

УДК 541.64:547.241

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

© 2022 г. В. В. Киреев^{а,*}, Ю. В. Биличенко^а, И. С. Сиротин^а, С. Н. Филатов^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

*e-mail: kireev@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Рассмотрены основные способы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров реакциями функциональных производных циклофосфазенов с глицидолом или эпихлоргидрином, а также окислением двойных связей в соединенных с атомами фосфора органических радикалах. Сопоставлены основные закономерности перечисленных процессов и показаны возможности регулирования свойств фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, которые после отверждения обычно для эпоксидных смол отвердителями образуют огнестойкие или полностью негорючие композиции.

DOI: 10.31857/S230811392202005X

Эпоксидные олигомеры (ЭО) находят все возрастающее применение в различных областях техники в качестве связующих полимерных композиционных материалов, лакокрасочных покрытий, диэлектрических материалов и для других целей [1–3]. Одним из недостатков этих олигомеров является горючесть, которую уменьшают введением в их состав вспомогательных веществ — антипиренов или включением в структуру молекул ЭО атомов или групп атомов, затрудняющих горение. Применение антипиренов (чаще оксидов и галогенидов металлов) обычно приводит к ухудшению механических характеристик материалов на основе ЭО и ограничивает их применение.

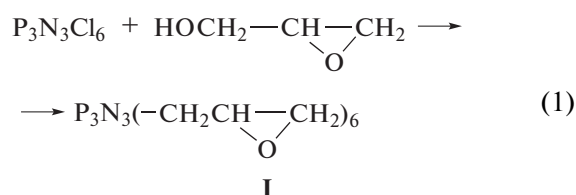
Наличие в молекулах ЭО галогенов и атомов фосфора приводит к пониженной горючести, однако это требует использования соответствующих исходных веществ, синтез и тем более производство которых могут быть сложными и затратными.

В последние годы успешно развивается направление, связанное с синтезом, ограничено горючих и даже полностью негорючих фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), содержащих в составе молекул групп $\equiv\text{P}=\text{N}-$. Цель настоящей работы — рассмотрение в основном публикаций последних 20 лет в данной области, выявление наиболее перспективных типов ФЭО в части доступности исходных соединений,

простоты и эффективности методов получения указанных эпоксидов.

СИНТЕЗ ФЭО НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДОЛА

Еще с середины XX века были сделаны попытки синтеза фосфазенсодержащих соединений реакцией гексахлорциклотрифосфазена с глицидолом [4, 5]



Однако в связи с неоднозначным протеканием указанной реакции и нестабильностью образующихся глицидилоксифосфазенов, в частности фосфазен-фосфазановой перегруппировки [6] и других возможных превращений с участием эпоксидных групп, указанное направление не получило дальнейшего развития. Тем не менее, в последние 10 лет М. Gougi и сотрудниками продолжили исследование продуктов реакции (1) и сообщили об образовании соединения I с выходом 78% за 45–48 ч в среде толуола при комнатной температуре в присутствии триэтиламина [7–13]. К сожалению, приведенный в работе [8] спектр ЯМР ^{31}P соединения I содержит лишь незначительный по интенсивности синглетный

сигнал $\delta_p = 9.32$ м.д., относящийся к соединению I. Основные сигналы на этом спектре расположены в области $\delta_p = -5...+5$ м.д. и свидетельствуют о дегградации фосфазенового цикла с образованием, вероятно, связей P=O, P-OH и P-NH, и это через 48 ч реакции при комнатной температуре! Возможно, деструкция начинается именно с фосфазен-фосфазеновой перегруппировки [6]. Логично допустить, что при хранении продуктов реакции указанные превращения будут протекать более глубоко. Тем не менее, эти олигомеры, содержание эпоксидных групп в которых авторы [7, 8] не приводят, хорошо совместимы с обычными эпоксидными смолами (DER-331, Epon-828, DER-732) и после отверждения 4,4'-диаминодифенилметаном образуют композиции с пониженной горючестью (UL-94-V0), чему, по-видимому, способствует введение фосфор-азотсодержащих соединений. Это предположение согласуется с данными анализа состава газов и твердого остатка, образующихся при нагревании композиции до 600°C [10].

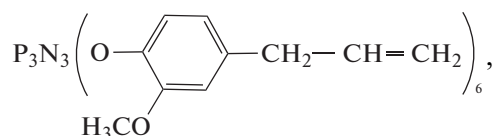
По данным динамического ТГА наличие в композициях 5–20 мас. % продуктов реакции (1) существенно не влияет на массу твердого остатка при 600°C. Более того, при нагревании понижается температура начала потери массы, видимо, за счет деструкции менее стабильных фосфоразотсодержащих модификаторов. Незначительно изменяется и температура стеклования отвержденных образцов с указанным количеством добавок PN-компонента [10], равно как и величина модуля упругости [11]. Некоторое улучшение механических и диэлектрических свойств композиций с 5–10 мас. % продуктов реакции (1) авторы [12] связывают с оптимальной совместимостью органической смолы и фосфорсодержащих добавок.

При использовании в реакции с глицидолом вместо гексахлорциклотрифосфазена его производного с двумя хлорфосфазеновыми циклами $Cl_3P_3N_3OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OP_3N_3Cl_5$ [13] образуется соединение с 10 эпоксидными группами и эпоксидным эквивалентом EEW = 628 г/экв (вычислено 613 г/экв). Строение этого соединения подтверждено данными спектроскопии ЯМР 1H ,

ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{31}P , однако проблема его стабильности во времени в работе [13], к сожалению, не рассмотрена.

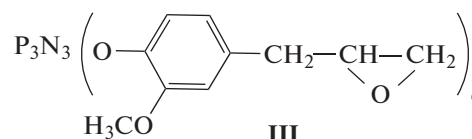
СИНТЕЗ ФЭО ОКИСЛЕНИЕМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ, СВЯЗАННЫХ С АТОМАМИ ФОСФОРА

Известным способом синтеза эпоксидных соединений является окисление олефиновых связей надуксусной, надбензойной и другими надкислотами, а также перекисью водорода. Особенно легко подвергаются окислению аллильные группы органических радикалов, связанных с атомами фосфора в органофосфазенах [14]. Из-за невысокой стабильности алкоксифосфазенов для синтеза эпоксидных PN-содержащих олигомеров преимущественно используют арилоксифосфазены, в частности эвгенольные производные гексахлорциклотрифосфазена и высших циклов. Так, в работе [15] синтезировано гексааллильное соединение



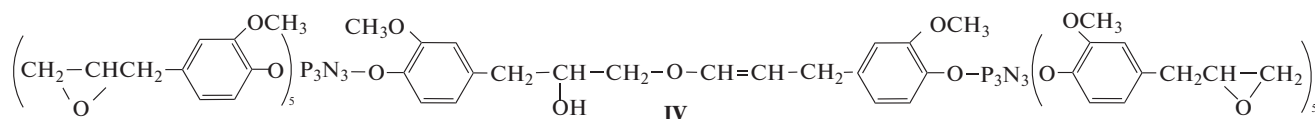
II

которое при обработке *m*-хлорнадбензойной кислотой в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 48 ч с выходом 74% образует белый твердый гексаэпоксид



III

Оба соединения детально охарактеризованы методами спектроскопии ИК, ЯМР 1H и ЯМР ^{31}P . Позже соединение II было выделено в кристаллическом виде с $T_{пл} = 82 \pm 1^\circ C$; его эпоксидирование в указанных выше условиях привело к образованию гексаэпоксида III в смеси с его димерным производным [16, 17] предполагаемого строения



Как считают авторы [16, 17], соединение IV образуется при взаимодействии енольной формы эпоксидной группы одной молекулы III с эпоксидной группой другой такой молекулы. Образование димера IV подтверждает его MALDI-TOF масс-спектр (рис. 1), содержащий наряду с пиком

$m/z = 1211$ второй пик с удвоенным значением $m/z = 2422$. По соотношению интенсивностей этих пиков, а также по найденному значению эпоксидного числа 20.1% (расчет для соединения III – 21.3%) содержание димера в продукте эпоксидирования составляет ~30%.

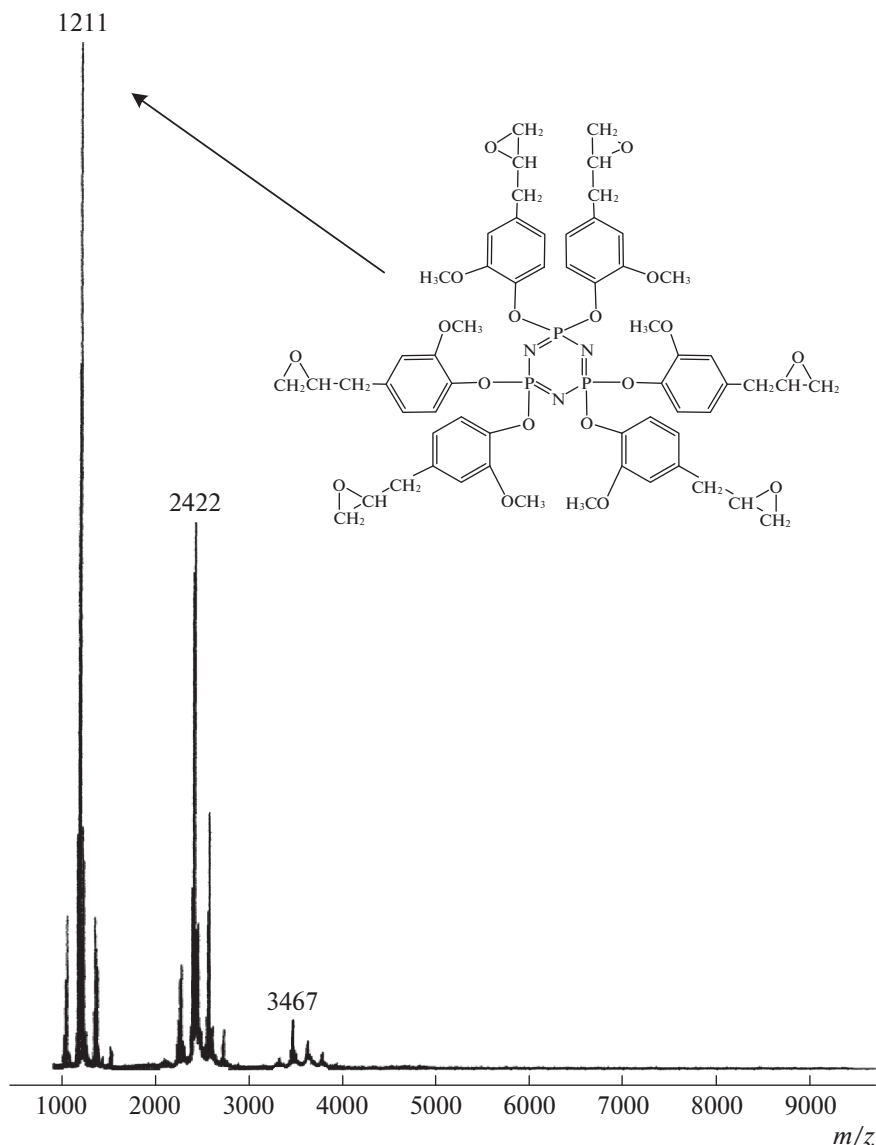
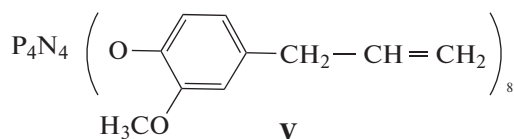


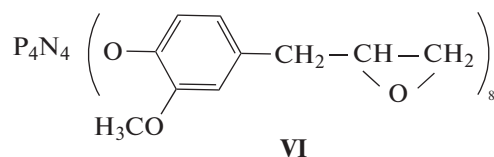
Рис. 1. MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксидирования гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена.

Примечательно, что в более поздней работе [18] также приведен лазерный масс-спектр соединения III с основным пиком $m/z = 1210$, однако область с $m/z > 1400$ на рис. 5 этой статьи не показана.

В противоположность III при синтезе его тетрамерного аналога эпоксидированием



наряду с основным октаэпоксидом VI ($T_{пл} = 84^\circ\text{C}$) с $m/z = 1468$



на MALDI-TOF масс-спектре (рис. 2) появляются дополнительные пики других соединений [19]. Их интенсивность зависит от избытка надкислоты: при мольном соотношении V : м-хлорнадбензойная кислота, равном 1 : 12, в составе продукта присутствуют соединения с $m/z = 1582$ и 1598, со-

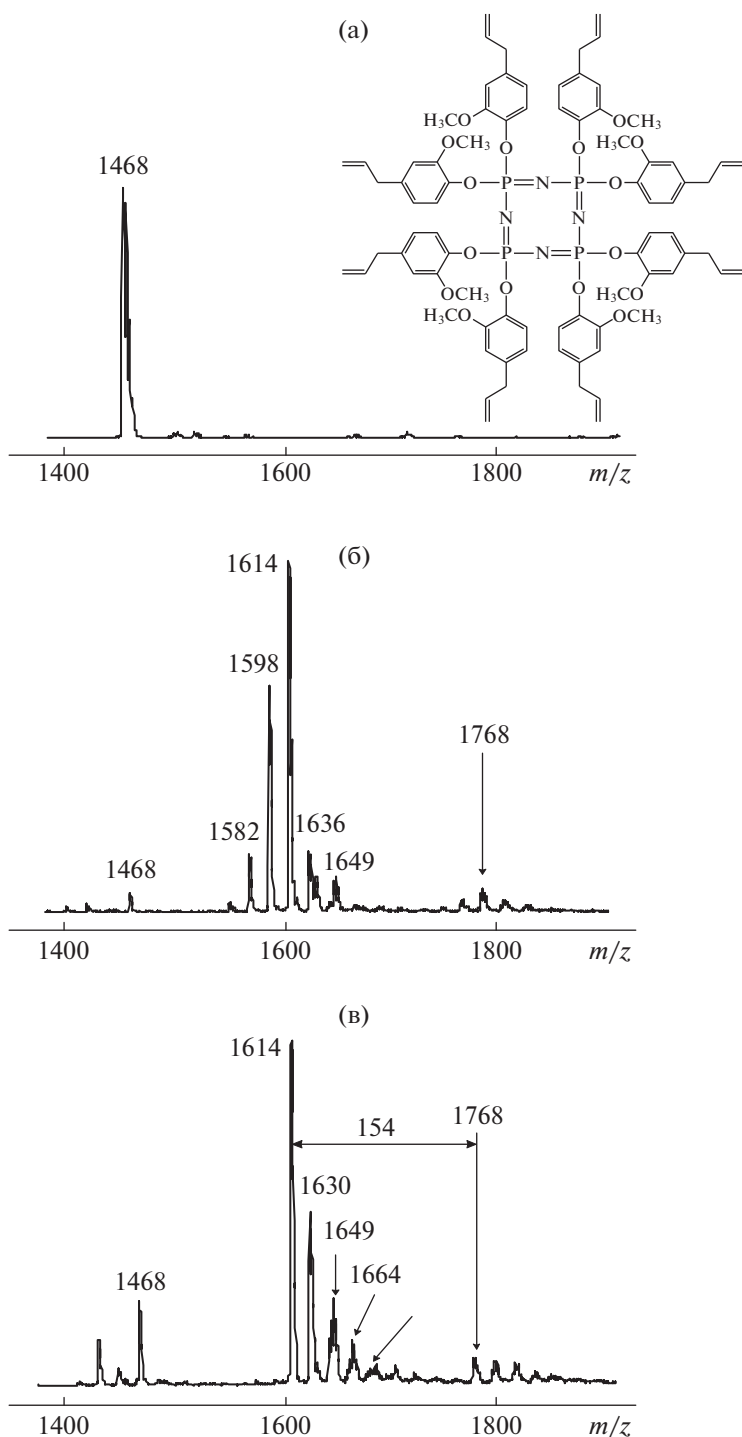
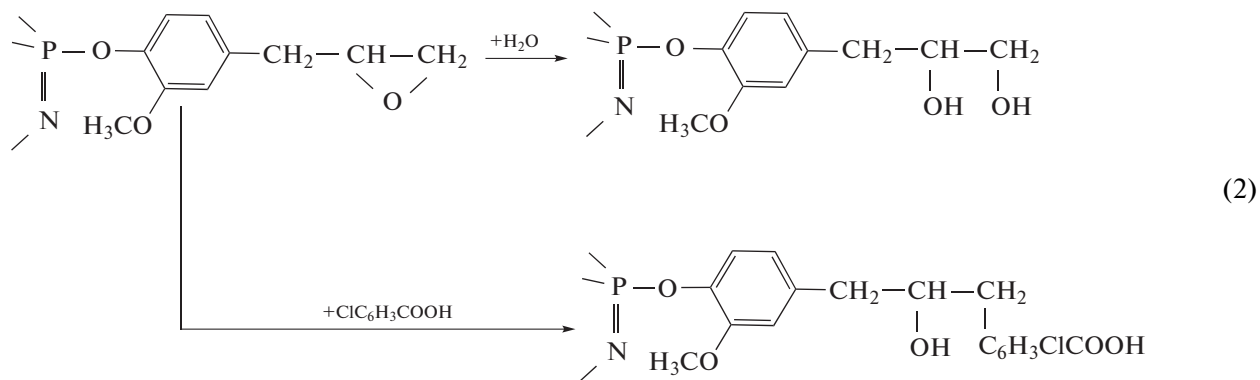


Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокс)циклотетрафосфазена (а) и продуктов его эпексидирования в присутствии 12 (б) и 16 (в) моль *m*-хлорнадбензойной кислоты на 1 моль циклотетрафосфазена. 154 – молекулярная масса присоединившейся к эпексиду *m*-хлорбензойной кислоты.

державшие соответственно две и одну неокисленные аллильные группы. Пики с $m/z = 1636$ и 1649 относятся к продуктам присоединения одной или

двух молекул воды к молекуле VI, а пики $m/z \geq 1768$ соответствуют продуктам взаимодействия *m*-хлорбензойной кислоты с эпексигруппами:



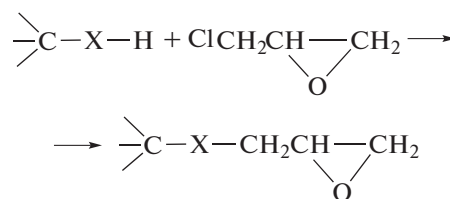
Показана возможность использования для синтеза эпоксипроизводных смеси хлорциклофосфазенов $[\text{PNC}_2]_{3-7}$ [19]: на MALDI-TOF масс-спектрах зафиксированы пики всех эвгенольных и эпоксидных гомологов. Однако попытка получить указанные соединения непосредственно в реакционной смеси после синтеза хлорциклофосфазенов в хлорбензоле без удаления последнего привела к образованию эпокси-фосфазенов с одной или двумя группами $\text{P}-\text{OH}$, образующихся вследствие частичного гидролиза атомов хлора следовыми количествами воды в исходной надкислоте [19].

Для синтеза ФЭО окислением двойных алильных связей использован циклоспиротрифосфазен, в котором четыре атома хлора геминально замещены пирокатехином, а два других – эвгенолом [20]. Полученный окислением этого соединения диэпоксид использован для смешения с полиамидом-6 или полибутилентерефталатом; образующийся композит обладает улучшенными реологическими, морфологическими и механическими свойствами.

ФЭО, полученные окислением эвгенольных производных хлорциклофосфазенов, содержат до 15–20% эпоксидных групп, отверждаются обычными для органических эпоксидов отвердителями с образованием самозатухающих или негорючих композиций. Однако практическая реализация этого способа затруднена из-за многостадийности процесса, его продолжительности и необходимости использования нестабильных окислителей.

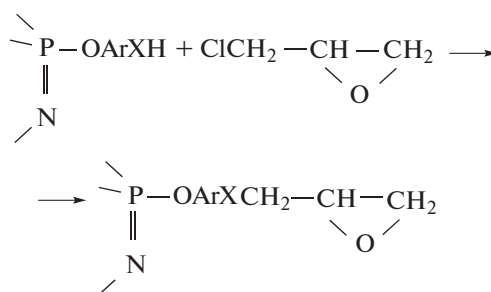
ФЭО, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПИХЛОРИДИНА

Реакция эпихлоргидрина (ЭХГ) с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (чаще фенолы и амины), лежит в основе наиболее распространенных методов синтеза эпоксидных олигомеров



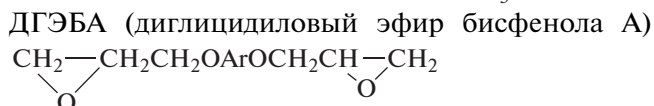
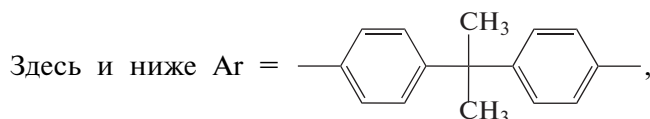
(здесь и ниже $\text{X}=\text{O}$ или NH).

Применительно к ФЭО исходными для их получения в реакции с ЭХГ чаще являются гидроксиарилорксифосфазены или их аминоксодержащие аналоги



В случае наиболее доступного и дешевого гексахлорциклотрифосфазена при его взаимодействии с дифенолами вследствие высокой функциональности хлорфосфазена для исключения гелеобразования используют три основных подхода: временную блокировку одной группы OH дифенола с ее регенерацией после образования арилорксифосфазена; понижение функциональности гексахлорциклотрифосфазена замещением части атомов хлора на инертные радикалы; использование избытка дифенола.

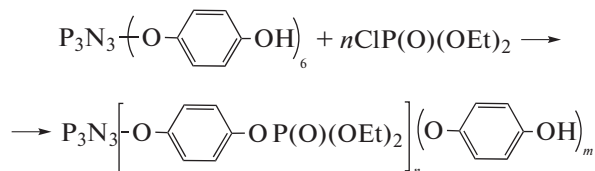
Первый подход реализован на примере *n*-метоксифенола [21] и *n*-гидроксибензальдегида [22–24]



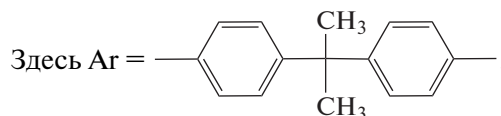
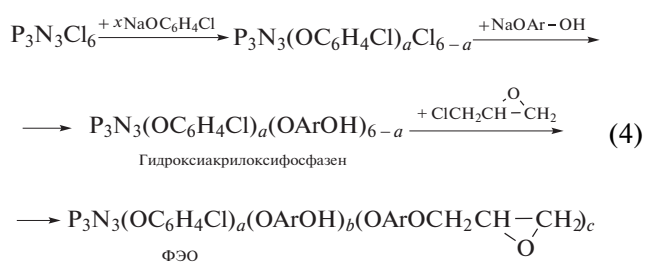
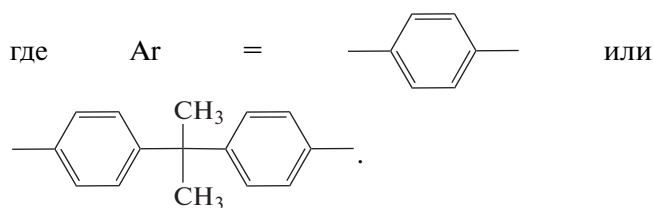
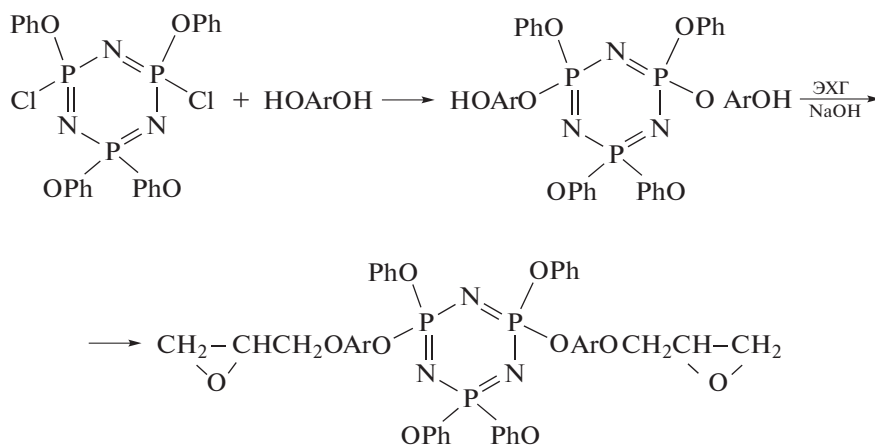
Синтезированные в работах [22–26] ФЭО и их композиции охарактеризованы спектроскопией ИК и ЯМР; к сожалению, в них не приведены значения эпоксидного эквивалента, по которому авторы рассчитывали необходимое количество отвердителей. Отвержденные ароматическими диаминами ФЭО образуют самозатухающие композиции с огнестойкостью V-0 (UL-94) и LOI 32–34.

В случае необходимости функциональность образующегося гексакис-(*n*-гидроксифенокси)циклотрифосфазена понижают предварительным

взаимодействием, например, с бис-(этоксид)хлор фосфатом [21]



Однако чаще синтез гидроксиарилоксифосфазенов и ФЭО на их основе осуществляют предварительным частичным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на инертные радикалы. Например, при взаимодействии тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена с гидрохиноном [27] или бисфенолом А [28, 29] образуются тетрафеноксидигидроксиарилоксициклотрифосфазены, эпоксидированием которых получены соответствующие диэпоксиды



Как полагают авторы [27–29], эти продукты содержат до 90% соединений приведенной выше формулы и имеют значения EEW от 500 до 600 г/экв. К сожалению, исходный $P_3N_3(OPh)_4Cl_2$ в работах [27–29] не охарактеризован по содержанию в нем соединений с различной степенью замещения атомов хлора, соответственно не определен и точный состав образующихся ФЭО.

В работах [30, 31] проведен анализ MALDI-TOF масс-спектров продуктов, образующихся на всех стадиях процесса по схеме

Все ФЭО, образующиеся при различном мольном соотношении x = гексахлорциклотрифосфазен : n -хлорфенол, содержат по несколько соединений, при этом основными (40–46%) являются задаваемые указанным соотношением (рис. 3). При этом наиболее сложным по составу

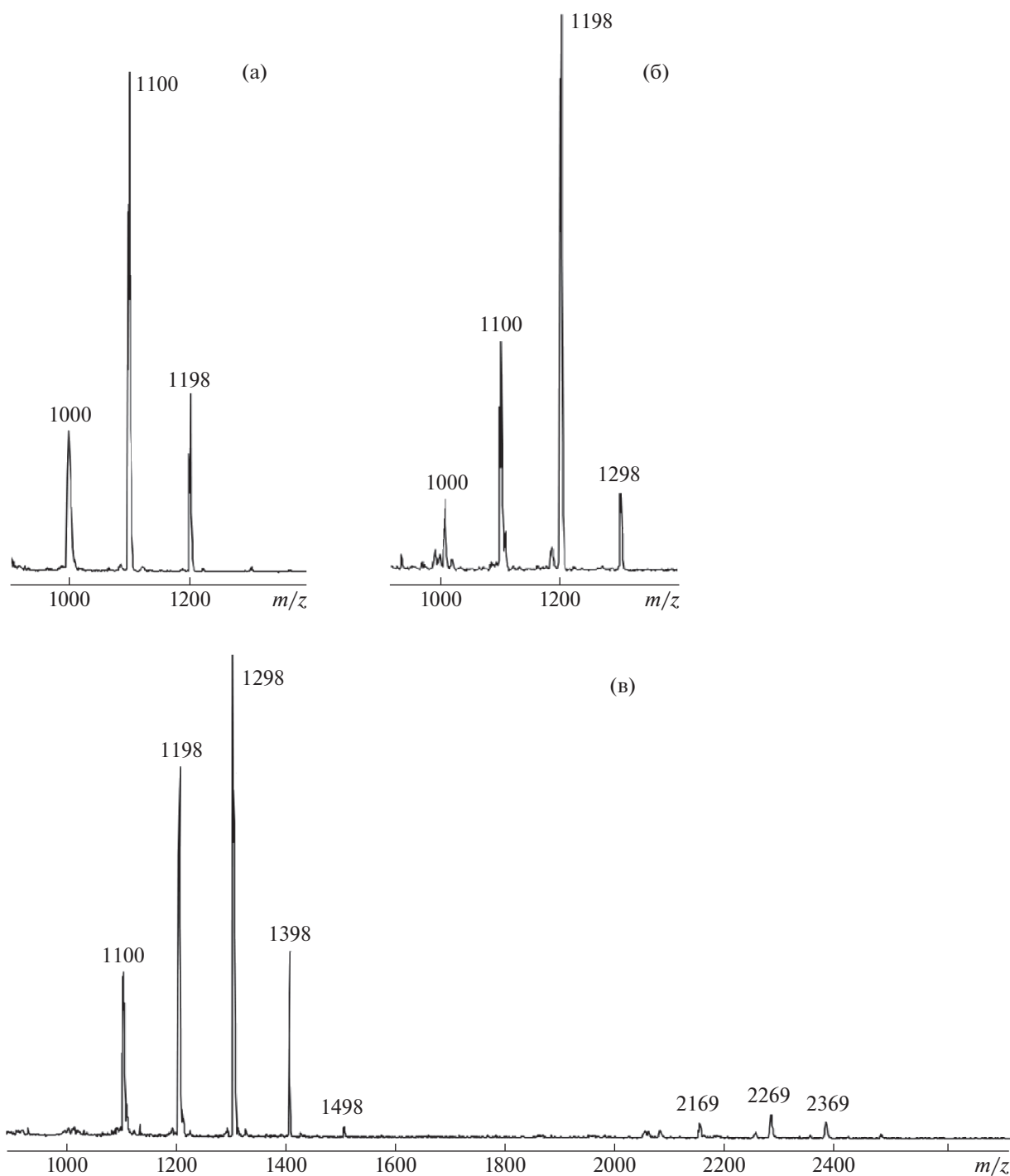


Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектры: а, б, в – хлорфеноксигидроксиарилоксициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b$; г, д, е – хлорфеноксигилицидилоксиарилоксициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b(OArOCH_2CH \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array})_c$.

Мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : $NaOC_6H_4Cl$ при синтезе исходных $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_aCl_{6-a}$: $x = 2$ (а, г), 3 (б, д) и 4 (в, е).

является ФЭО, полученный при $x = 2$, который включает смесь соединений, содержащих от одной до четырех эпоксидных групп (табл. 1).

Столь сложный состав ФЭО на основе частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов не влияет на их способность к от-

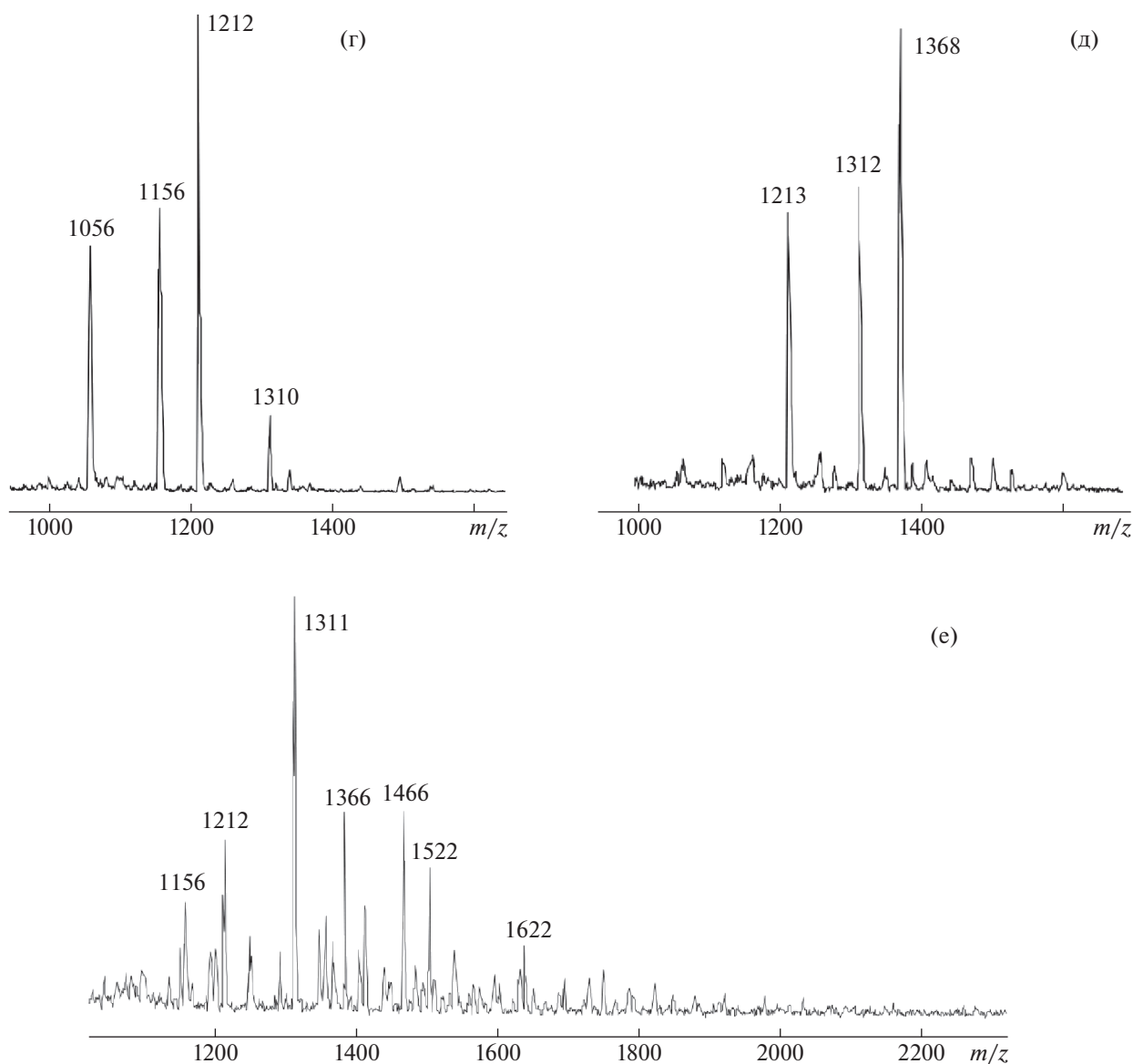


Рис. 3. Окончание.

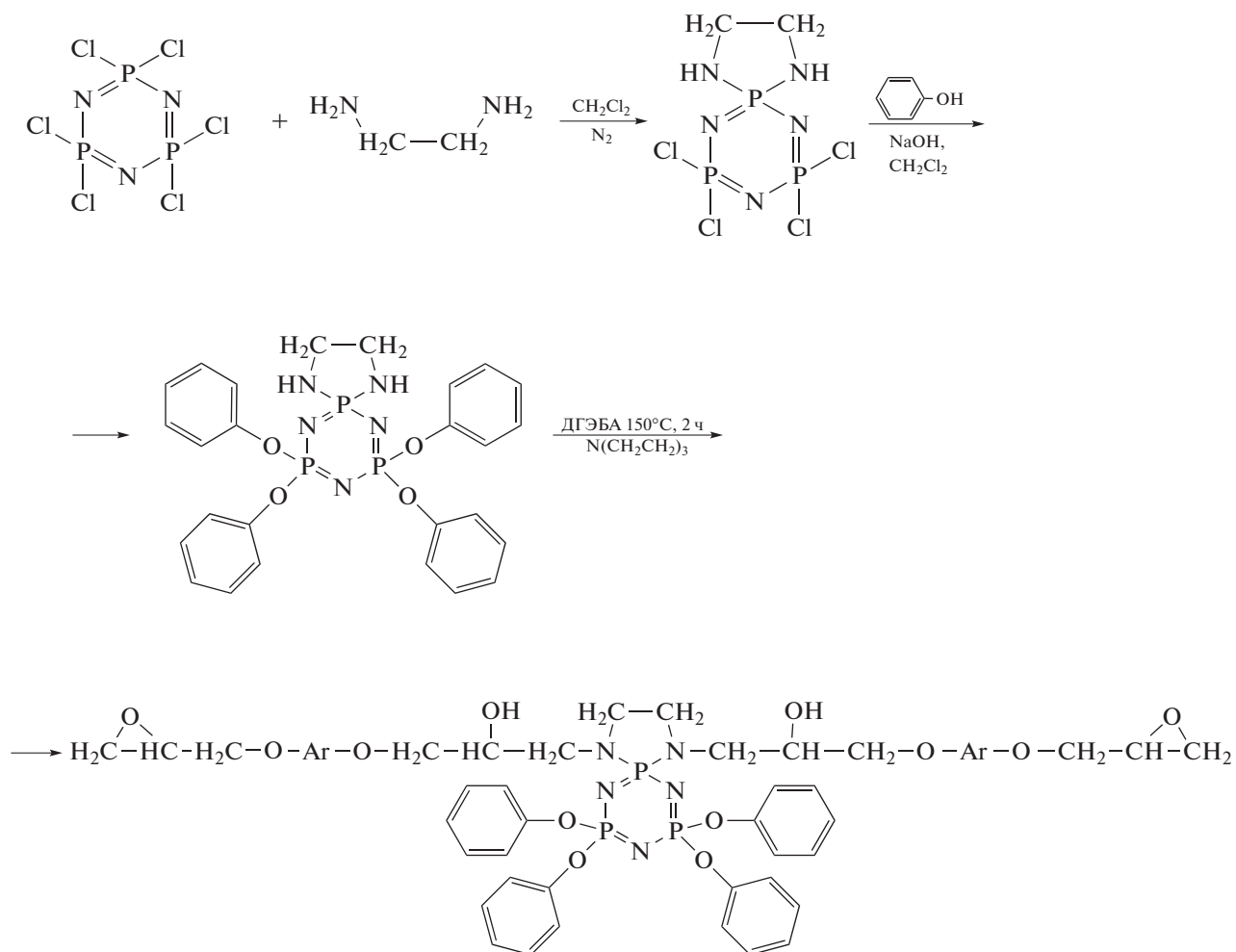
верждению, но, естественно, скажется на параметрах образующей трехмерной сетки.

Оригинальный метод получения ФЭО, предложенный в работах [32, 33], представлен на

Таблица 1. Содержание индивидуальных соединений в эпокси фосфазенах $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b(OArOCH_2CH(O)CH_2)_c$

Соединение со значением m/z	$a : b : c$	Содержание (%) соединений в ФЭО, полученных при различных x		
		$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$
1056	5:0:1	—	—	23
1156	4:1:1	8	—	25
1212	4:0:2	12	27	46
1311	3:1:2	40	29	6
1366	3:0:3	13	44	—
1466	2:1:3	14	—	—
1522	2:0:4	8	—	—
1622	1:1:4	5	—	—
Эпоксидное число, % (вычислено/найдено)		9.7/9.1	7.1/6.8	6.3/5.9

приведенной ниже схеме



Строение конечного диэпоксида подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{31}P и функциональным анализом: $\text{EEW} = 674$ г/экв (вычислено 642 г/экв). Тем не менее, авторы не исключают наличия в олигомере некоторого количества соединений с двумя или тремя спироциклическими фосфазеновыми фрагментами. У отвержденных ароматическими диаминами или новолаком композиции указанного диэпоксида T_c находится в пределах $157\text{--}164^\circ\text{C}$, кислородный индекс (LOI) 31–32 и индекс негорючести V-0 (по стандарту UL-94) [32]. Наноконкомпозиты на его основе, содержащие 0.125–0.175 об. % графена, имеют повышенные механические свойства, обладают электрической проводимостью до 10^{-3} См/м и являются самозатухающими [33].

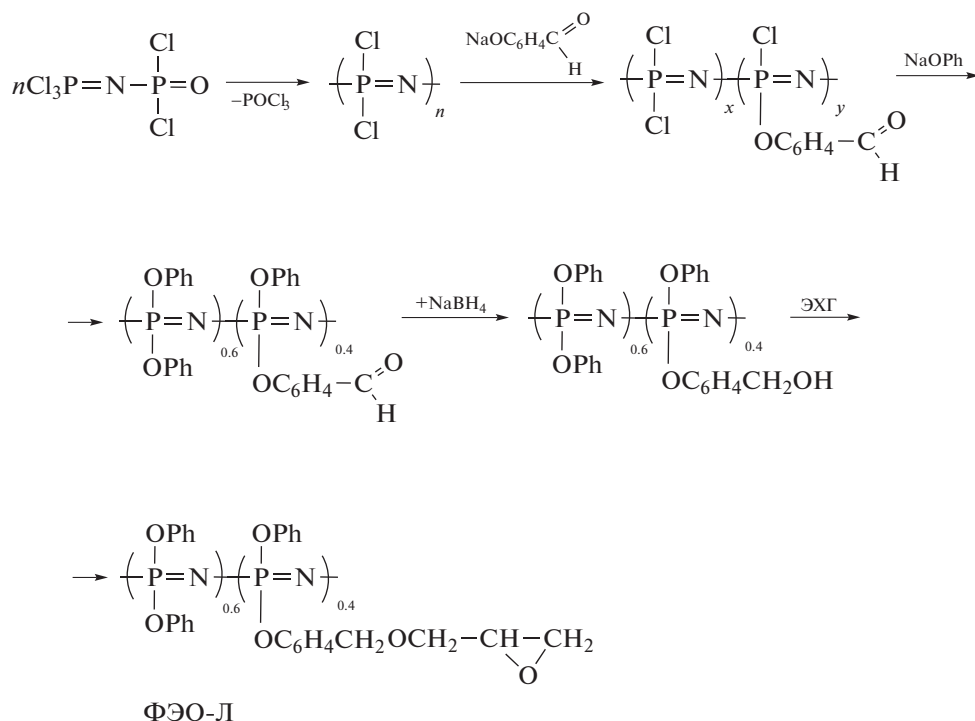
С целью повышения содержания фосфора и понижения вязкости ФЭО для их синтеза вместо бисфенола А используют резорцин [34].

При взаимодействии избытка резорцина и гексахлорциклотрифосфазена образующаяся смесь была очищена от избытка дифенола многократной экстракцией водой, а полученный гексакис-(*m*-гидроксифенокси)циклотрифосфазен охарактеризован спектроскопией ЯМР ^1H и ЯМР ^{31}P ($\delta_p = 9.8$ м.д.), а также лазерными масс-спектрами ($m/z = 790$) [34]. Реакция этого полифенола в среде избытка ЭХГ в присутствии спиртового раствора щелочи приводит к образованию соответствующего гексаэпоксида ($m/z = 1126$) с примесью не более 5% пентаэпоксидного соединения.

Эпоксидное число данного олигомера составляет ~ 20 , а содержание в нем фосфора около 8%. При отверждении его диаминами или ангидридами образуются полностью негорючие композиции.

Хотя большинство ФЭО синтезируют на основе гексахлорциклотрифосфазена, в работе [35] для их получения использован ли-

нейный полидихлорфосфазен, превращенный в полиэпоксид через последовательные стадии



По данным ГПХ продукт ФЭО-Л имел $M_n = 186 \times 10^3$, $M_w = 374 \times 10^4$ и эпоксидный эквивалент $\text{EEW} = 671$ г/экв, что при указанном соотношении звеньев (0.6 и 0.4) не соответствует расчетному значению 264 г/экв.

Вызывает удивление наличие двух сигналов в области $\delta_p = -17$ и -20 м.д. на ЯМР ^{31}P -спектре ФЭО-Л; маловероятно, что наличие удаленного от атомов фосфора глицидильного фрагмента в фенокси-радикалах сильно скажется на энергии перехода между уровнями магнитной энергии ядер атомов фосфора с различными арилоксизаместителями. Необычной представляется также эволюция спектров ЯМР ^{31}P полидихлорфосфазена ($\delta_p = \sim 18.2$ м.д.) при частичном замещении в нем атомов хлора на *n*-формилфениленокси-радикалы. На спектре частично замещенного полихлорфосфазена проявляются концевые группы $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ и POCl_2 , концентрация которых, судя по интенсивности сигналов, достаточно высока и не соответствует заявленной авторами молекулярной массе исходного полидихлорфосфазена 101×10^3 . Возможно, при реакции последнего с фенолятом *n*-фор-

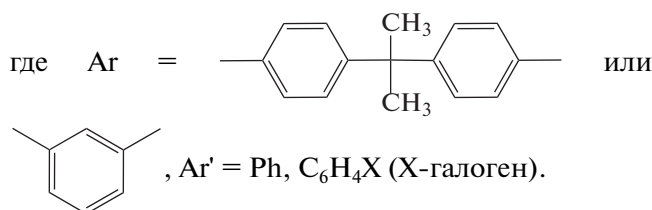
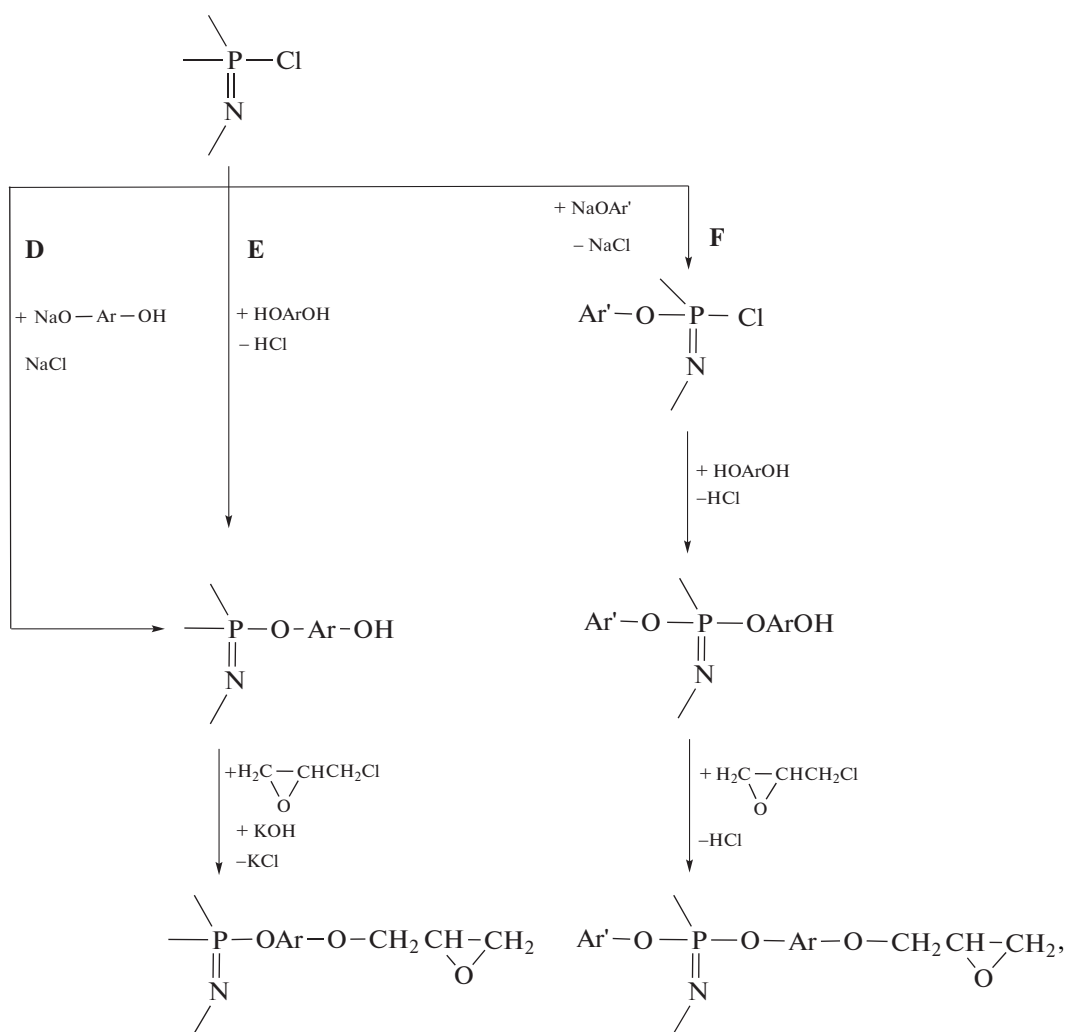
милфенола протекают побочные деструктивные процессы.

Тем не менее ФЭО-Л оказались эффективными модификаторами обычных олигоэпоксидов; так, при введении ФЭО-Л в количестве 10–30 мас. % в ДГЭБА в 2.5 раза повышаются максимальная скорость отверждения композиции, более чем в 2 раза ударная прочность, хотя при этом понижается прочность на разрыв и изгиб. Значения LOI при содержании ФЭО-Л 30% увеличивается до 32, а композиция является самозатухающей (V-0 по UL-94).

Рассмотренные выше методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, как правило, многостадийные, что затрудняет их практическую реализацию. В связи с этим по аналогии с промышленными эпоксидными олигомерами, синтезируемыми с использованием в основном трех исходных компонентов – полифенолов или ароматических диаминов, эпихлоргидрина и щелочи, представлялось интересным распространить данный подход на получение ФЭО с включением в состав исходных смесей кроме трех указан-

ных соединений еще и гексахлорциклотрифосфазен. Были использованы три основных

схемы синтеза, представленные ниже в виде превращений D, E и F:



Основным в этой схеме является синтез промежуточных гидроксиарилорксифосфазенов, для образования которых требуется значительный избыток дифенолов как для достижения максимального замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене, так и для исключения гелеобразования в случае превращений E и F.

При использовании монофенолята бисфенола А (путь D) процесс осложняется наличием в феноляте равновесных количеств дифенола и его ди-

фенолята, что приводит к образованию гидроксиарилорксифосфазенов (ГАРФ), содержащих наряду с основным количеством P₃N₃(OArOH)₆ (m/z = 1500 на рис. 4) и его катионизированной ионом Na формы (m/z = 1522), а также димера с (m/z = 2766) и аналогов последнего с неполностью замещенными атомами хлора m/z ≤ 2542 [36]. Несмотря на относительно невысокое содержание димерных соединений (менее 20%) получаемые гидроксиарилорксифосфазены являются высоковязкими веществами. Их эпоксицирование в избытке ЭХГ в присутствии спиртового раствора КОН приводит к образованию полутвердых ФЭО с эпоксидным числом до 12%, что ниже расчетного для гексаэпоксида и свидетельствует о незавершенном эпоксицировании гидроксиарилорксифосфазена, полученного через монофенолята.

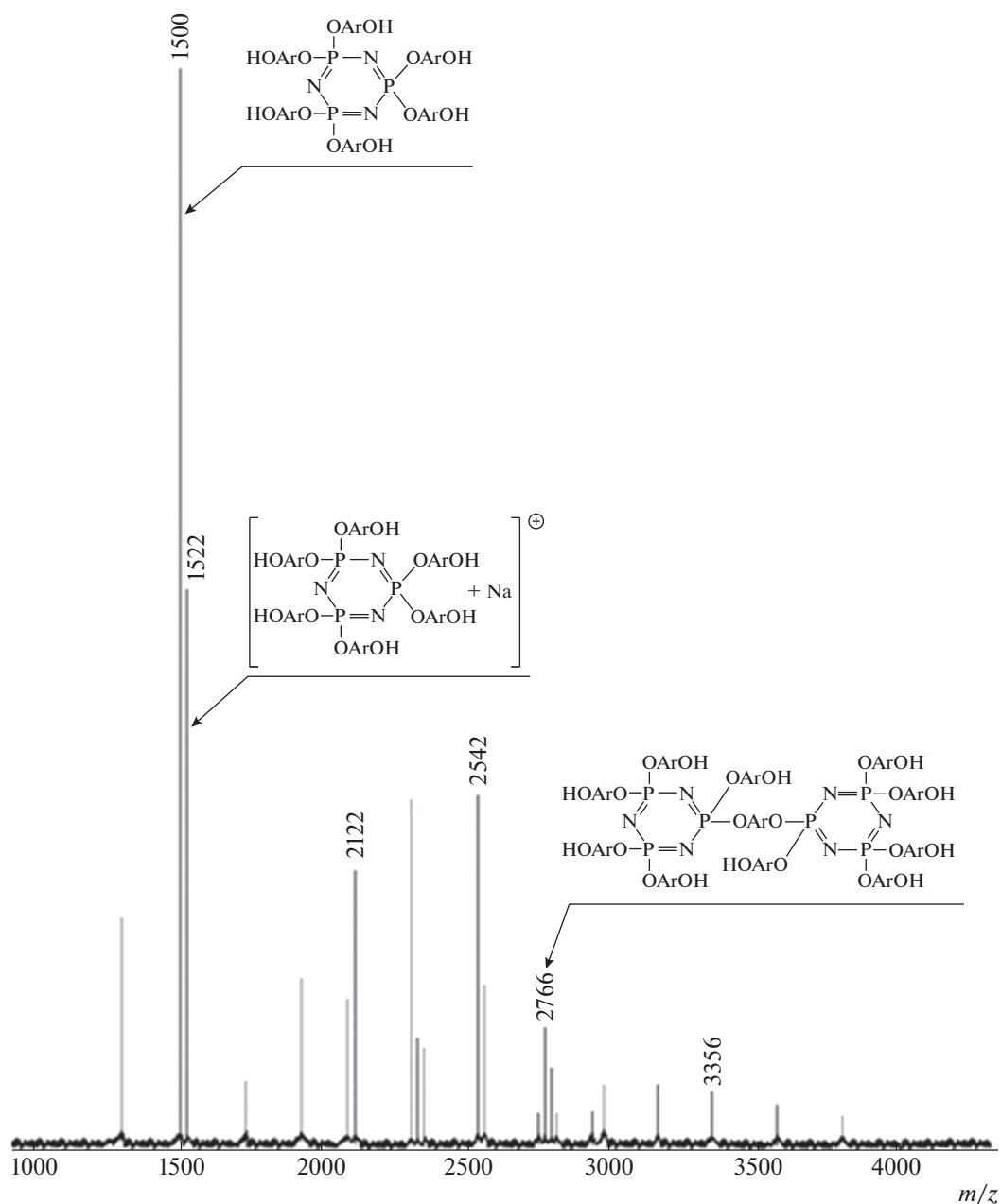
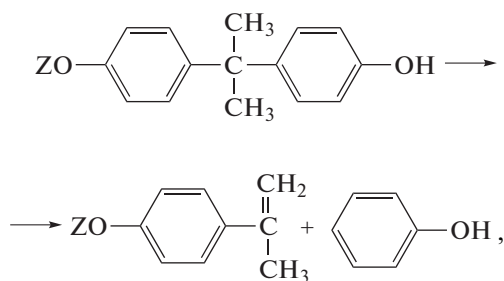


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр гидроксиариллоксифосфазенов, синтезированных реакцией фенолятов дифенилолпропана с гексахлорциклотрифосфазеном в мольном соотношении 12 : 1 (Na : дифенол = 0.8 : 1.0).

ГХФ и бисфенол А в расплаве и в растворе не реагируют до 200°C [37], однако в присутствии карбоната калия при 170°C реакция завершается за 2–3 ч, при этом наряду с целевым $P_3N_3(OArOH)_6$ ($m/z = 1521$) (рис. 5), в составе ГАРФ появляется продукт алкирования гексаэпоксида *n*-изпропенилфенолом; последний образуется при разложении бисфенола А или (в меньшей степени) связанных с атомами фосфора фосфазенового цикла фрагментов бисфенола А:



где Z = Н или >P=N- .

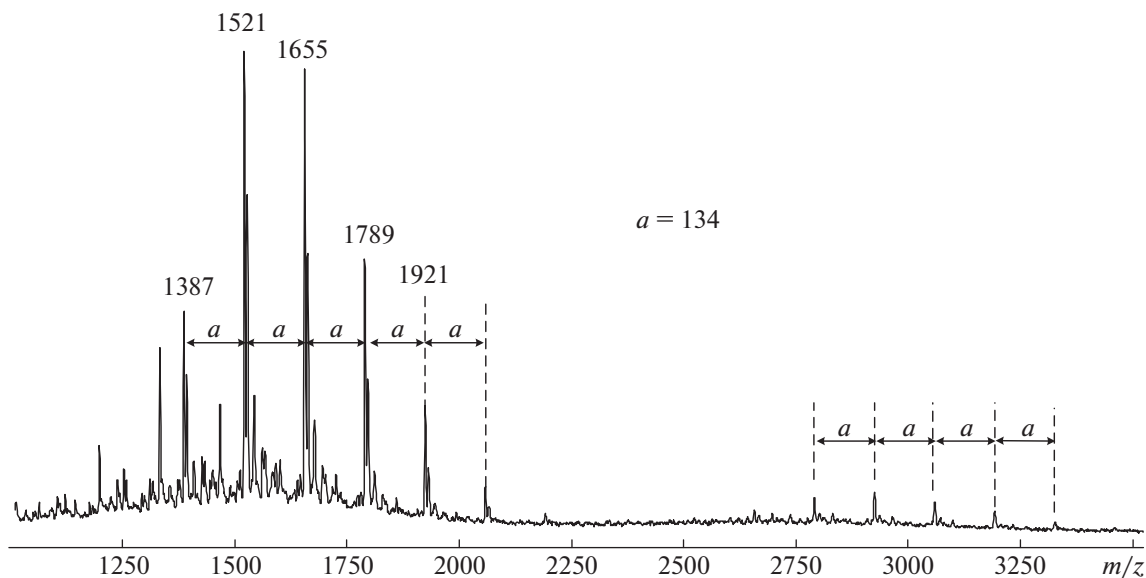


Рис. 5. Масс-спектр MALDI-TOF фосфазенового продукта реакции гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана в расплаве при 170°C в присутствии K_2CO_3 .

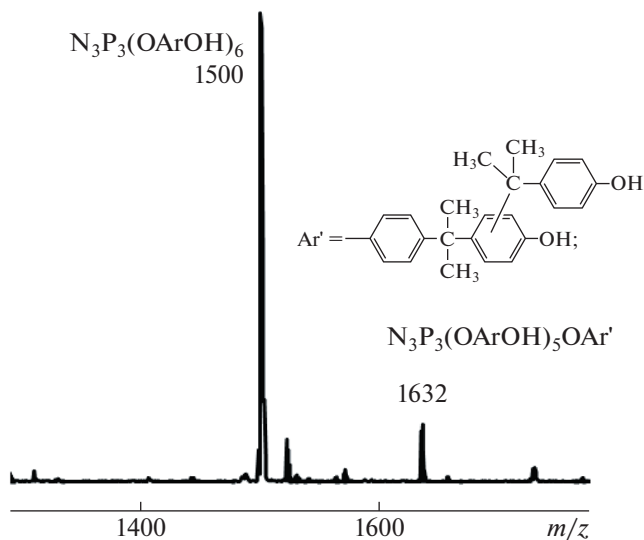


Рис. 6. Масс-спектр MALDI-TOF продукта взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана в среде пиридина при 110°C.

Как следует из рис. 5, алкилированию подвергаются от 1 до 4 связанных с атомами фосфора радикалов бисфенола, о чем свидетельствуют: пики с $m/z = 1655$, 1921 и 2055 , разница между которыми ($\Delta m/z = 134$) соответствует молекулярной массе присоединившихся молекул *n*-изопропенилфенола.

Алкилирование арилоксирадикалов в образующихся гидроксиарилоксифосфазенах имеет место и при осуществлении взаимодействия гекса-

хлорциклотрифосфазена с избытком бисфенола А в среде пиридина при 110°C (рис. 6), хотя и в меньшей степени.

При эпоксировании этого гидроксиарилоксифосфазена в среде ЭХГ формируется ФЭО с преимущественным содержанием гексаэпоксида с $m/z = 1836$ (рис. 7).

С целью максимального упрощения синтеза ФЭО была использована одностадийная схема получения смеси обычного и фосфазенового

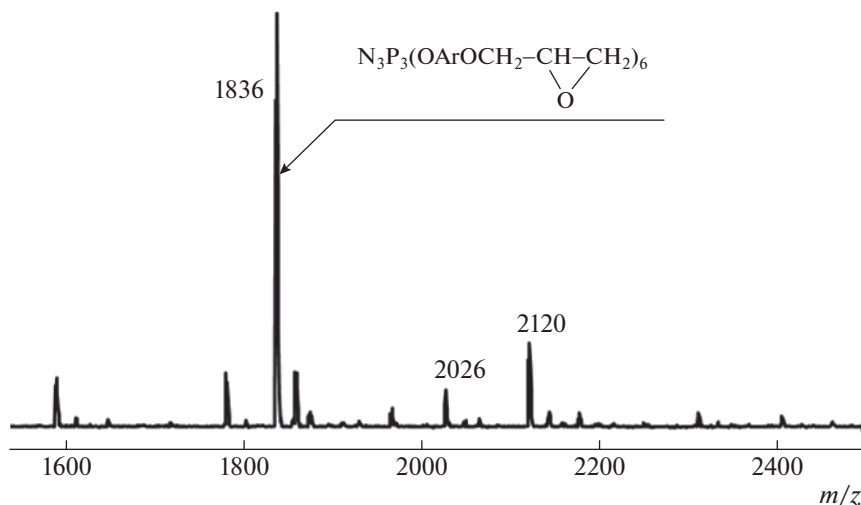
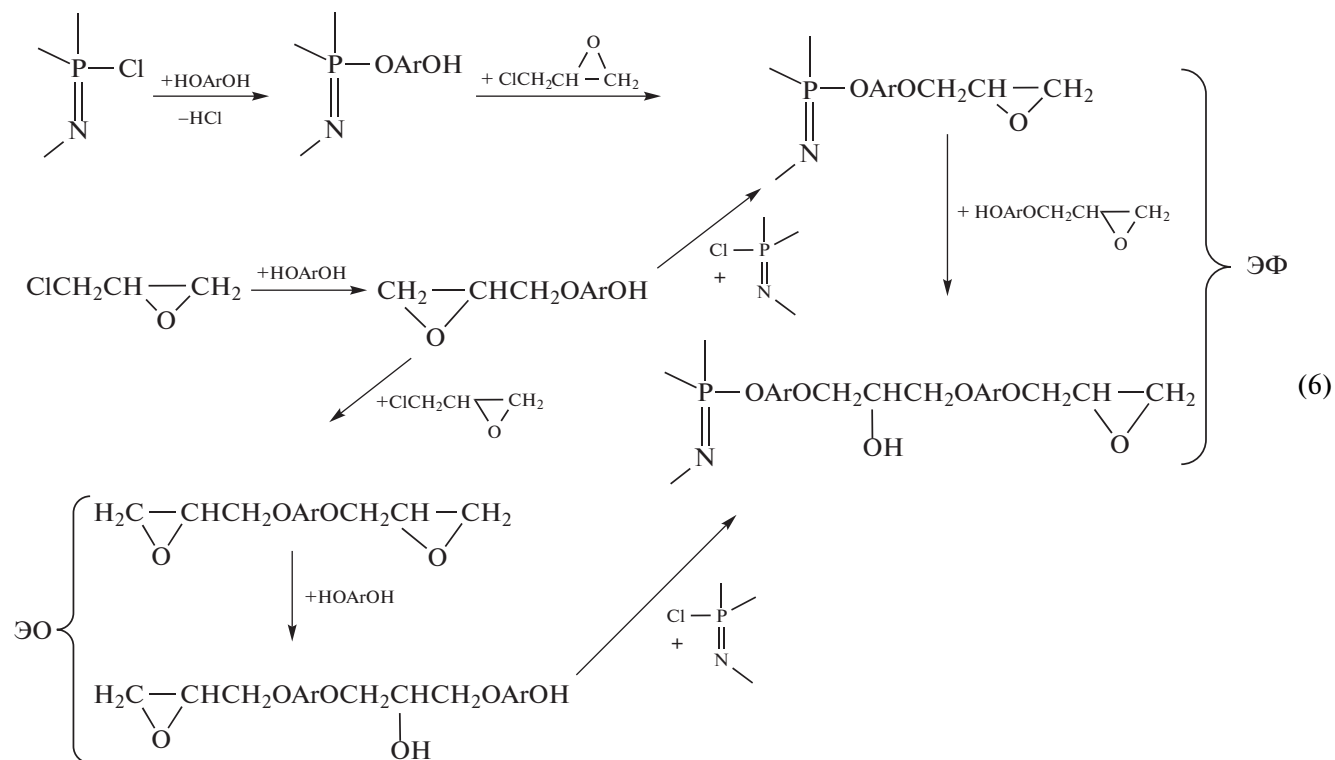


Рис. 7. MALDI-TOF масс-спектр продукта эпексидирования гекса(гидроксиарилокси)циклотрифосфазена.

эпоксидов в избытке эпихлоргидрина — условно названная однопоточной [38, 39].

При наличии в исходной смеси четырех исходных компонентов (бисфенол, эпихлоргидрин, KOH и

гексахлорциклотрифосфазена) возможно одновременное протекание следующих реакций, приводящих к образованию ФЭО, состоящего из двух фракций — фосфазеновой (ЭФ) и органической (ЭО):



В выбранных условиях (температура 100°C, продолжительность 10 ч) независимо от избытка дифенола в интервале от 6 до 16 молей на моль

гексахлорциклотрифосфазена образующаяся фосфазеновая фракция (ЭФ) по данным MALDI-TOF-спектрометрии содержит преимущественно три

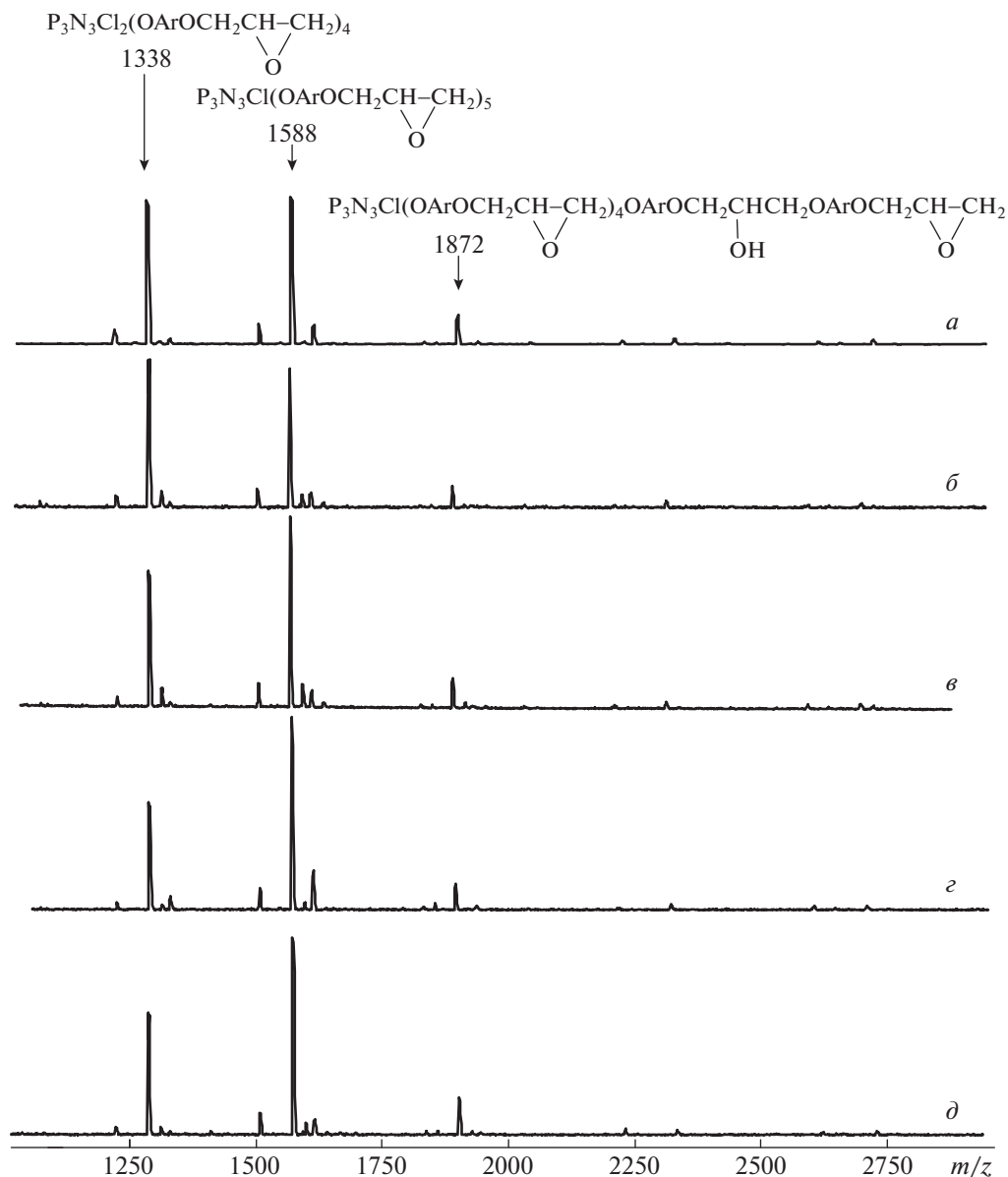


Рис. 8. MALDI-TOF масс-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола А. x – Мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : бисфенол А в реакционной смеси равно 6 (а), 8 (б), 10 (в), 12 (г) и 16 (д).

соединения, которым соответствуют пики с $m/z = 1338$, 1588 и 1872 , формулы этих соединений представлены на рис. 8.

Как видно, по мере увеличения избытка дифенола наблюдается незначительный рост содержания монохлорпентаглицидилоксиарилотрифосфазена с $m/z = 1588$ за счет частичной конверсии одного из двух оставшихся атомов хлора в арилоксипроизводное, однако полного замещения хлора в цикле не происходит. При этом в составе ФЭО за счет повышения содержа-

ния органического эпоксида уменьшается доля фосфазеновой фракции (табл. 2), а вместе с ней содержание фосфора, хлора и, естественно, падает и огнестойкость (табл. 3). В то же время эпоксидное число ФЭО с увеличением доли органического эпоксида растет.

Синтез ФЭО одnoreакторным (one-spot) методом на основе резорцина приводит к образованию фосфазеновой фракции [40], состав которой также зависит от мольного соотношения гексахлорциклотрифосфазен : резорцин. Так, при ука-

Таблица 2. Содержание и состав фосфазеновых фракций в смеси эпоксидных олигомеров, полученных односторонним методом

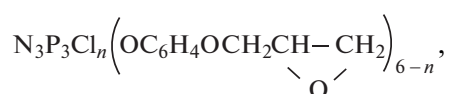
Образец, №	Значение x (число молей бисфенола А на 1 моль ГХФ)	Количество ЭФ-фракции (мас. %), рассчитанное			
		по данным ГПХ	по содержанию		
			фосфора	хлора	эпоксидных групп
1	8	49	49	60	60
2	10	41	32	50	41
3	12	36	30	41	33

Таблица 3. Огнестойкость отвержденных эквивалентным количеством метилтетрагидрофталевого ангидрида композиций на основе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ЭО + ЭФ), определенная по ГОСТ 28157-89

Образец*, №	Горизонтально закрепленный образец		Вертикально закрепленный образец	
	время горения, с	скорость горения, мм/мин	время горения (с) после приложения пламени (первого/второго)	наличие горящих капель
1	13	0	13/22	нет
2	22	2	20/26	нет
3	60	10	150/–	нет

* По табл. 2.

занном соотношении 1 : 24 образующийся фосфазеновый компонент по данным MALDI-TOF содержит соединения общей формулы



в которой $n = 2$ (20–30% тетраэпоксида), $n = 1$ (более 50% пентаэпоксида) и всего лишь 2–5% гексаэпоксида ($n = 0$). При этом в составе фосфазенсодержащих фракций присутствуют заметные количества хлоргидринных групп, свидетельствующих о незавершенном дегидрохлорировании.

Второй особенностью резорциновых ФЭО является наличие в них значительного количества соединений, молекулы которых содержат по два и

даже по три фосфазеновых цикла, соединенных *m*-диоксифениленовыми фрагментами. Но при мольном соотношении гексахлорциклотрифосфазен : резорцин ≥ 24 содержание данных олигомеров уменьшается и в состав ЭФ входят в основном указанные выше тетра- и пентазамещенные циклофосфазены. Эти ФЭО содержат 3–5% фосфора, 29–30% эпоксидных групп и имеют вязкость при 70°C близкую к вязкости ДГЭБА и в 10–15 раз ниже, чем у ФЭО на основе бисфенола А.

Сравнение ФЭО, синтезированных one-spot методом на основе бисфенола А и резорцина (табл. 4) показывает, что резорциновые олигомеры содержат больше фосфора и хлора и имеют большие значения эпоксидного числа.

Путь F в схеме (5), используемый для понижения функциональности гексахлорциклотрифос-

Таблица 4. Сравнительный анализ ФЭО, синтезированных one-spot методом на основе бисфенола А и резорцина

Мольное соотношение ГХФ : дифенол	Выход, %		Найдено, %		
	общий	фосфазеновой фракции*	фосфор	хлор	эпоксигруппы**
ФЭО на основе бисфенола А [17]					
1:6	65	39***	2.4	2.2	14.1
1:8	83	55	3.1	2.7	17.1
1:10	85	41	2.3	1.9	19.0
1:12	86	33	1.8	1.5	20.0
1:16	88	29	1.5	1.2	21.4
ФЭО на основе резорцина [40]					
1:8	61	73	6.8	10.8	5.5
1:10	71	51	4.8	8.3	14.5
1:12	77	42	4.0	4.4	21.0
1:16	89	32	3.0	2.4	28.6
1:24	90	21	2.0	1.9	29.6

* Среднее значение по данным ГПХ, содержанию фосфора, хлора и эпоксидных групп.

** Вычислено для DGEBA 25.0%, бис-глицидилокси-м-фенилена 38.7%, для $N_3P_3(OArOCH_2CH(CH_2)_6$ 14.0 и 22.9% соответственно для производных бисфенола А и резорцина.

*** по данным ГПХ растворимой части ФЭО.

фазена путем частичного замещения в нем атомов хлора на инертные ароматические радикалы [30], также был исследован в рамках одnoreакторного метода синтеза ФЭО. В исходную смесь гексахлорциклотрифосфазена, дифенола, избытка ЭХГ и акцептора HCl в качестве регулятора функциональности смеси вводили фенол [41].

Были осуществлены два варианта этого процесса: вариант А – одновременное введение всех четырех реагентов и использование КОН в качестве акцептора HCl; в варианте В на первой стадии к раствору гексахлорциклотрифосфазена в ЭХГ добавляли фенол и K_2CO_3 , а на второй бисфенол и твердый КОН [41].

Вариант А

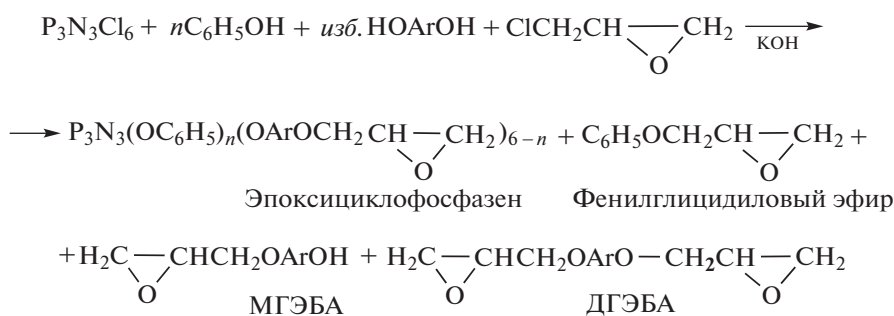
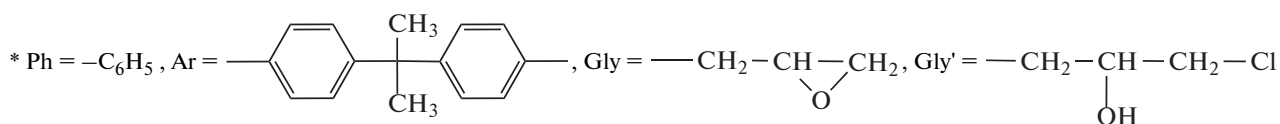
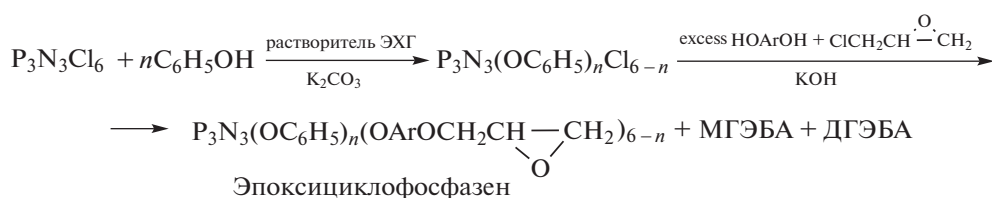


Таблица 5. Состав синтезированных по вариантам А и Б фосфазеновых фракций по данным MALDI-TOF-спектрометрии (мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол А = 1 : 3 : 5)

m/z	Формула соединения*	Относительное содержание соединения (мас. %) в продуктах, полученных:	
		по варианту А	по варианту В
636	$P_3N_3Cl(OPh)_5$	12.3	3.6
654	$P_3N_3Cl_4(OPh)(OArOGly)$	—	3.0
768	$P_3N_3Cl_2(OPh)_3(OArOGly)$	1.6	7.2
826	$P_3N_3Cl(OPh)_4(OArOGly)$	14.0	8.6
958	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOGly)(OArOGly')$	—	5.0
960	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOH)(OArOGly)$	—	8.5
1016	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOGly)_2$	22.2	9.2
1150	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOH)(OArOGly)_2$	—	3.0
1206	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOGly)_3$	25.0	19.3
1397	$P_3N_3Cl(OPh)(OArOGly)_4$	16.7	—
1587	$P_3N_3Cl(OArOGly)_5$	1.0	—



Вариант В



(МГЭБА — моноглицидиловый эфир бисфенола А).

В обоих вариантах синтеза с выходом 70–75% образуются ФЭО, содержание фосфазеновой фракции в которых зависит от соотношения гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол и изменяется в пределах 40–50%.

По данным спектроскопии ЯМР ^{31}P смешанные феноксиглицидилоксициклотрифосфазены содержат по меньшей мере по одному остаточному атому хлора (табл. 5), при этом число таких соединений и их молекулярная масса уменьшаются

с увеличением мольного соотношения гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол (рис. 9).

Как следует из табл. 5, при мольном соотношении гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол = 1 : 3 : 5 образуются более однородные по составу ЭФ, полученные по варианту А, хотя основными в обоих вариантах являются ди- и триглицидиловые эфиры арилокситрифосфазенов — 47 и 31% соответственно в вариантах А и В. Особенностью ФЭО пониженной функциональности, синтезируемых по вариантам А и В, является

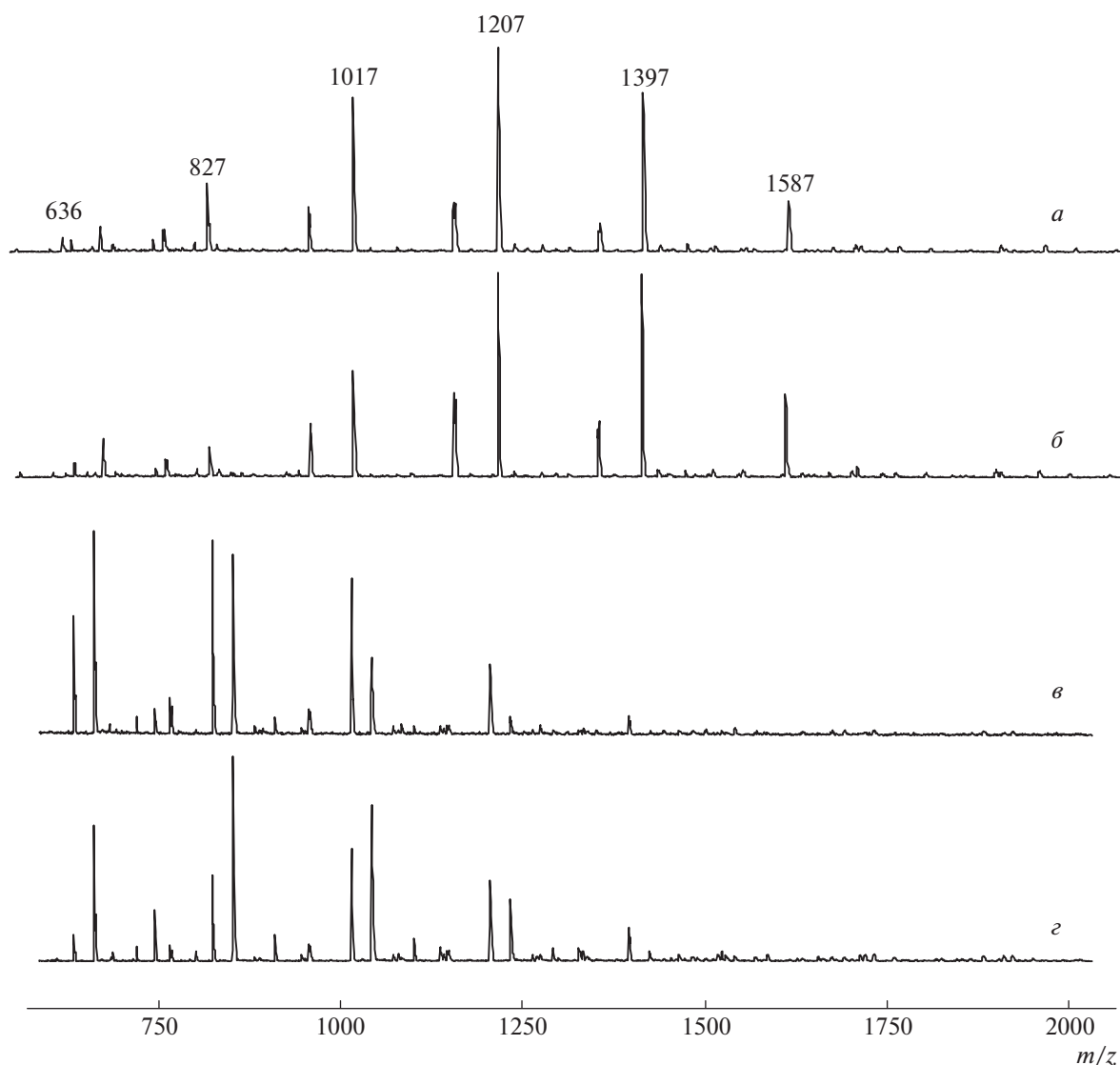


Рис. 9. MALDI-TOF масс-спектры эпоксициклофосфазенов, полученных по варианту А при мольных соотношениях гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол А = 1 : 2 : 5 (а), 1 : 2 : 6 (б), 1 : 4 : 3 (в) и 1 : 4 : 4 (з).

наличие во всех составляющих фосфазеновую фракцию соединения остаточного хлора.

Органическая фракция ФЭО, синтезированных при указанном мольном соотношении реагентов, по данным хромато-масс-спектрометрии [41] содержит до восьми соединений, основным среди которых является диглицидиловый эфир бисфенола А в количестве 50–60 мас. %.

Другими наиболее значимыми соединениями в этой фракции являются предшественник ДГЭБА – моноглицидиловый эфир бисфенола А, а также продукты побочных превращений, например, с деметилированной изопропильной группой.

Существенным преимуществом ФЭО пониженной функциональности, получаемых на основе смесей фенола и бисфенола, является их пониженная вязкость, приближающаяся при температуре 70°C к вязкости обычных эпоксидных олигомеров (ДГЭБА, эпоксидиановая смола).

Изложенное выше позволяет сделать следующие заключения. Наиболее простые и удобные методы синтеза ФЭО – эпоксидирование гидроксиарилфосфазенов, осуществляемое поэтапно (синтез гидроксиарилфосфазенов и их последующее взаимодействие с эпихлоргидрином или непосредственно в одну стадию в одном реакторе).

Образующаяся в первом случае фосфазеновая фракция ФЭО в зависимости от условий (растворитель, избыток бисфенола, температура и продолжительность) может не содержать остаточного хлора, в то время как при одностадийном синтезе его доля в фосфазеновой фракции составляет 2.2–2.7% при содержании фосфора 4–5%.

Наличие этих двух элементов в составе ФЭО обеспечивает их пониженную горючесть (V-1 или V-0 по UL-94). Важным фактором при практическом применении является возможность регулирования вязкости ФЭО частичной заменой бисфенола А на фенол или полной заменой бисфенола А на резорцин. С использованием полученных результатов [38–41] создана опытная установка синтеза различных ФЭО производительностью 1 кг/сутки [42].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10204).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potter W.G.* Epoxy Resins. New York: Springer-Verlag, 1970. P. 92.
2. Handbook of Composites / Ed. by *G. Lubin*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982. P. 57.
3. *Lee H., Neville K.* Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967. Ch. 20.
4. *Николаев А.Ф., Ван Эр-Тень, Зырянова Г.А., Лебедева Э.В., Афанасьева А.С.* // Пласт. массы. 1966. № 3. P. 17.
5. *Николаев А.Ф., Ван Эр-Тень, Зырянова Г.А., Балаева Г.Л., Григорьева Г.М., Дрейман М.А.* // Пласт. массы. 1967. № 9. P. 24.
6. *Hayes R.F., Allen C.W.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 5. P. 2060.
7. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 2101.
8. *El Gouri M., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // Ann. Chim., Science des Materiaux. 2010. V. 35. № 1. P. 27.
9. *El Gouri M., Cherkaoui O., Ziraoui R., El Harfi A.* // J. Mater. Environ. Sci. 2010. V. 1. № 3. P. 157.
10. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S. E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A.* // J. Mater. Environ. Sci. 2011. V. 2. № 4. P. 319.
11. *El Gouri M., El Mansouri A., El Gouri R., Hadik N., Outzourhit A., El Harfi A.* // J. Mater. Environ. Sci. 2014. V. 5. № 2. P. 400.
12. *Dagdag O., El Gouri M., El Mansouri A., Outzourhit A., El Harfi A., Cherkaoui O., El Bachiri A., Hamed O., Jodeh S., Hanbali G., Khalaf B.* // Polymers. 2020. V. 12. № 4. P. 921.
13. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu G.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 103. № 1. P. 96.
14. *Gleria M., Minto F., Tiso B., Bertani R., Tondello E., Pò R., Fiocca L., Lucchelli E., Giannotta G., Cardi N.* // Designed Monomers Polymers. 2001. V. 4. № 3. P. 219.
15. *Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A.* // Designed Monomers Polymers. 2003. V. 6. № 3. P. 245.
16. *Kireev V.V., Bredov N.S., Bilichenko Yu.V., Lysenko K.A., Borisov R.S., Chuev V.P.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 6. P. 609.
17. *Kireev V.V., Bilichenko Yu.V., Borisov R.S., Sirotin I.S., Filatov S.N.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 243.
18. *Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C.* // Chem. Eng. JI. 2020. V. 390. P. 124620.
19. *Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5–6. P. 241.
20. *Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini P., Acierno D., Gleria M., Bertani R.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90(2 SPEC. ISS.). P. 234.
21. *Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Yuan C.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 6. P. 972.
22. *Lakshmikantham T., Sethuraman K., Chandramohan A., Alagar M.* // Polym. Compos. 2017. V. 38. P. E24.
23. *Xu G.-R., Xu M.-J., Li B.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 109. P. 240.
24. *You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements. 2014. V. 189. № 4. P. 541.
25. *Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 7–8. P. 407.
26. *Филатов С.Н.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.
27. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
28. *Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2010. V. 49. № 5. P. 1002.
29. *Bai Y., Wang X., Wu D.* // Industr. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 46. P. 15064.
30. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 10. P. 1600.
31. *Терехов И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
32. *Jian S., Xiaodong W., Dezhen W.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4047.
33. *Hua F., Xiaodong W., Dezhen W.* // Industr. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 30. P. 10160.
34. *Бригаднов К.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
35. *Liu H., Wang X., Wu D.* // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 118. P. 45.

36. *Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M.* // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7–8. P. 412.
37. *Сиротин И.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
38. *Sirotnin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 471.
39. Пат. 2537403 Россия // Б.И. 2015. № 1.
40. *Sarychev I.A., Sirotnin I.S., Borisov R.S., Mu Jianxin, Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
41. *Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Jianxin Mu, Kuznetsov D.A., Eroshenko A.V., Filatov S.N., Sirotnin I.S.* // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 1914.
42. *Биличенко Ю.В., Зьюнг Н.Т., Лось Н.С., Сиротин И.С., Киреев В.В., Филатов С.Н.* // Хим. пром-сть сегодня. 2020. № 1. С. 18.