

УДК 541.64:547.241

МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАЗЕНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

© 2022 г. И. С. Сиротин^а, Ву Суан Шон^а, Ю. В. Биличенко^а,
Р. С. Борисов^{а,б,с}, Е. А. Горбунова^а, В. В. Киреев^{а,*}

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

^б Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^с Российский университет дружбы народов
117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, Россия

*e-mail: kireev.v.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Реакцией фосфазенсодержащих эпоксидных соединений с метакриловой кислотой синтезированы метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры, которые охарактеризованы спектрами ЯМР ¹H и ЯМР ³¹P, MALDI-TOF-масс-спектрометрией и функциональным анализом. Метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры с добавкой 0.5% гидрохинона стабильны в процессе хранения при обычной температуре в течение двух–трех недель, но легко сополимеризуются с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила с образованием сополимеров с количественным содержанием гель-фракции.

DOI: 10.31857/S2308113922020127

Олигомерные фосфазены представляют все возрастающий интерес в связи с широкими возможностями их применения для получения термо- и огнестойких полимеров и композиционных материалов на их основе [1–5]. Для этого чаще используют олигофосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора органических радикалах функциональные группы – гидроксильные [6–9], альдегидные [10–12], карбоксильные, аминные [13–15], эпоксидные [16–21], эвгенольные [18, 22–25] и другие.

Особенно перспективными представляются фосфазенсодержащие метакриловые олигомеры (ФМО), которые получены взаимодействием гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с метакрилоилхлоридом [12]. Однако последний является малодоступным, дорогим и неудобным в работе вследствие гидролитической нестабильности.

Более перспективной для синтеза ФМО представляется реакция метакриловой кислоты с фосфазенсодержащими эпоксидными олигомерами (ФЭО), удобные и эффективные методы синтеза которых разработаны в последние годы [16–21].

Цель настоящей работы – установление оптимальных условий реакции метакриловой кислоты с ФЭО, а также состава, строения и некоторых свойств образующихся ФМО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные ФЭО были синтезированы двухстадийным методом: сначала взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с избытком бисфенола А получали гидроксиарилоксициклотрифосфазены в смеси с бисфенолом, а затем обработкой этой смеси избытком эпихлоргидрина синтезировали ФЭО (табл. 1), содержащие 32–59% эпоксифосфазена и диглицидиловый эфир бисфенола А. Некоторые характеристики исходных ФЭО представлены в табл. 1. Эти смеси двух эпоксидов обработкой метакриловой кислотой переводили в ФМО, также состоящие из двух фракций – фосфазеновой и, преимущественно, бис-(4,4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2,2-пропана:

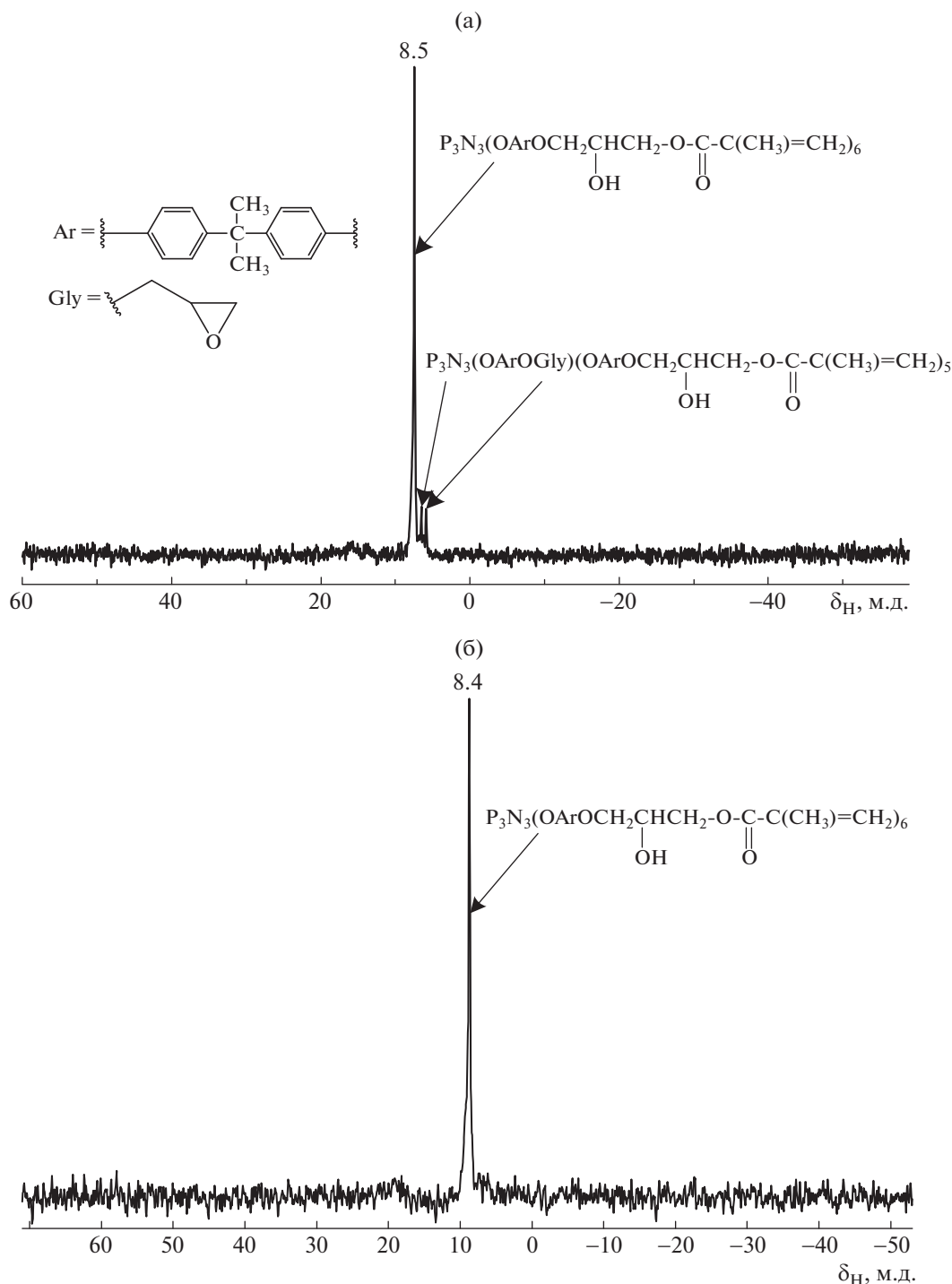


Рис. 1. ЯМР ^{31}P -спектры ФМО-12 (а) и ФМО-16 и ФМО-24 (б).

ными значениями бромного числа данного олигомера.

Строение образующих ФМО подтверждают их спектры ЯМР 1H (рис. 2), которые содержат сигналы протонов двух типов метильных групп, свя-

занных с углеродом метакрилового ($\delta_H^{CH_3-мет} = 2.0$ м.д.)

и изопропильного фрагментов ($\delta_H^{CH_3-ип} = 1.6$ м.д.).

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов $\delta_H^{CH_3-ип} : \delta_H^{CH_3-мет}$ равно единице для бис-

Таблица 2. Характеристики фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров

Олигомер	Бромное число*, г Br/100 г	Отношение интенсивностей $\delta_{\text{H}}^{\text{C}=\text{CH}_2} / \delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}$	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас. %		
			вычислено**	найдено	
				по содержанию фосфора	по соотношению $\delta_{\text{H}}^{\text{C}=\text{CH}_2} / \delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}$
ФМО-12	56.1/58.1	0.54	43.4	32.4	38
ФМО-16	53.5/55.7	0.57	31.5	26.3	29
ФМО-24	51.0/53.1	0.59	20.3	19.7	23

* В числителе – найдено, в знаменателе вычислено по массовому соотношению фосфазеновой фракции и *бис*-(4,4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2,2-пропана.

** По соотношению исходных веществ.

(4,4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2,2-пропана и 0.5 для фосфазеновой фракции. Аналогичная ситуация наблюдается и для соотношения $\delta_{\text{H}}^{\text{C}=\text{CH}_2} : \delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}$; именно по значению последнего соотношения в табл. 2 приведено рассчитанное содержание в ФМО фосфазенового компонента.

Состав фосфазеновой фракции ФМО подтверждают их лазерные масс-спектры (рис. 3): основной продукт – искомый $\text{P}_3\text{N}_3[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_6$ с $m/z = 2372$ (+Na). Вторым по интенсивности является пик соответствующий соединению с $m/z = 2283$ (+Na), содержащему пять метакрилокси-групп.

Следует отметить плохую воспроизводимость MALDI-TOF-масс-спектров, обусловленную, по-видимому, нестабильностью ФМО в условиях эксперимента: под действием высокоэнергетического лазерного воздействия в процессе десорбции и ионизации фосфазеновых молекул возможны их побочные превращения и даже разрушение, о чем свидетельствуют малоинтенсивные пики с $m/z = 2137, 2320$ и 2394 .

Тем не менее представленные на рис. 3 MALDI-TOF масс-спектры подтверждают факт образования метакрилатсодержащих фосфазеновых олигомеров, формула которых приведена на схеме (1).

Как известно, метакриловые мономеры и олигомеры, как и многие соединения с кратными связями, могут подвергаться самопроизвольной полимеризации, поэтому для оценки возможности практического применения ФМО была исследована их стабильность при хранении в обычных условиях. Как следует из рис. 4, нарастание динамической вязкости ФМО-24 при 25°C от 100 до 3000 Па с происходит в течение 8 недель.

Высокая функциональность ФМО, обусловленная наличием в этих олигомерах фосфазено-

вой фракции, позволяет использовать их для сополимеризации при синтезе трехмерных полимеров с регулируемыми параметрами сетки. На рис. 5 видно резкое возрастание выхода гель-фракции при увеличении содержания олигомера ФМО-24 в процессе его сополимеризации с метилметакрилатом даже при минимальном количестве фосфазеновой фракции в исходной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Гексахлорциклотрифосфазен – коммерческий продукт очищали перекристаллизацией из гексана с последующей возгонкой в вакууме, $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$.

Дифенилолпропан – промышленный продукт очищали перекристаллизацией из хлорбензола, $T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$.

Эпихлоргидрин (“Solvay”, Tavaux, Франция) применяли без дополнительной очистки, $T_{\text{кип}} = 117\text{–}118^\circ\text{C}$.

Гидроксид калия (Общество с ограниченной ответственностью “Химкомплект”), гидрохинон ($T_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$), триэтилбензиламоний хлористый ($T_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$), использовали без дополнительной очистки.

Толуол ($T_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$), метакриловую кислоту ($T_{\text{кип}} = 162^\circ\text{C}$) применяли в свежеперегнанном виде.

Константы использованных растворителей соответствовали приведенным в литературе [26].

Синтез фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров

Стадия 1. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и насадкой Дина-Старка загружали 3.48 г гексахлорцикло-

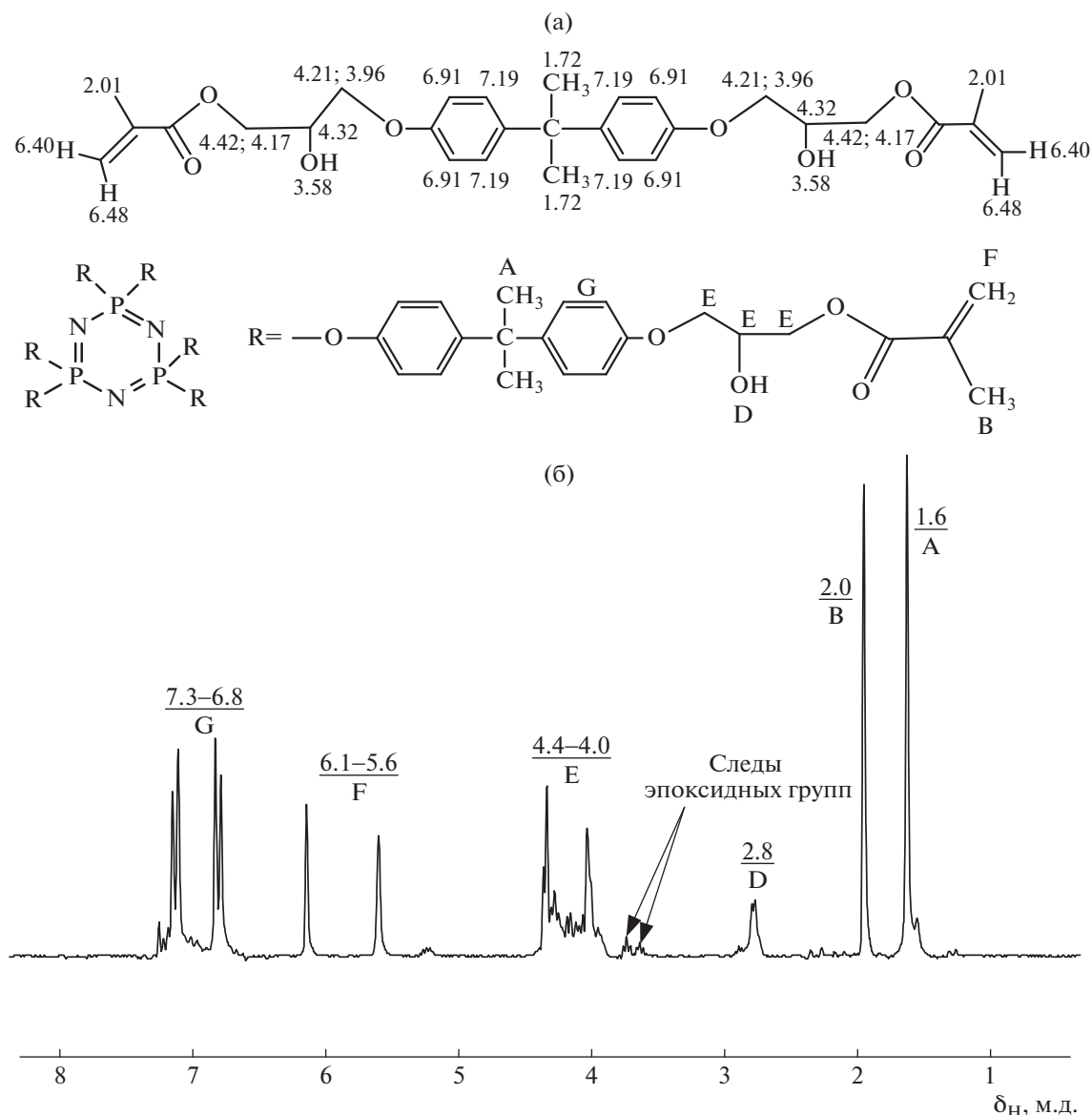


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном соотношении эпоксидные группы : метакриловая кислота = 1.0 : 1.3. а – расчетные значения δ_{H} по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076; б – ФМО-12; в – ФМО-16; г – ФМО -24. Пояснения в тексте.

трифосфазена (0.01 моля), 54.72 г дифенилолпропана (0.24 моля), 40 г свежесушенного K_2CO_3 и 500 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 5 ч и после охлаждения фильтровали и удаления растворителя на роторном испарителе получили 55.0 г смеси гексагидроциклотрифосфазена, и избыточного дифенилолпропана. По данным спектроскопии ЯМР ^{31}P образовавшийся гексагидроциклотрифосфазен содержит преимущественно гексагидроксиарилоксициклотрифосфазен $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$.

Стадия 2. 15.3 г указанной смеси растворяли в 250 мл эпихлоргидрина и после образования гомогенного раствора постепенно при 60°C добав-

ляли 8.1 г твердых пластинок КОН, содержащего 12% воды. Скорость введения КОН определяли по температуре реакционной смеси, которая не должна превышать 70°C . После перемешивания в течение 6 ч при указанной температуре охлажденную смесь отфильтровывали от солей и удаляли эпихлоргидрин отгонкой под вакуумом. Остаток растворяли в ацетоне, повторно отфильтровывали, отгоняли ацетон и высушивали продукт в вакууме.

Получили 16.7 г вязкой смолы с эпоксидным числом 21.6%, содержащей 28% эпокси фосфазена, который по данным ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF содержал преимущественно гексаарилоксицик-

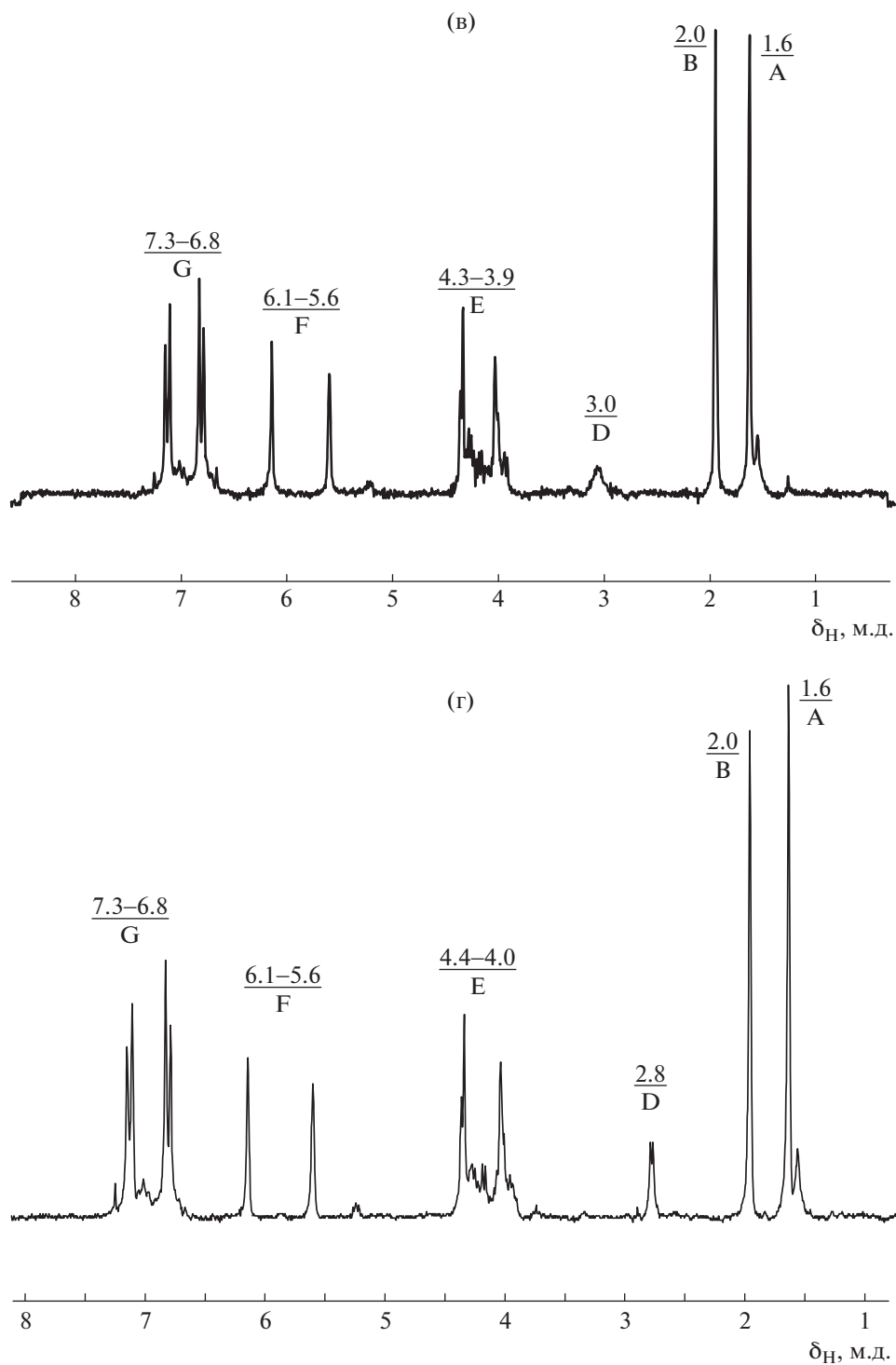


Рис. 2. Окончание

лотрифосфазен с небольшой примесью соответствующего пентаэпоксида.

Стадия 3. Синтезированный фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер растворяли в 250 мл толуола, вводили 3 мл метакриловой кислоты, 0.1 мас. % триметилбензиламмоний хлорида (ка-

талилизатор) и 0.5% гидрохинона (стабилизатор). Процесс осуществляли при 100°C, контролируя его по содержанию в реакционной смеси метакриловой кислоты. По достижении ее постоянного содержания охлажденный раствор промывали 3%-ным водным раствором карбоната калия

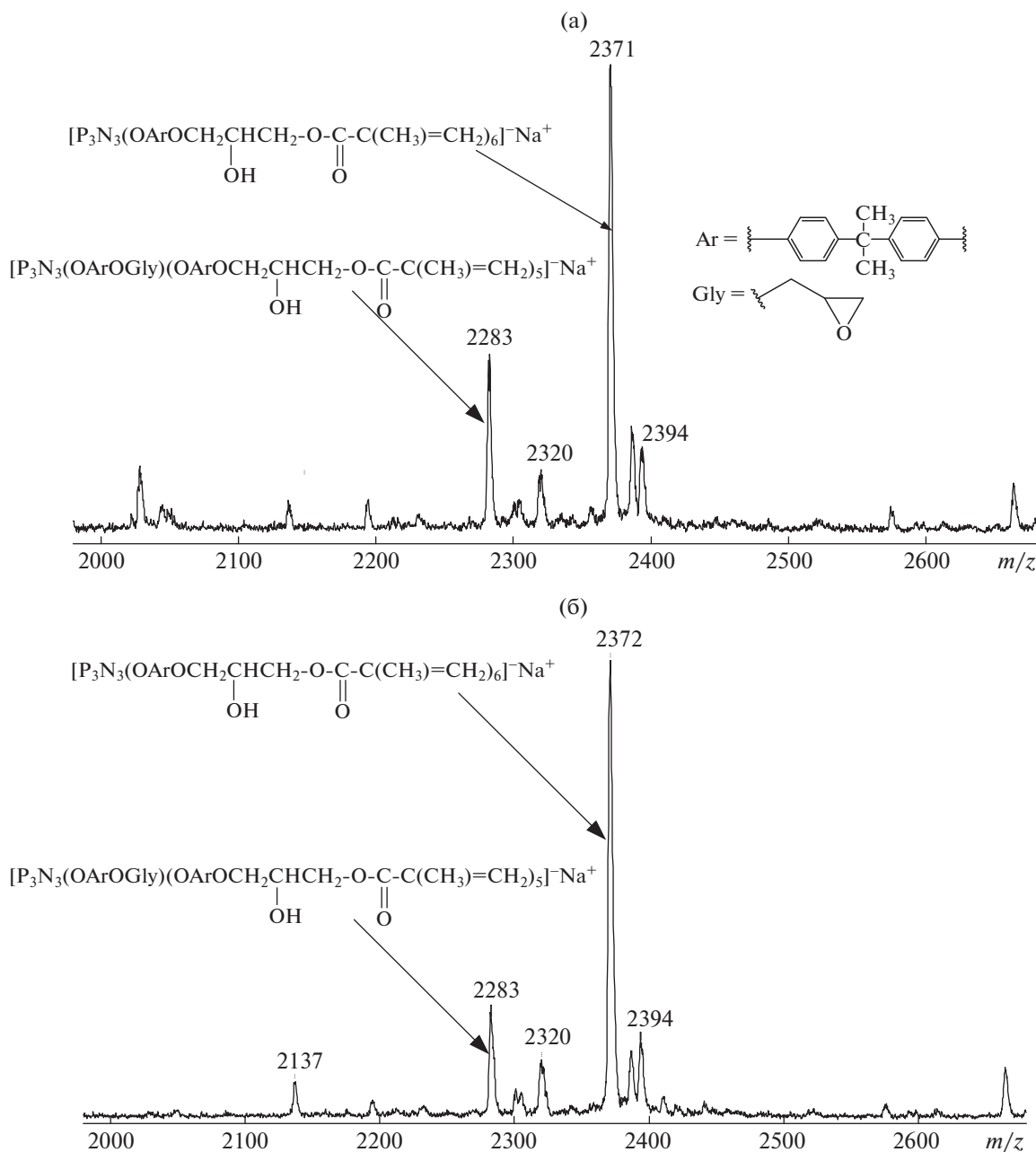


Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектры: ФМО-12 (а) и ФМО-16 (б).

затем несколько раз водой. Раствор олигомера в толуоле сушили прокаленным сульфатом магния и после добавления 0.3% гидрохинона отгоняли толуол в вакууме. Получили 17 г ФМО-24 с содержанием фосфазеновой фракции около 20%.

Аналогично синтезировали ФМО-16 и ФМО-12.

Методы анализа

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР 1H снимали на приборе “Bruker CXP-200” при рабочей частоте 145 и

200 МГц соответственно, растворитель – дейтерохлороформ, $T = 25^\circ C$.

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF выполняли на приборе “Bruker AutoFlex II”.

Содержание гель-фракции полимеризуемых образцов определяли методом равновесного набухания в ацетоне с помощью аппарата Сокслета.

Вязкость измеряли на реометре “Netzsch” с использованием плоского шпинделя при зазоре 0.1 мм и скорости сдвига $1 c^{-1}$.

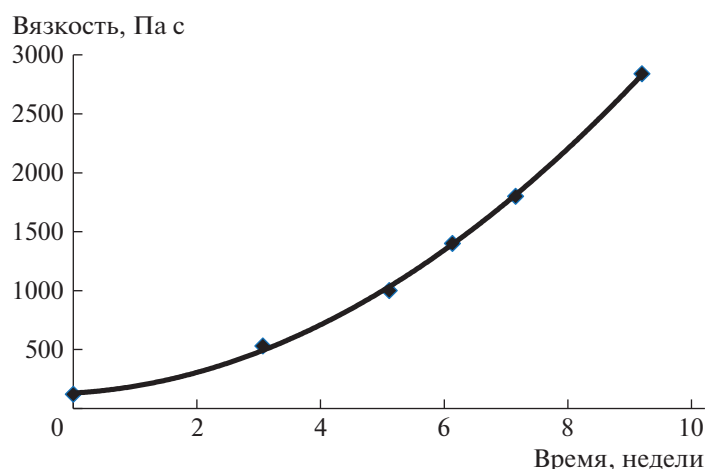


Рис. 4. Изменение динамической вязкости ФМО-24 в процессе выдержки при 25°C в присутствии 0.5 мас. % гидрохинона.

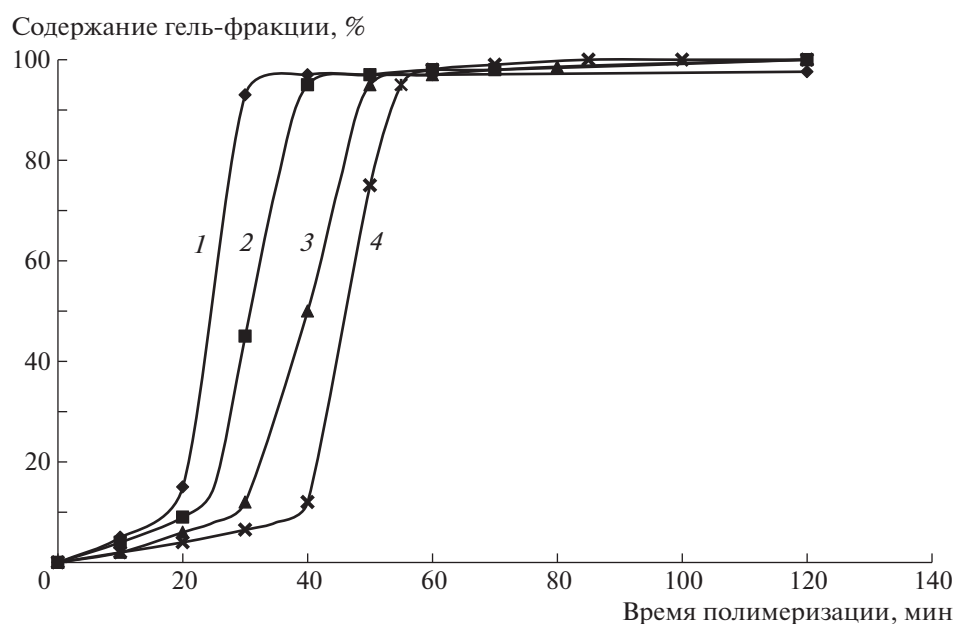


Рис. 5. Влияние продолжительности блочной сополимеризации ММА с ФМО-24 на выход гель-фракции при содержании фосфазенового олигомера 25 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 мас. % (4).

Эпоксидное число определяли методом обратного кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497-78).

Бромное число находили по методу [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen C.W., Hernandez-Rubio D. *Applicative Aspects of Poly(organophosphazenes)*. New York: Nova Sci. Publ., 2004. P. 119.
2. Allcock H.R. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements*. 2004. V. 179. № 4–5. P. 661.
3. Liu H., Wang X., Wu D. // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 103. № 1. P. 96.
4. Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124620.
5. You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements*. 2014. V. 189. N 4. P. 541.
6. Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova Z.I. // *Polymer Science B*, 2012. V. 54. № 7–8. P. 407.
7. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Лысенко К.А., Бузин М.И., Чуев В.П. // *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 81. № 6. С. 906.

8. *Sirotnin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Suraeva O.V., Borisov R.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 12. P. 1903.
9. *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.
10. *Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V.* // Russ. J. General Chem. 2017. V. 87. № 5. P. 997.
11. *Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F.* // J. Molec. Struct. 2017. V. 1148. P. 1.
12. *Филатов С.Н.* Дис. ... д-ра хим. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.
13. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Related Elements. 2017. V. 192. № 5. P. 544.
14. *Sarychev I.A., Sirotnin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokol'skaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
15. *Brigadnov K.A., Bilichenko Yu.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 549.
16. *Sirotnin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S.* Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 471.
17. *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.
18. *Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Киреев В.В., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С.* // I Коршаковская всерос. конф. "Поликонденсационные процессы и полимеры". М., 2019. С. 44.
19. *Sirotnin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V.* // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1225.
20. *Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E.* Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. New York: Interscience, 1955.
21. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.