

**НОВЫЕ ЭПОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ
ПОНИЖЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ**

© 2024 г. Ю. В. Биличенко^{1,*}, Фам Ван Тхуан¹, Д. В. Онучин¹,

Р. С. Борисов^{1,2}, И. Б. Сокольская³, В. В. Киреев¹

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

125047 Москва, Миусская пл., 9

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

³*Государственный ордена Трудового Красного Знамени*

Научно-исследовательский институт химии и технологии

элементоорганических соединений

105118 Москва, ш. Энтузиастов, 38

*e-mail: bilichenko.iu.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята в печать 14.02.2024 г.

Путем взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена со смесью 4-аллил-2-метоксифенола и дифенилолпропана (мольное соотношение 3.5 : 7.0) синтезированы смешанные гидроксиарилоксициклотрифосфазены. Последующим эпоксицированием их эпихлоргидрином получены фосфазенсодержащие олигоэпоксиды с фосфазеновой фракцией около 50%. Найдены оптимальные условия синтеза наиболее однородных по составу фосфазенсодержащих олигоэпоксидов, у которых в фосфазеновом цикле моно-, ди- и три-эпоксидных группы. Такие фосфазенсодержащие олигоэпоксиды отверждаются обычными для эпоксидных смол отвердителями с образованием самозатухающих композиций.

Эпоксидные олигомеры широко применяют в различных областях современной техники в качестве связующих для высокопрочных полимерных композиционных материалов, лакокрасочных покрытий, диэлектриков и для других целей [1–4].

Основным недостатком эпоксидных олигомеров и материалов на их основе можно назвать горючесть и термическую нестабильность. Для устранения этих недостатков или их минимизации используют два основных подхода: введение в состав эпоксидов вспомогательных веществ (наполнители, антипирены) либо включение в состав их молекул атомов или групп атомов, понижающих горючесть и повышающих термостойкость.

В последние годы успешно развиваются исследования по синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), имеющих связи $\equiv\text{P}=\text{N}-$ [5, 6].

В большинстве случаев для синтеза ФЭО применяют наиболее дешевый и коммерчески доступный гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), циклическая структура молекул которого, в отличие от его высших циклических гомологов и линейных хлорфосфазенов, наиболее стабильна в реакциях замещения атомов хлора.

На сегодняшний день известны три основных способа синтеза ФЭО:

- взаимодействие хлорциклофосфазенов с функциональными эпоксидными соединениями, например глицидолом;

- окисление ненасыщенных связей в соединенных с атомами фосфора ароматических радикалах;

- реакции циклофосфазенов, содержащих в присоединенных к атому фосфора органических радикалах амино- и гидроксигруппы с эпихлоргидрином.

Опубликованные к настоящему времени данные о взаимодействии ГХФ с глицидолом носят противоречивый характер [2, 7–14], вероятно, из-за протекания побочных превращений с участием фосфазенового цикла и эпоксидной группы [8], а также неоднозначной характеристики продуктов реакции [10].

Без нарушения целостности фосфазенового кольца ГХФ происходит эпоксидирование ненасыщенных связей в органических радикалах, связанных с атомами фосфора [12, 13].

Так, обработкой гексаэвгенольного производного ГХФ *m*-хлорнадбензойной кислотой были получены соответствующие эпокси-производные. Однако длительность процессов окисления, необходимость использования большого избытка надкислоты и образование побочных продуктов существенно понижают как выход, так и эффективность данного метода [14–16].

Значительно более удобным оказалось эпоксидирование гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАРФ) эпихлоргидрином (ЭХГ). Только для получения ГАРФ реакцией ГХФ с дифенолами необходимо

задействовать значительный избыток последних, что существенно уменьшает содержание фосфора в образующихся из ГАРФ эпоксидах и, следовательно, огнестойкость композиционных материалов на их основе [17–20]. Для понижения функциональности ГХФ используют его частично замещенные инертными радикалами производные – органохлорциклотрифосфазены $P_3N_3R_nCl_{(6-n)}$ [21–24]. Особый интерес здесь представляют ГАРФ с ароматическими радикалами, содержащими способные к последующим превращениям функциональные группы: гидроксильные, аллильные, карбоксилатные, карбоксильные или альдегидные [25–27].

Цель настоящей работы – установить оптимальные условия получения смешанных ГАРФ на основе дифенилолпропана (ДФП) и эвгенола (4-аллил-2-метоксифенола), а также пути регулирования строения и состава эпоксидных олигомеров, синтезируемых на основе указанных ГАРФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Гексахлорциклотрифосфазен – белое кристаллическое вещество ($T_{пл} = 113.0\text{ }^{\circ}\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P – синглет с $\delta_p = 19.9$ м.д.). Очищали перекристаллизацией из гексана.

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол) – бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики ($T_{\text{кип}} = 252.7\text{ }^{\circ}\text{C}$). Очищали перегонкой под вакуумом.

Дифенилолпропан (“Казаньоргсинтез”, Россия) – белые гранулы ($T_{\text{пл}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$). Очищали перекристаллизацией из хлорбензола.

Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан) – бесцветная жидкость с резким запахом ($T_{\text{кип}} = 117\text{--}118\text{ }^{\circ}\text{C}$). Использовали в свежеперегнанном виде.

Натрий металлический – серебристо-белый металл ($T_{\text{пл}} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$). Продукт компании “НеваРеактив” (Россия), CAS 7440-23-5.

Карбонат калия – белое кристаллическое вещество, которое перед применением высушивали нагреванием под вакуумом.

Гидроксид калия (“Химкомплект”, Россия) – белые гигроскопические кристаллы. Использовали без дополнительной очистки.

Ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) – бесцветная жидкость ($T_{\text{кип}} = 81.5\text{--}81.6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Продукт фирмы “Компонент реактив” (Россия), марки “Для хроматографии” применяли без дополнительной очистки.

Диоксан-1,4 – бесцветная, подвижная жидкость с эфирным запахом. Продукт компании “Acros”, CAS 123-91-1. Перед использованием очищали с помощью кипячения с металлическим натрием и перегонки.

Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа I

В трехгорлую колбу с перемешивающим устройством и обратным холодильником загружали 120 мл ацетонитрила, 1.65 г эвгенола и 0.23 г металлического натрия. Реакционную массу перемешивали до полного растворения натрия, к образовавшейся смеси добавляли 1.0 г ГХФ, 4.59 г ДФП, 7.0 г сухого K_2CO_3 и нагревали в течение 13 ч при 82 °С при перемешивании. Затем без выделения ГАРФ-1 при 50–55 °С вводили 10 мл эпихлоргидрина и 3.50 г пластинок твердого КОН и нагревали в течение 3 ч при 60 °С. После фильтрации и отгонки избыточного ЭХГ остаток растворяли в толуоле и многократно промывали водой, толуол и остатки воды отгоняли в вакууме и высушивали под вакуумом при 120–140 °С, получали эпоксифосфазен I с выходом 63%.

Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа II

В отличие от синтеза олигомера типа I Na-соль эвгенола получали отдельно в среде ацетонитрила, к которому добавляли расчетное количество ГХФ и нагревали при перемешивании и 82 °С в течение 3 ч.

В раствор образовавшегося частично замещенного эвгенольного производного ГХФ вводили необходимое количество ДФП и избыток K_2CO_3 . Реакционную смесь нагревали в течение 12 ч при 82 °С, затем охлаждали, отфильтровывали от солей, после чего из фильтрата отгоняли ацетонитрил. Остаток растворяли в спирте или ацетоне и несколько раз переосаждали в воду

и высушивали в вакууме до постоянной массы. С выходом 83% получали ГАРФ-2.

Эпоксидирование ГАРФ-2 осуществляли в избытке эпихлоргидрина так же, как в предыдущем опыте. С выходом 76% получали эпоксифосфазен II.

Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа III

Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа III осуществляли в три стадии.

Первая стадия. В трехгорлую колбу с перемешивающим устройством и обратным холодильником загружали 150 мл диоксана, 8.26 г эвгенола и 1.16 г металлического натрия. Реакционную массу перемешивали до полного растворения натрия, к образовавшейся смеси добавляли 5.0 г ГХФ и нагревали при перемешивании в течение 6 ч при 102 °С. После фильтрации охлажденной смеси диоксан отгоняли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме до постоянной массы. Выход промежуточного $P_3N_3(Evg)_nCl_{(6-n)}$ составил 82%.

Вторая стадия. Образовавшийся эвгеноксихлорциклотрифосфазен в количестве 5.94 г растворяли в 150 мл ацетонитрила, добавляли 12.98 г ДФП, 21.80 г сухого K_2CO_3 и нагревали в течение 12 ч при 82 °С. Охлажденную смесь отфильтровывали от солей и отгоняли ацетонитрил при пониженном давлении, остаток трехкратно очищали переосаждением из спиртового раствора в подкисленную воду и высушивали в вакууме до постоянной массы.

Третья стадия. Полученный в количестве 13.68 г гидроксиарилоксициклотрифосфазен (ГАРФ-3) растворяли при 50–55 °С в избытке эпихлоргидрина (150 мл), вводили 10.70 г пластинок твердого КОН и нагревали в течение 3 ч при 60 °С. После фильтрации и отгонки избыточного ЭХГ продукт растворяли в толуоле и многократно промывали водой, толуол и остатки воды отгоняли в вакууме и высушивали под вакуумом при 120–140 °С до постоянной массы. Получали эпоксифосфазен III с общим выходом 62% с учетом выхода промежуточных соединений на предыдущих стадиях.

Табл. 1

Некоторые характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров типа I–III приведены в табл. 1.

Отверждение эпоксидных олигомеров

Отверждение эпоксифосфазенов проводили в присутствии изометилтетрагидрофталевого ангидрина (ИМТГФА) нагреванием на воздухе при 140 °С в течение 1–5 ч. Количество отвердителя рассчитывали по содержанию эпоксидных групп по формуле, приведенной в работе [29]. Полноту отверждения оценивали по содержанию гель-фракции, определяемой в аппарате Сокслета, растворителем служил диоксан.

Методы исследования

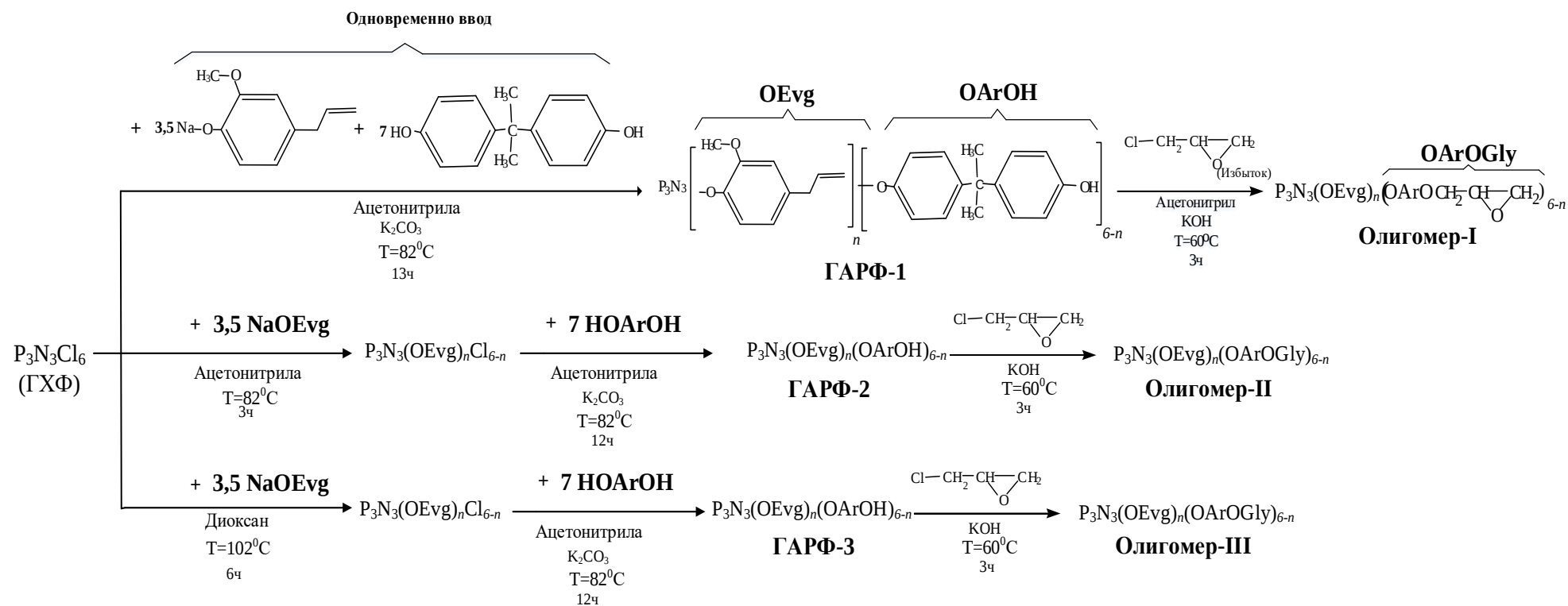
Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H записывали на приборе “Bruker AM-360” на частотах 146 и 360 МГц соответственно. Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF выполняли на приборе “Bruker Auto Flex II”.

Вязкость определяли на приборе Брукфильда при скорости сдвига 50 c^{-1} .

Эпоксидное число находили методом кислотно-основного титрования (ГОСТ Р 56752-2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров представлены ниже. Показана схема реакции гексахлорциклотрифосфазена со смесью 4-алилл-2-метоксифенола и дифенилолпропан. Во всех случаях использовали одинаковое мольное соотношение ГХФ : NaOEv_g : HOArOH = 1.0 : 3.5 : 7.0.



Как видно из табл. 1 значения выхода эпоксифосфазенов при различных методах синтеза отличаются незначительно, как и остальные характеристики олигомеров. Поскольку фосфазенэпоксиды не содержащие органической фракции являются твердыми или полутвердыми веществами [28], общая вязкость ФЭО в основном определяется более низковязкой органической компонентой, образовавшейся при эпексидировании избыточного ДФП. Строение олигомеров I–III подтверждают их спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{31}P . Последние, как и их прекурсоры ГАРФ, характеризуются синглетными сигналами $\delta_{\text{p}} = 9.7\text{--}9.8$ м.д., что свидетельствует о сохранении во всех осуществленных превращениях трифосфазеновых циклов в неизменном виде.

Более полную информацию о составе и строении фосфазеновых фракций ФЭО дают масс-спектры MALDI-TOF как промежуточных ГАРФ, так и конечных эпоксидных соединений на их основе (рис. 1). Сопоставление лазерных масс-спектров промежуточных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов ГАРФ-1–ГАРФ-3 указывает на формирование при трехстадийном методе синтеза преимущественно трех основных соединений, а в двухстадийном – уже более семи, причем с возрастающей молекулярной массой фосфазеновой фракции за счет содержания в их составе соединений с большим числом остатков ДФП.

Причина различий в составе эпоксиолигомеров I–III (рис. 1; табл. 2) связана с образованием в процессе синтеза промежуточных ГАРФ различного состава.

Рис. 1

Табл. 2

Наиболее однородным по составу является олигомер III, содержащий всего три соединения с одной, двумя и тремя эпоксидными группами. При синтезе эпоксифосфазена II с осуществлением всех процессов в ацетонитриле с введением дифенола на второй стадии образуются соединения, включающие от одной до шести эпоксидных групп в каждом фосфазеном цикле с преимущественным содержанием ди- и три-замещенных эпокси-производных в сумме ~70%. Наличие в олигомере II незначительного количества гексаэвгенолциклотрифосфазена свидетельствует о несколько бóльшей активности Na-соли эвгенола в среде ацетонитрила в сравнении с диоксаном (синтез олигомера III). Это подтверждают результаты синтеза олигомера I, в котором Na-соль эвгенола, дифенол и карбонат калия вводят в раствор ГХФ в ацетонитриле одновременно, т.е. в этом случае количество $P_3N_3(OEv_g)_6$ достигает 26%.

Второй отличительной особенностью олигомера I является наличие в его составе молекул хлоргидридных групп, свидетельствующих о незавершенности реакции дегидрохлорирования, хотя в аналогичных условиях при эпоксидировании промежуточных ГАРФ в среде избыточного ЭХГ продуктов с хлоргидридными группами не обнаружено.

Отличие способов синтеза олигомеров I–III заключается также в том, что эпоксидирование промежуточных ГАРФ эпихлоргидрином осуществлялось в среде избытка ЭХГ (II и III) и в смеси последнего с ацетонитрилом, который для уменьшения стадийности не отгонялся (олигомер I).

Отверждение олигомеров I–III изометилтетрагидрофталевым ангидридом при 140 °С происходит быстрее для олигомера III; так за 5 ч выход гелевой фракции для него составил 97%, в то время как для соединений I и II – 82 и 92% соответственно (рис. 2).

Рис. 2

Представленные эпоксифосфазеновые олигомеры могут быть использованы для получения композиционных материалов различного назначения, обладающих пониженной горючестью.

Таблица 1. Некоторые характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров I–III

Олигомер	Выход, %	η^{50} , Па с*	Эпоксидное число		Содержание фосфора, %
			общее	фосфазеновой фракции**	
I	63	26.6	12.7	2.3	2.90
II	76	30.0	16.1	7.0	3.09
III	62	34.5	15.7	6.8	3.10

*Определена на приборе Брукфильда при скорости сдвига 50 с^{-1} .

**Рассчитано по масс-спектрам MALDI-TOF.

Таблица 2. Основные соединения, содержащиеся в фосфазеновой фракции эпоксидных олигомеров I–III

Соединение	Расчетная мол. масса	<i>m/z</i>	Содержание в фосфазеновой фракции соединений*, мас. %	Эпоксидное число*
Олигомер I				
$P_3N_3(OEv g)_6$	1114	1113	26	–
$P_3N_3(OEv g)_5(OArOGly)$	1234	1233	11	3.5
$P_3N_3(OEv g)_5(OArOX)^*$	1272	1270	1	–
$P_3N_3(OEv g)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	4	6.3
$P_3N_3(OEv g)_4(OArOGly)(OArOX)$	1390	1390	1	3.1
$P_3N_3(OEv g)_4(OArOX)_2Na$	1454	1449	34	–
$P_3N_3(OEv g)_3(OArOGly)_3Na$	1490	1496	6	8.6
$P_3N_3(OEv g)_3(OArOGly)(OArOX)_2Na$	1574	1569	10	2.7
$P_3N_3(OEv g)_2(OArOGly)_4Na$	1610	1616	3	10.7
$P_3N_3(OEv g)_2(OArOGly)_2(OArOX)_2Na$	1693	1689	2	5.1
$P_3N_3(OEv g)(OArOGly)_5Na$	1737	1736	2	12.4
Олигомер II				
$P_3N_3(OEv g)_6$	1115	1113	2	–
$P_3N_3(OEv g)_5(OArOGly)$	1234	1233	16	3.5
$P_3N_3(OEv g)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	43	6.3
$P_3N_3(OEv g)_3(OArOGly)_3$	1474	1473	28	8.8
$P_3N_3(OEv g)_2(OArOGly)_4$	1581	1593	3	10.8
$P_3N_3(OEv g)(OArOGly)_5$	1701	1713	6	12.6
$P_3N_3(OArOGly)_6$	1820	1833	2	14.1
Олигомер III				
$P_3N_3(OEv g)_5(OArOGly)$	1234	1233	4	3.5
$P_3N_3(OEv g)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	70	6.3
$P_3N_3(OEv g)_3(OArOGly)_3$	1475	1473	26	8.8

Примечание. X = $-CH_2CH(OH)CH_2Cl$.

*По данным масс-спектрометрии MALDI-TOF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee H., Neville K.* Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967. Ch. 20.
2. *Николаев А.Ф., Ван Эр-Тень., Зырянова Г.А., Лебедева Э.В., Афанасьева А.С.* // Пласт. массы. 1966. № 3. Р. 17.
3. *Potter W.G.* Epoxy Resins. New York: Springer-Verlag, 1970.
4. Handbook of Composites / Ed. by G. Lubin. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982.
5. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 2101.
6. *Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A.* // Design. Monomers Polym. 2003. V. 6. № 3. P. 245.
7. *Николаев А.Ф., Зырянова Г.А., Балаева Г.Л., Григорьева Г.М., Дрейман М.А.* // Пласт. массы. 1967. № 9. Р. 24.
8. *Hayes R.F., Allen C.W.* // Dalton Transactions. 2016. V. 45. № 5. P. 2060.
9. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 2101.
10. *El Gouri M., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // Annal. Chim., Sci. Mater. 2010. V. 35. № 1. P. 27.
11. *El Gouri M., Cherkaoui O., Ziraoui R., El Harfi A.* // J. Mater. Environmental Sci. 2010. V. 1. № 3. P. 157.

12. *Gleria M., Minto F., Tiso B., Bertani R., Tondello E., Pò R., Fiocca L., Lucchelli E., Giannotta G., Cardi N.* // *Design. Monom. Polym.* 2001. V. 4. № 3. P. 219.
13. *Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A.* // *Design. Monom. Polym.* 2003. V. 6. № 3. P. 245.
14. *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.
15. *Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124620.
16. *Sirotnin 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.
17. *Kireev V.V., Bilichenko Yu.V., Borisov R.S., Sirotnin I.S., Filatov S.N.* // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 3. P. 243.
18. *Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini, P., Acierno D., Gleria M., Bertani R.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 90. № 2. P. 234.
19. *Lakshmikandhan T., Sethuraman K., Chandramohan A., Alagar M.* // *Polym. Compos.* 2017. V. 38. P. E24.
20. *You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements.* 2014. V. 189. № 4. P. 541.
21. *Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X.* // *J. Macromol. Sci. B.* 2010. V. 49. № 5. P. 1002.

22. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // RSC Advanc. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
23. *Bai Y., Wang X., Wu D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 46. P. 15064.
24. *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.
25. *Bilichenko Y.V., Van Thuan P., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 6. P. 855.
26. *Bilichenko Yu.V., Van Thuan Pham, Borisov R.S., Kolenchenko A.A., Kireev V.V.* // Polymer Science C. 2023. V. 65. № 1. P. 146.
27. *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.
28. *Филатов С.Н.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2016.
29. *Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю.* Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб: Профессия, 2020.

Рис. 1. а–в: Масс-спектры MALDI-TOF ГАРФ-1–ГАРФ-3 и эпоксидных олигомеров I – III на их основе соответственно.

Рис. 2. Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения олигомеров I–III эквивалентным количеством метилизофталевого ангидрида при 140 °С.

(a)

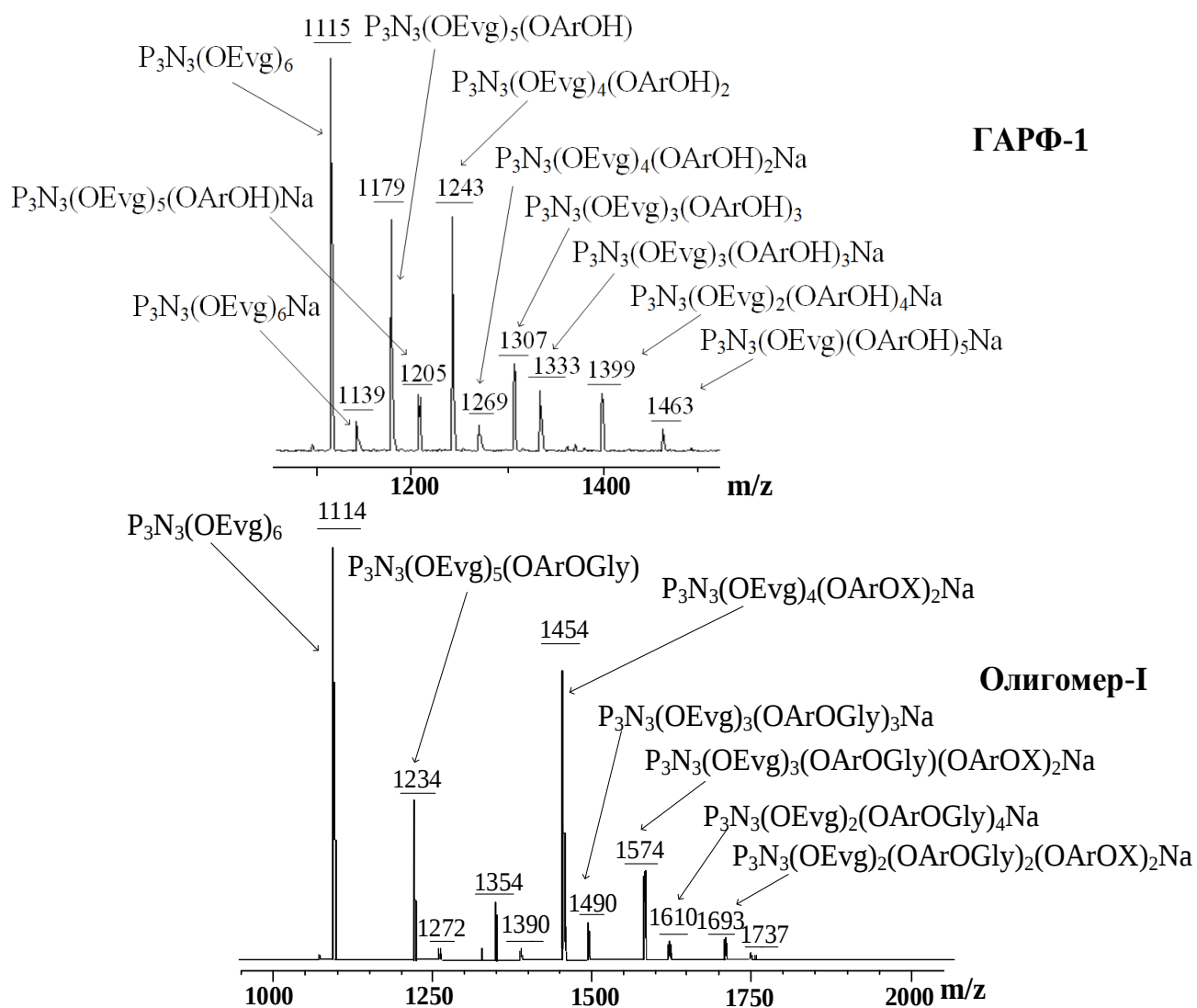


Рис. 1а. Биличенко

(6)

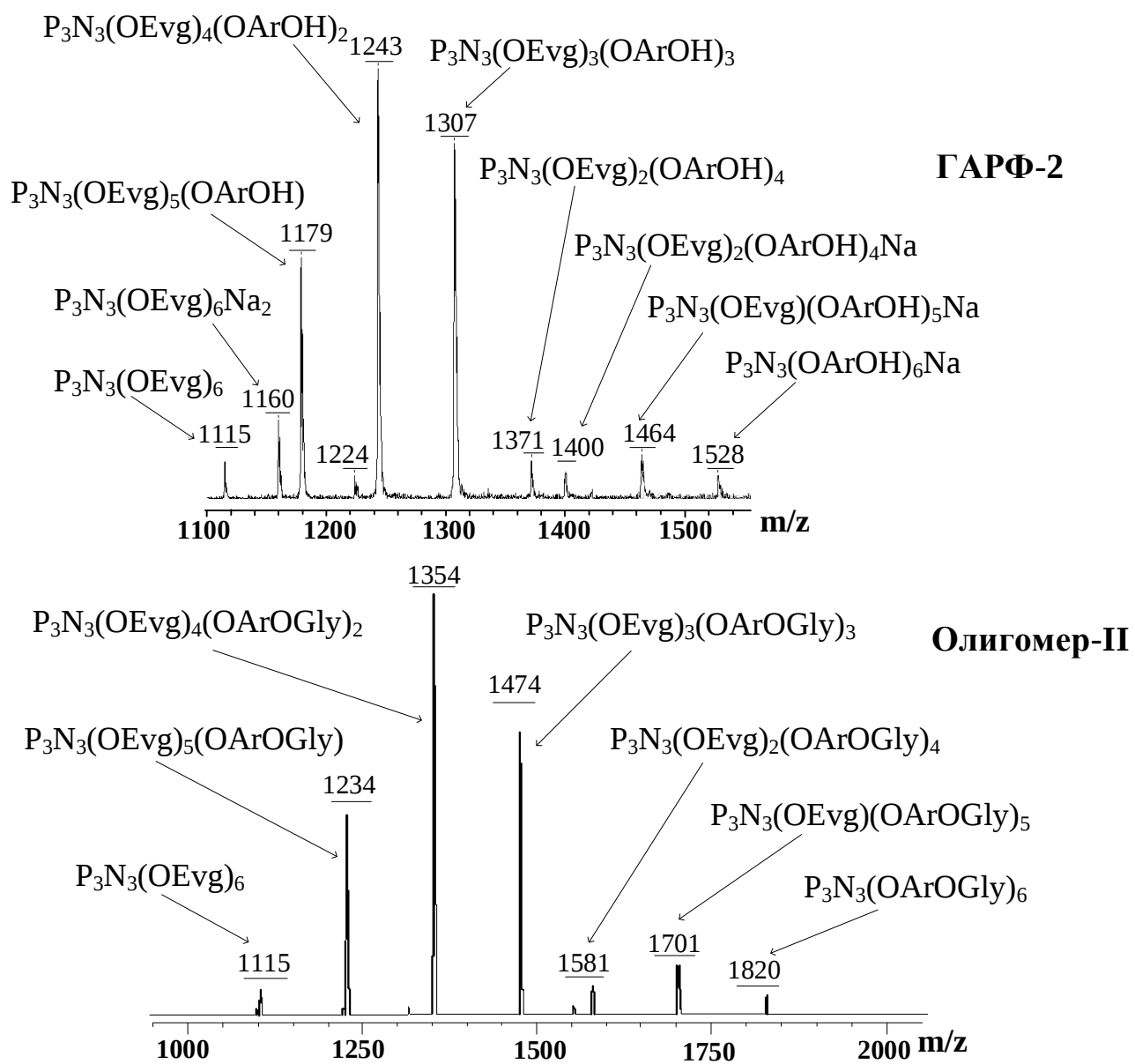
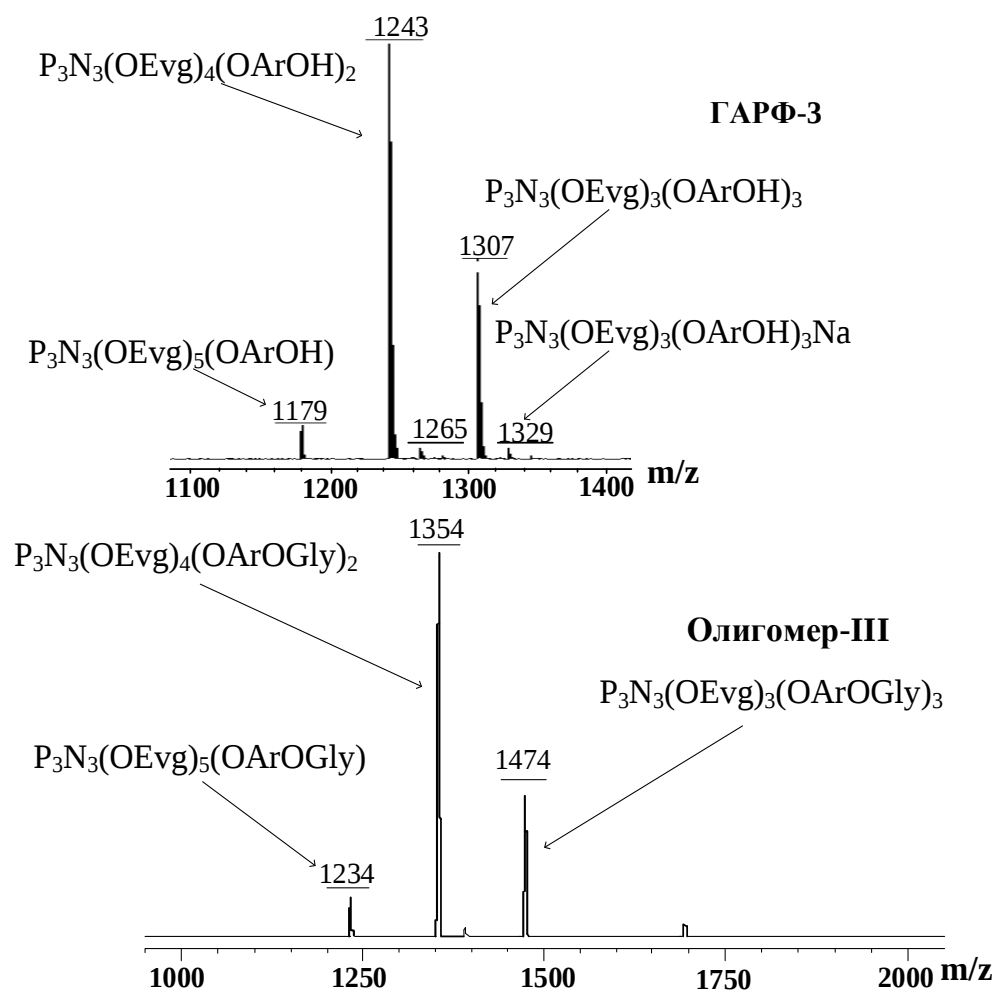
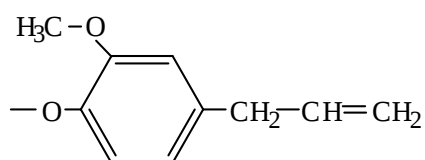


Рис. 16. Биличенко

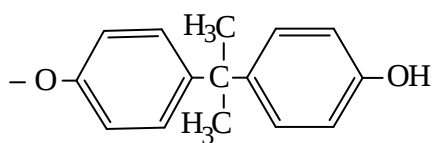
(B)



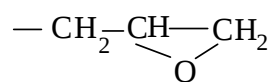
OEvg:



OArOH:



OGly:



OX:

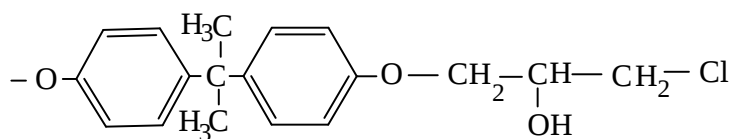


Рис. 1в. Биличенко

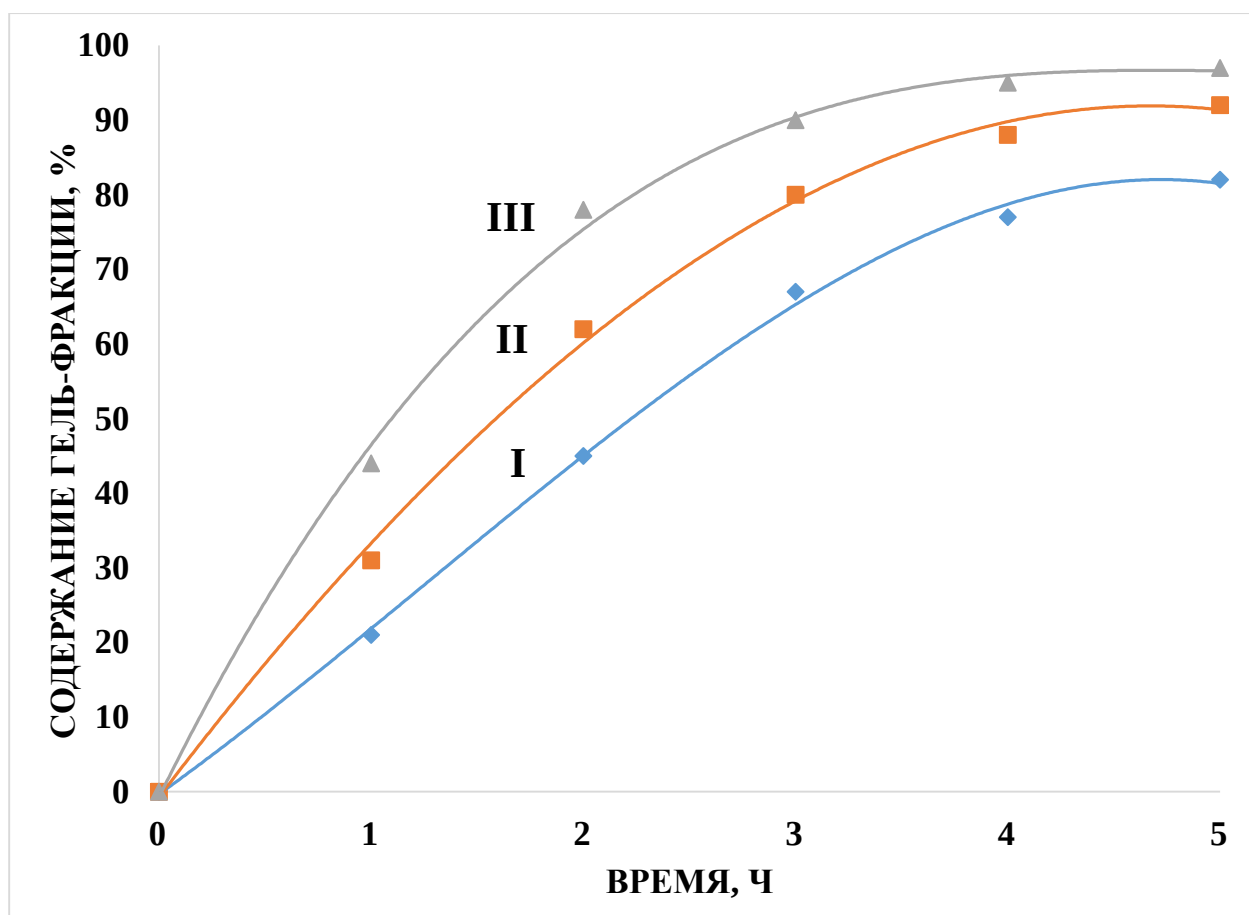


Рис. 2. Биличенко