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксидифенил-2,2'-пропана // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б.* 2011. Т. 53. № 7. С. 1142-1149.
47. Terekhov I., Filatov S., Chistyakov E., Borisov R., Kireev V. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2013. V. 86. № 10. P. 1600-1604.
48. 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. V. 24. № 3. P. 154-155.
49. Liu J., Tang J., Wang X., Wu D. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cyclolinear phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance // *RSC Advances.* 2012. V. 2. № 13. P. 5789-5799.
50. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 10. P. 2569-2574.
51. Dirè S., Facchin G., Ceccato R., Guarino L., Sassi A., Gleria M. Hydroxylated cyclophosphazene/silica hybrid materials: synthesis and characterization // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers.* 2002. V. 12. № 3. P. 59-78.

52. K.Brandt, Jekel A.P., Meetsma A., Grampel J.C.V.D. Syntheses and structures of precursors in the polycondensation of hexachlorocyclotriphosphazene and hydroquinone // *Inorganica Chimica Acta*. 1989. V. 157. № 2. P. 251–258.
53. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Suraeva O.V., Borisov R.S. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. V. 86. № 12. P. 1903-1912.
54. Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P., Gleria M., Bertan R., Facchin G. Functionalization of poly(organophosphazenes)-III synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups // *European Polymer Journal*. 1993. V. 29. № 12. P. 1571–1579.
55. Dirè S., Facchin G., Ceccato R., Guarino L., Sassi A., Gleria M. Hydroxylated Cyclophosphazene/Silica Hybrid Materials: Synthesis and Characterization // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 2002. V. 12. № 3-4. P. 59-78.
56. Zhu L., Zhu Y., Pan Y., Huang Y., Huang X., Tang X. Fully Crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] Microspheres via Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties // *Macromolecular Reaction Engineering*. 2007. V. 1. № 1. P. 45-52.
57. Xiaojun G., Xiaobin H., Hao W., Xiaozhen T. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin // *European Polymer Journal*. 2011. V. 47. № 5. P. 903-910.
58. Сиротин И., Биличенко Ю., Бригаднов К., Киреев В., Сураева О., Борисов Р. Олигомерные гидроксидарилоросфазены на основе циклических хлорфосфазенов // *Журнал прикладной химии*. 2013. V. 86. № 12.
59. Gu X., Wei H., Huang X., Tang X. Synthesis and Characterization of a Novel Curing Agent for Epoxy Resin Based on Phosphazene Derivatives // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2010. V. 47. № 8. P. 828-832.

60. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 109. P. 240-248.
61. Gu J.-w., Zhang G.-c., Dong S.-l., Zhang Q.-y., Kong J. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings // *Surface and coatings technology*. 2007. V. 201. № 18. P. 7835-7841.
62. Birnbaum L.S., Staskal D.F. Brominated flame retardants: cause for concern? // *Environmental health perspectives*. 2004. V. 112. № 1. P. 9.
63. Gouri M., Bachiri A., Hegazi S., Ziraoui R., Rafik M., Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application– Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials // *J. Mater. Environ. Sci*. 2011. V. 2. P. 319-334.
64. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. № 11. P. 2101-2106.
65. Pan M., Huang R., Wang T., Huang D., Mu J., Zhang C. Preparation and properties of epoxy resin composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene // *High Performance Polymers*. 2013. P. 0954008313501008.
66. Guo Y.-N., Zhao C., Liu S.-Z., Li D., Wang S.-J., Qiu J.-J., Liu C.-M. Synthesis and properties of the optical resin composed of cyclotriphosphazenes // *Polymer bulletin*. 2009. V. 62. № 4. P. 421-431.
67. Chiou J.-Y., Huang T.-K., Hsieh K.-H., Lin J.-J. Fine dispersion of phosphazene-amines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect // *Journal of Polymer Research*. 2014. V. 21. № 6. P. 467.
68. Jiang P., Gu X., Zhang S., Sun J., Wu S., Zhao Q. Syntheses and Characterization of Four Phosphaphenanthrene and Phosphazene-based Flame

- Retardants // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2014. № just-accepted. P. 00-00.
69. Pan M., Zhang C., Zhai X., Qu L., Mu J. Effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene combined with octapropylglycidylether polyhedral oligomeric silsesquioxane on thermal stability and flame retardancy of epoxy resin // High Performance Polymers. 2014. P. 0954008314528227.
70. Liang W.-j., Zhao B., Zhao P.-h., Zhang C.-y., Liu Y.-q. Bisphenol-S bridged penta (anilino) cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: synthesis, thermal degradation, and flame retardancy // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 135. P. 140-151.
71. Liu H., Wang X., Wu D. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability // Thermochimica Acta. 2015. V. 607. P. 60-73.
72. Hua F., Xiaodong W., Dezhen W. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. № 30. P. 10160-10171.
73. Jin W., Yuan L., Liang G., Gu A. Multifunctional Cyclotriphosphazene/Hexagonal Boron Nitride Hybrids and Their Flame Retarding Bismaleimide Resins with High Thermal Conductivity and Thermal Stability // ACS applied materials & interfaces. 2014. V. 6. № 17. P. 14931-14944.
74. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. № 4. P. 617-624.
75. Jian S., Xiaodong W., Dezhen W. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and

- flammability characteristics // ACS applied materials & interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4047-4061.
76. Huang X., Wei W., Wei H., Li Y., Gu X., Tang X. Preparation of heat-moisture resistant epoxy resin based on phosphazene // Journal of Applied Polymer Science. 2013. V. 130. № 1. P. 248-255.
77. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polymer Science Series B. 2014. V. 56. № 4. P. 471-476.
78. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // Polymer Science Series B. 2013. V. 55. № 5-6. P. 241-251.
79. Gleria M., Bertani R., Po' R., Giannotta G., Fiocca L., Fambri L., Mantia F.P.L., Scaffaro R., Resnati G. Cyclophosphazenes as Versatile Substrates in Polymer Chemistry // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2004. V. 179. № 4-5. P. 827-830.
80. Bertani R.B.-B., A.; Dintcheva, N.; Ghedini, E.; Gleria, M.; La Mantia, F.; Pace, G.; Pannocchia, P.; Sassi, A.; Scaffaro, R.; Venzo, A. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups // Designed Monomers & Polymers. 2003. V. 6. № 3. P. 245-266.
81. Киреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Лысенко К.А., Борисов Р.С., Чуев В.П. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2008. V. 50. № 6. P. 951-958.
82. Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini P., Acierno D., Gleria M., Bertani R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 90. № 2. P. 234-243.

83. Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups // *Designed monomers and polymers*. 2003. V. 6. № 3. P. 245-266.
84. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Солодухин А.Н., Киреев В.В., Бузин М.И., Борисов Р.С. Эвгенольные производные высших хлорциклофосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе // *Высокомолекулярные соединения*. 2013. V. 55. № 5. P. 551-561.
85. El Gour M., El-Harfi A. Modifications chimiques de l'hexachlorocyclotriphosphazène-Préparation de retardateurs de flame et de matériaux polymères ignifuges écologiques (Chemical modification of hexachlorocyclotriphosphazene-Preparation of flame retardants and ecological flame retardant polymers) // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2012. V. 3. № 1. P. 17-33.
86. Huan L., Xiaodong W., Dezhen W. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 103. P. 96-112.
87. Kireev V., Chistyakov E., Filatov S., Borisov R., Prudskov B. Synthesis and modification of oligo (aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4, 4'-dihydroxydiphenyl-2, 2-propane // *Polymer Science Series B*. 2011. V. 53. № 7-8. P. 412-419.
88. Vantsyan M.A., Bobrov M.F., Popova G.V., Kireev V.V., Tzirel'son V.G. Computer simulation and structure analysis of polypeptide derivatives of cyclotriphosphazene // *Polymer Science Series A*. 2007. V. 49. № 3. P. 355-362.
89. Zhao Z., Ji J., Yu F. Synthesis and Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with Phosphazene Microspheres // *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*. 2014. V. 26. № 9. P. 2721-2724.

90. Fan J., Zhu H., Li R., Chen N., Han K. Layered double hydroxide–polyphosphazene-based ionomer hybrid membranes with electric field-aligned domains for hydroxide transport // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2. № 22. P. 8376-8385.
91. He M.-l., Xu H.-l., Dong Y., Xiao J.-h., Liu P., Fu F.-y., Hussain S., Zhang S.-z., Jing C.-j., Yu Q. Synthesis and characterization of sulfonated polyphosphazene-graft-polystyrene copolymers for proton exchange membranes // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2014. V. 32. № 2. P. 151-162.
92. Greish Y., Bender J., Lakshmi S., Brown P., Allcock H., Laurencin C. Low temperature formation of hydroxyapatite-poly (alkyl oxybenzoate) phosphazene composites for biomedical applications // *Biomaterials*. 2005. V. 26. № 1. P. 1-9.
93. Qian L., Feng F., Tang S. Bi-phase flame-retardant effect of hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on rigid polyurethane foams containing expandable graphite // *Polymer*. 2014. V. 55. № 1. P. 95-101.
94. Lu S., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Progress in Polymer Science*. 2002. V. 27. № 8. P. 1661-1712.
95. Phosphazene - Non-Halogen Flame Retardant. URL: <http://www.otsukac.co.jp/en/products/chemical/phosphazene/> (дата обращения: 06.09.2017).
96. Allcock H.R., Wood R.M. Design and synthesis of ion-conductive polyphosphazenes for fuel cell applications: Review // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006. V. 44. № 16. P. 2358-2368.
97. Kuwata K. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers. : Google Patents, 2006.

98. Sułkowski W., Makarucha B., Sułkowska A., Kireev V. Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes // European polymer journal. 2000. V. 36. № 7. P. 1519-1524.
99. Sułkowski W., Makaruch B., Sułkowska A., V. K.V. Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes // European Polymer Journal 2000. V. 36. № 7. P. 1519-1524.
100. Horie K., Morita Y., Mikamori Y., Suzuki M., Yano S. Process for preparing cyclic phosphonitrilic chloride oligomers : Google Patents, 1983.
101. Живухин С.М., Толстогузов В.Б. // Химическая промышленность. 1962. Т. 1. С. 19.
102. Киреев В.В. К.В.В., Сулковски В., Муляшова И.П., Журавлева И.И., Садкова Т.П., Майорова Г.М. Об изменении размера циклов в различных превращениях хлорциклофосфазенов // Доклады Академии наук СССР. 1978. Т. 239. № 4. С. 853.
103. Ran L., Xiaodong W. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. № 4. P. 617-624.
104. Патент 2537403, Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами / Сиротин И.С., Бригандов К.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. заявл. 03.07.2013; опубл. 10.01.2015.
105. Филатов С.Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе. дис. $\frac{1}{4}$ д-ра хим. наук — Москва, 2016.
106. Organization W.H. Joint FAO/WHO expert meeting to review toxicological and health aspects of bisphenol A // Geneva: World Health Organization. 2010.
107. Barbarossa V., Barzagli F., Mani F., Lai S., Vanga G. The chemistry of resorcinol carboxylation and its possible application to the CO₂ removal from exhaust gases // Journal of CO₂ Utilization. 2015. V. 10. P. 50-59.

108. Dressler H. Resorcinol: its uses and derivatives. — Springer Science & Business Media, 2013.
109. ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М., 1989. 10 с.
110. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Методы определения кислородного индекса. М., 1976. 7 с.
111. Биличенко Ю.В. Функциональные производные олигомерных и полимерных фосфазенов. дис... канд. хим. наук — М., 2008. — 119 с.
112. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. — Рипол Классик, 2013.