

УДК 541.64:547.241

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ И НЕГОРЮЧИЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. Ю. В. Биличенко<sup>а</sup>, Фам Ван Тхуан<sup>а</sup>, Р. С. Борисов<sup>а,б</sup>, А. А. Коленченко<sup>а</sup>, В. В. Киреев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

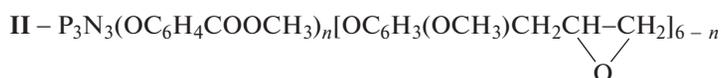
Для отверждения эпоксидной смолы марки “ЭД-20” или фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера использован карбоксилсодержащий арилоксициклотрифосфазен (I). В случае ЭД-20 отверждение происходит в интервале 125–220°C и сопровождается экзотермическим эффектом, возрастающим от 26 до 50 Дж/г при увеличении количества арилоксициклотрифосфазена (I) от 25 до 50%. Отверждение фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера возникает в температурном интервале 140–240°C и сопровождается эндотермическим эффектом ( $-\Delta H = 6.5-6.8$  Дж/г). Отвержденные композиции на основе ЭД-20 + I являются самозатухающими (класс горючести V-1 по UL-94), а композиции фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера + I – негорючими (класс V-0 по UL-94) независимо от соотношения исходных компонентов.

DOI: 10.31857/S2308114723700346, EDN: HYBZXK

В последние годы разработаны эффективные методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), представляющих интерес для получения и модификации полимерных композиционных материалов [1–5]. Особенно перспективными для этих целей выглядят функциональные арилоксициклотрифосфазены с

карбоксильными [6, 7] или эпоксидными группами [8–10].

В работе [11] описан синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах карбоксильные или эпоксидные группы:



В настоящей работе приведены данные о применении олигомера I для отверждения органических эпоксидов и ФЭО, а также олигомера II. В последних двух случаях содержание фосфора в исходной смеси и в образующемся композите составляет 7–8%, что гарантированно должно обеспечить негорючесть последнего.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидную смолу марки “ЭД-20” производства завода им. Свердлова (Россия; ГОСТ 10587-84) использовали без очистки, эпоксидное число 19–21.

Трис-(4-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотри-фосфазен (I) получали по методике [11]. Продукт представлял собой вязкую жидкость коричневого цвета, содержащую, по данным лазерной масс-спектрометрии, соединения I с  $n = 3$  (24%) и 2 (76%). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\delta_p = 9.8$  м.д.

Трис-(4-карбонилметоксифенокси)-трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси) $_{6-n}$ -циклотрифосфазен (II) синтезировали также по методике [11]. По данным лазерной масс-спектрометрии продукт содержит соединения с  $n = 3$  (38%) и 2 (48%).

**Таблица 1.** Основные соединения в продуктах реакций (1) и (2) по данным масс-спектрометрии МАЛДИ-ТОФ

Исходные вещества	<i>m/z</i>	Формулы соединений	Относительное содержание соединений в продуктах, мас. %
$P_3N_3(OPar)_6$	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	68
	1080	$P_3N_3(OPar)_6K^+$	20
	1090	$P_3N_3(OPar)_6Na^+Na^+$	12
$P_3N_3(OPar)_6 + EvgONa$ (мольное соотношение 1 : 3.5)	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	28
	1076	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3$	36
	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	19
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	17
$P_3N_3(OEvg)_6$	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	35
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	57
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	8
$P_3N_3(OEvg)_6 + ParONa$ (мольное соотношение 1 : 3.3)	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	4
	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	13
	1123	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+Na^+$	3
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	69
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	11

Спектр ЯМР  $^{31}P \delta_p = 9.8$  м.д., эпоксидное число 11–13%.

Приготовление смесей выполняли смешением исходных компонентов при 25–30°C в течение 4 ч с помощью верхнеприводной мешалки для равномерного распределения компонентов и дегазировали в вакууме в течение 5 ч.

Отверждение композиций осуществляли нагреванием на воздухе при 200–250°C в течение 4–10 ч. Полноту отверждения оценивали по содержанию гель-фракции, определяемой в аппарате Сокслета, растворителем служил ацетон.

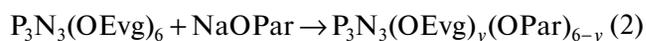
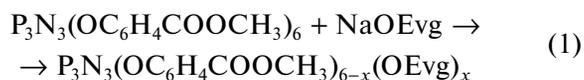
Кривые ТГА и ДСК снимали на высокотемпературном приборе синхронного термического анализа модели “NETZSCH STA 449 F3 Jupiter + QMS 403 Aeolos Quadro” при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин, навеска – 10 мг.

Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ регистрировали на приборе “Brukers AutoFlex II”.

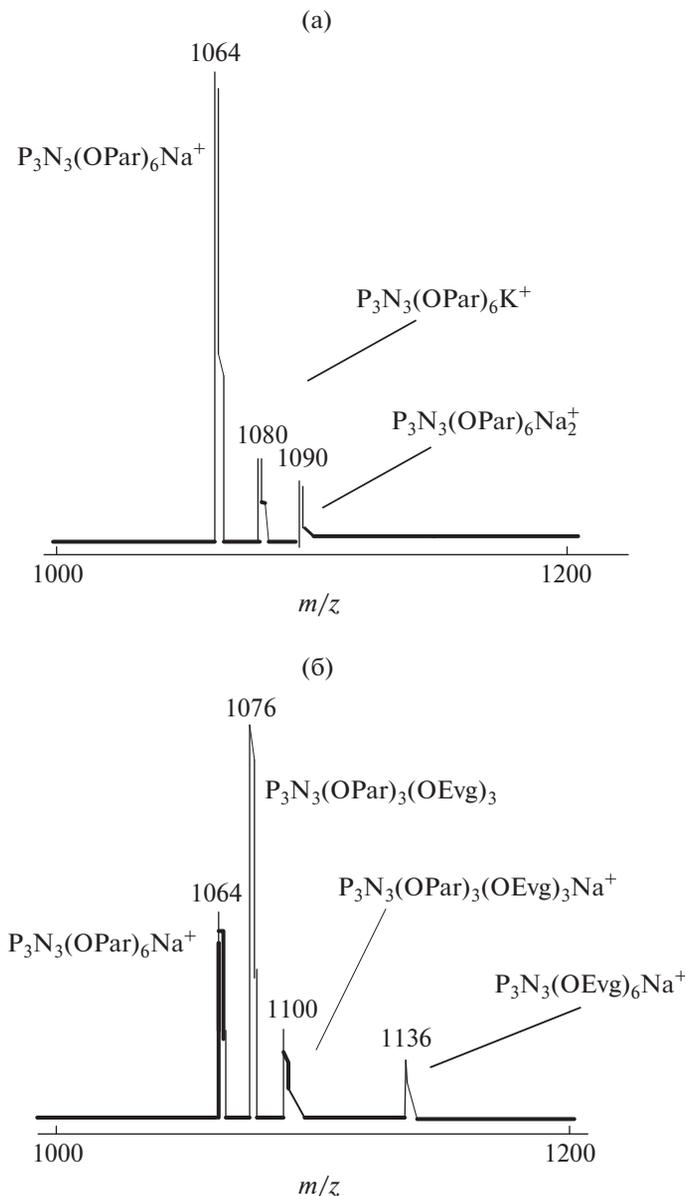
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе соединений I и II последовательным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене соответствующими фенолятами ранее было отмечено несоответствие состава образующихся продуктов содержанию исходных компонентов в реакционной смеси [11]. Высказано предположение о возможной переэтерификации уже связанных с атомами фосфора арилокси групп на остатки другого фенола.

Поскольку такие реакции возможны и в процессе отверждения, то это может изменять состав исходных арилоксициклотрифосфазенов и параметры образующегося композита. С целью подтверждения указанного предположения были осуществлены модельные реакции:



Здесь Evg – остаток эвгенола, Par – парабена.



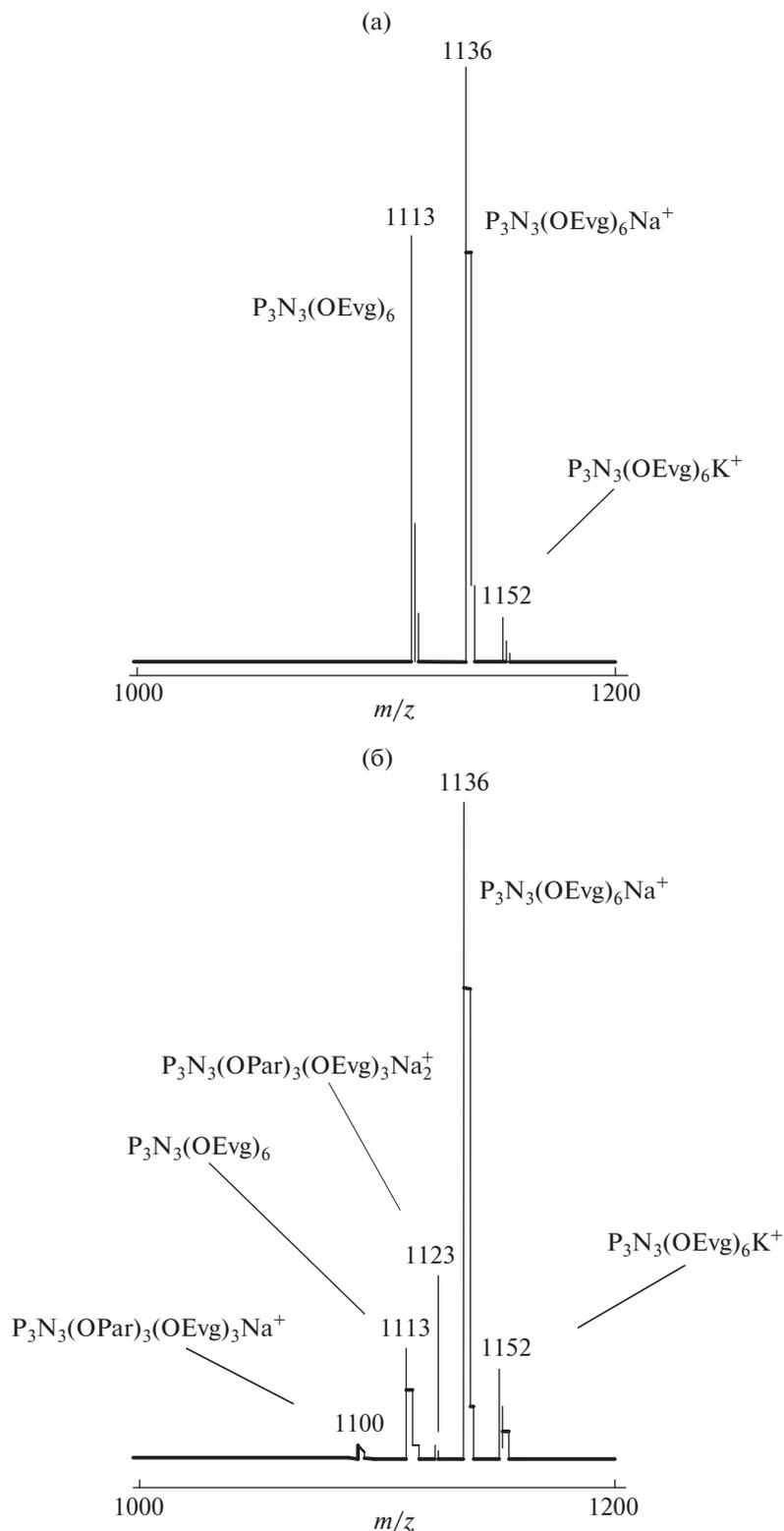
**Рис. 1.** Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ исходного  $P_3N_3(OPar)_6$  (а) и продукта его взаимодействия с эвгенолом при мольном соотношении 1 : 3.5 (б). Синтез в среде диоксана при 102°C в течении 8 ч.

Анализ продуктов реакции (1) методом МАЛДИ-ТОФ (рис. 1) показывает существенное уменьшение доли парабиновых радикалов и увеличение количества смешанных производных (табл. 1). Удивительно то, что в продукте реакции (1) обнаружено до 17% гекса-эвгенольного производного, свидетельствующего о полной замене парабинового радикала на эвгенольный.

Противоположная картина наблюдается при осуществлении реакции (2). Лазерный масс-спектр образующегося продукта этой реакции (рис. 2) содержит лишь два незначительных по интенсивности пика, соответствующих соединениям с равным количеством остатка обоих фено-

лов (по три на каждый). Доля этих соединений не превышает 7%, причем в них отсутствуют соединения с одним и двумя парабиновыми радикалами, что может означать более высокую реакционную способность. Данное обстоятельство косвенно подтверждается низким содержанием соединений с близким к трем содержанием разных арилокси-радикалов в продуктах обеих реакций (табл. 1).

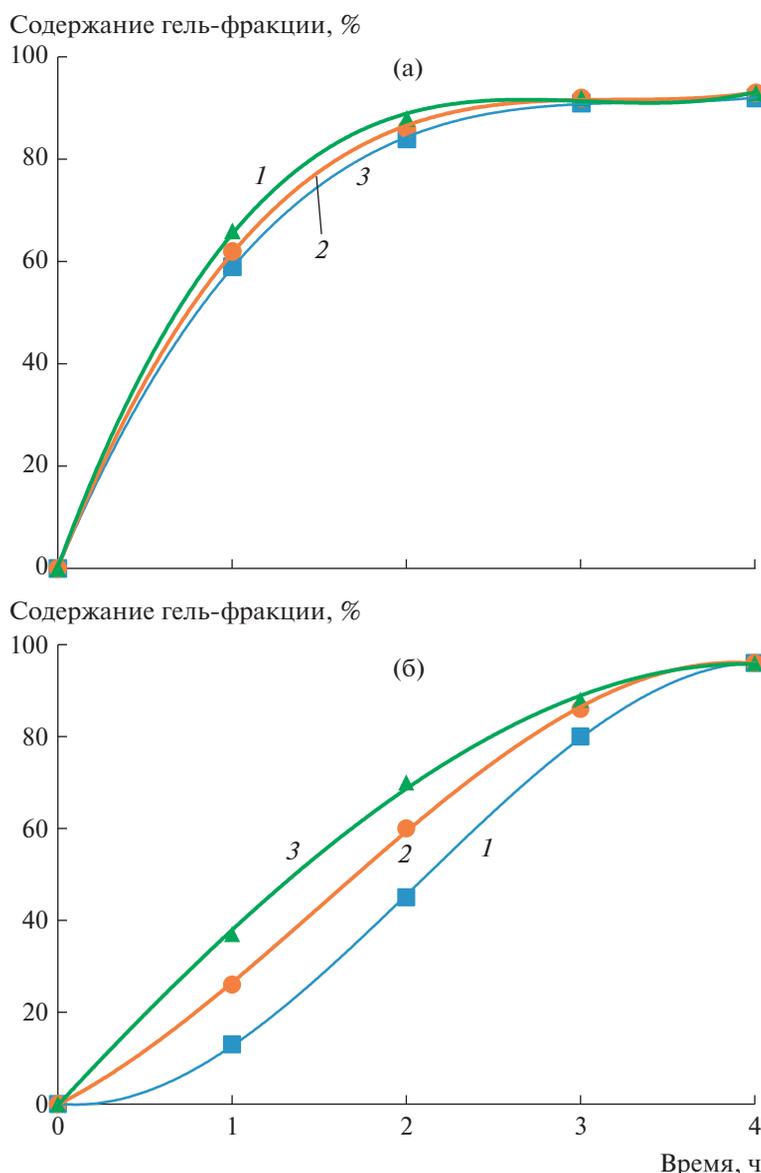
Отверждение композиций ЭД-20 + I и II + I с различным содержанием исходных компонентов осуществлялось при 200°C в течение 4–6 ч, т.е. того времени, которое необходимо для количественного образования гель-фракции (рис. 3).



**Рис. 2.** Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ  $P_3N_3(OEv g)_6$  (а) и продукта его взаимодействия с Na-производным метилпарабена при мольном соотношении 1 : 3.3 (б). Синтез в среде ацетона при 64°С в течение 8 ч.

Отверждение здесь происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп олигомера I и эпоксидных групп смолы ЭД-20 или олигомера II

[12]. Нарастание количества гель-фракции возникает быстрее в системе II + I, нежели в смеси ЭД-20 + I. Это обусловлено, по нашему мнению,



**Рис. 3.** Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения смесей II + I (а) и ЭД-20 + I (б). Массовая доля компонента I в смеси с эпоксидами: а – 75 (1), 50 (2) и 25% (3); б – 15 (1), 20 (2) и 35% (3).

более сильным межмолекулярным взаимодействием одинаковых по природе фосфазеновых компонентов.

Двойные алильные связи в олигомере I не участвуют в реакции отверждения, а являются объектом окисления надкислотами при образовании олигомера II. Их содержание легко определить по лазерным масс-спектрам, приведенным в работе [11], а при необходимости – рассчитать по эпоксидному числу олигомера II.

Указанный факт подтверждает и независимость степени отверждения системы II + I с отличающимся количеством указанных компонентов в исходной смеси в пределах их относительного содержания 25–75 мас. %.

Отверждение также контролировалось методами ТГА и ДСК, результаты представлены в табл. 2 и 3. Отверждение системы ЭД-20 + I сопровождается экзотермическими эффектами со значением  $\Delta H$  не более 50 Дж/г. В соответствии с данными этой системы находится в пределах от 125–140 до 210–220°C. При этом потеря массы в указанном интервале незначительная, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности об отсутствии декарбоксилирования.

В противоположность системе ЭД-20 + I смесь двух фосфазеновых компонентов (II + I) отверждается эндотермически с тепловыми эффектами

**Таблица 2.** Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + I

Содержание компонента I в смеси, мас. %	Температура, °С			$\Delta H$ , Дж/г
	начало пика	максимальное значение	окончание пика	
15	пики отсутствуют			–
20	–	190*	–	–
25	140	190	225	28
30	125	190	220	40
35	125	180	210	52
50	125	180	210	50

\*Перегиб на кривой ДСК.

**Таблица 3.** Параметры кривых ТГА и ДСК систем II + I

Содержание компонента I в смеси, мас. %	Потеря массы, %		Температура, °С			$-\Delta H$ , Дж/г
	при 200°С	при 250°С	начала пика	максимального значения	окончания пика	
0*	8	16**	–	–	–	–
25	–	–	–	–	–	6.5
50	6	12	140	150	230	6.7
75	5	10	150	160	245	6.8
100	5	8	–	–	–	–

\*Эпоксид II.

\*\*Потеря массы при 540°С составляет 71%.

–  $\Delta H \sim 6$  Дж/г. Причина столь необычного факта пока не ясна и требует специального исследования.

Отвержденные композиции на основе ЭД-20 + I с содержанием I более 30% являются самозатухающими, композиции II + I с содержанием карбоксилсодержащего компонента I от 30 до 75% – полностью негорючими (класс негорючести V-0 по UL-94), т.е. наблюдается самозатухание вертикально и горизонтально закрепленных образцов после их вынесения из пламени горелки.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 10. P. 2569.
2. *Andrianov A.K.* *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*. New Jersey: Wiley, 2009.
3. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // *RSC Advances*. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
4. *Jaeger R.De., Gleria M.* *Phosphazenes: a Worldwide Insight*. New York: Nova Science Publ., 2011.
5. *Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Sirotin I.S., Filatov S.N.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 2. P. 89.
6. *Inoue K., Inoue Y.* // *Polym. Bull*. 2001. V. 47. P. 239.
7. *Chistyakov E.M., Kolpinskaya N.A., Posokhova V.F., Chuev V.P.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. P. 1176.
8. *Liu R., Wang X.* // *Polym. Degrad. Stab*. 2009. V. 94. P. 617.
9. *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.
10. *Sarychev I.A., Sirotin 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.
11. *Bilichenko Y.V., Pham Van Thuan, Borisov R.S., Kireev V.V.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 6. P. 855.
12. *Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю.* *Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе*. СПб.: Профессия, 2020.