

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Кузмич Анастасия Анатольевна

**СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ
МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Сиротин И.С.

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ.....	8
1.1 Фосфазены.....	8
1.2 Бензоксазины	16
1.3 Синтез фосфорсодержащих полибензоксазинов.....	29
1.4 Полимеризация бензоксазиновых мономеров.....	40
1.5 Отверждение смесей эпоксидов и бензоксазинов.....	49
2 БЕНЗОКСАЗИНЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ И ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	
51	
2.1 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе бисфенола А	51
2.2 Синтез гидроксиарилоксифосфазеновых прекурсоров	56
2.3 Синтез бензоксазинов на основе смесей гидроксиарилоксифосфазенов и дифенолпропана	59
2.4 Полимеризация фосфазенсодержащих бензоксазинов, тепло-, термо- и огнестойкость полибензоксазинов	64
3 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОКСАЗИНОВ В ПРИСУТСТВИИ АРИЛАМИНОФОСФАЗЕНОВ	70
3.1 Синтез органофосфазеновых модификаторов.....	70
3.2 Полимеризация бензоксазинов в присутствии хлор- и ариламинофосфазенов	74
3.3 Полимеризация трехкомпонентной системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен	89
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	93
4.1 Основные физико-химические свойства используемых в работе веществ	93

4.2 Методики синтезов.....	98
4.3 Методы анализа	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Дибензоксазины представляют собой гетероциклические соединения, способные без выделения низкомолекулярных побочных продуктов отверждаться с раскрытием цикла с незначительной усадкой и образованием неплавких нерастворимых полимеров с высокими показателями прочности и модуля упругости. Полибензоксазины характеризуются высокими термическими и химическими свойствами, низким влагопоглощением, хорошей огнестойкостью, при контакте с пламенем выделяют малый объем нетоксичного дыма. Благодаря такой совокупности качеств они являются многообещающей альтернативой материалам на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Хотя в сравнении с эпоксидными смолами полибензоксазины менее горючи, без модификации многие из них не отвечают требованиям наивысшего класса огнестойкости V-0 по стандарту UL-94. Поскольку на практике в состав связующих на основе бензоксазинов часто вводят эпоксиды для регулирования технологичности, это еще более ухудшает огнестойкость. Одним из способом компенсации этого нежелательного последствия является использование фосфорсодержащих соединений, которые, с учетом контекста применения в основном в авиации и транспорте, являются практически единственным приемлемым классом антиприренов. Фосфазены, имеющие наивысшие показатели термостойкости в сравнении с другими фосфорсодержащими антиприренами, являются наиболее перспективными модификаторами для получения негорючих полимеров. Однако для ответственных конструкций необходима долговременная стабильность свойств и недопустимо понижение механических характеристик, что возможно только при ковалентном связывании антиприрена с матрицей. В отношении бензоксазина задача создания таких антиприренов на основе фосфазенов в настоящее время не решена и является актуальной.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день сообщалось только о применении фосфазенов в качестве антиpirена аддитивного типа и о синтезе арилоксифосфазенов с функциональными бензоксазиновыми группами с использованием многоступенчатых, исключительно лабораторных синтетических методик. В научной и патентной литературе не описаны технологически приемлемые процессы получения бензоксазин-фосфазенов. В то же время ранее на кафедре химической технологии пластических масс разработаны технологические способы синтеза гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ) и эпоксифосфазенов, что составляют задел для их адаптации к химии бензоксазинов.

Цель работы. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров, олигомеров и полимеров для использования в составе связующих полимерных материалов пониженной горючести.

Задачи работы.

1. Синтезировать бензоксазиновые мономеры на основе дифенолов и ароматических аминов (анилина, толуидина);
2. Разработать методы синтеза исходных гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ) и фосфазенсодержащие бензоксазины на их основе;
3. Выявить возможности использования ариламинофосфазенов в качестве модификаторов с функцией антиpirена и катализатора полимеризации бензоксазинов;
4. Оценить применимость синтезированных соединений и композиций на их основе в качестве компонентов связующих полимерных композиционных материалов пониженной горючести.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы:

– синтезированы неописанные ранее бензоксазины на основе бисфенола А и анилина с регулируемым содержанием бензоксазин-фосфазенового компонента;

– впервые обнаружена катализическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов, установлен двухстадийный характер отверждения и определены его температурно-временные характеристики;

– получены полностью негорючие фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции, не уступающие базовым полибензоксазинам по термическим и механическим свойствам.

Теоретическая и практическая значимость. Синтезированные бензоксазин-фосфазены на основе бисфенола А и установленная катализическая активность ариламинофосфазенов при полимеризации бензоксазинов, а также подтвержденная применимость их в качестве основы двух- (бензоксазин-ариламинофосфазен) и трехкомпонентных (бензоксазин-ариламинофосфазен-эпоксид) композиций дают больше средств для регулирования процессов полимеризации бензоксазинов, что необходимо для расширения линейки связующих для полимерных композиционных материалов на их основе.

Методология и методы исследования. Для анализа химического строения бензоксазиновых мономеров и полимеров в настоящей работе были применены следующие методы: ^1H , ^{31}P и ^{13}C ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Для изучения процесса полимеризации бензоксазиновых мономеров и термомеханических характеристик конечных полибензоксазинов применялись методы ДМА, ДСК и ТГА. Горючность оценивали по стандарту UL-94.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых фосфазенсодержащих бензоксазинов взаимодействием предварительно полученных гидроксиарилоксифосфазенов на основе бисфенола А и гексахлорциклогексофосфазена.
2. Особенности полимеризации бензоксазинов в присутствии ариламинофосфазенов.

3. Свойства фосфазенсодержащих эпоксидных композиций.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена применением комплекса современных инструментальных методов анализа.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (г. Москва, 2019 г.); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (г. Москва, 2019 г.); 22-я Международной конференции «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2023 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Bangkok, 2024 г.).

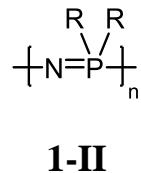
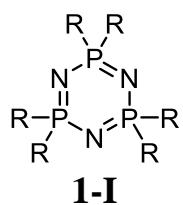
Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 2 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы 119 страниц, включая 22 рисунка, 12 таблиц, библиографию из 95 наименований.

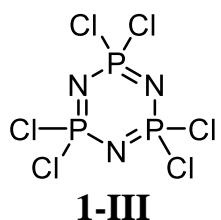
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ

1.1 Фосфазены

Фосфазены – это циклические 1-I или линейные 1-II соединения, с формальной двойной связью между атомами фосфора и азота, которые также содержат по два заместителя у каждого атома фосфора и не имеют заместителей у атомов азота. Для них характерна валентная ненасыщенность скелета. Заместитель R может быть как органической, так и неорганической природы [1].



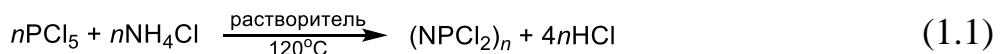
К типичным представителям циклических фосфазенов относится гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) 1-III. Кроме ГХФ, выделяются также хлорциклофосфазены с повторяющимися звеньями NPCl_2 от 4 до 8 [2].



1.1.2 Хлорфосфазеновые прекурсоры

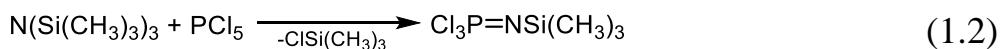
Первый синтез фосфазенов был проведен Либихом и Вёлером [1] в 1834 г. Они сообщили, что в результате взаимодействия пентахлорида фосфора с аммиаком образуется фосфам $(\text{PNH})_n$, а также выделили небольшое количество белого кристаллического вещества, которое перегонялось с паром и не разлагалось при нагревании с кислотами и основаниями – ГХФ. Лишь в XX веке Шенк и Рёмер усовершенствовали предложенную ранее методику синтеза, а именно заменили аммиак

хлористым аммонием, что позволило синтезировать соединение в промышленных масштабах (1.1) [1].



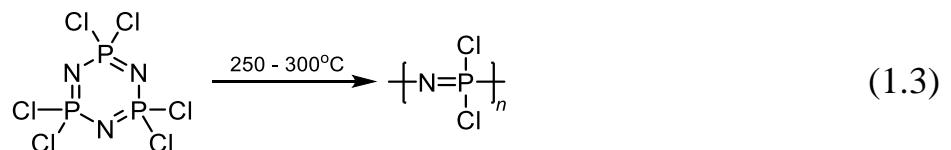
Данный метод синтеза является гетерогенным. Ряд исследований показали, что условия реакции существенно влияют на её ход. В результате чего могут образовываться различные смеси линейных и циклических фосфазеновых гомологов, состав и выход которых определяется рядом условий [2,3]. Реакция частичного аммонолиза протекает при температуре 120°C и может проходить как безрастворным методом, так и в высококипящих растворителях, таких как хлорбензол, нитробензол, симметричный тетрахлорэтан и других растворителях, способных растворить пентахлорид фосфора [4].

Несмотря на то, что реакция пентахлорида фосфора и хлорида аммония является наиболее распространенным методом, он не является единственным. В 1999 г. был представлен альтернативный метод синтеза хлорфосфазенов, в основе которого лежит реакция трис(триметилсилил)амина с пентахлоридом фосфора [5] (1.2). Использование в качестве исходного реагента силиламина обусловлено высокой реакционной способностью связи N-Si в реакции с хлор- и фторсодержащими реагентами [4].



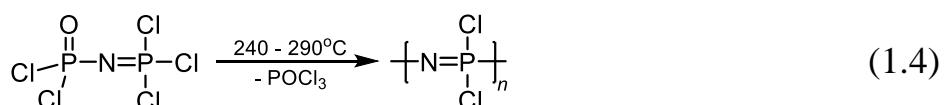
Однако данный синтез не нашел широкого применения из-за дороговизны трис(триметилсилил)амина.

Уникальные свойства имеют не только циклические хлорфосфазены, но и линейные и полифосфазенные прекурсоры. Так в 1897 году Стоксом был открыт синтез линейного полидихлорфосфазена под действием температуры, который в дальнейшем более глубоко изучил Олкок [6,7] (1.3).

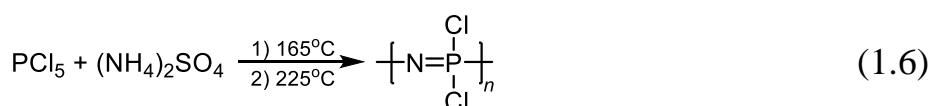
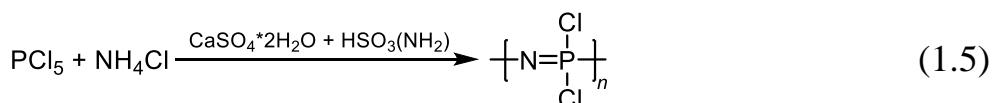


Данный синтез проводят в ампуле и является одним из самых широкоприменяемых для получения полидихлорфосфазена.

Команде Яггера удалось определить, что полидихлорфосфазен также можно синтезировать в результате реакции поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила в растворе при атмосферном давлении, при удалении оксихлорид фосфора [8] (1.4).

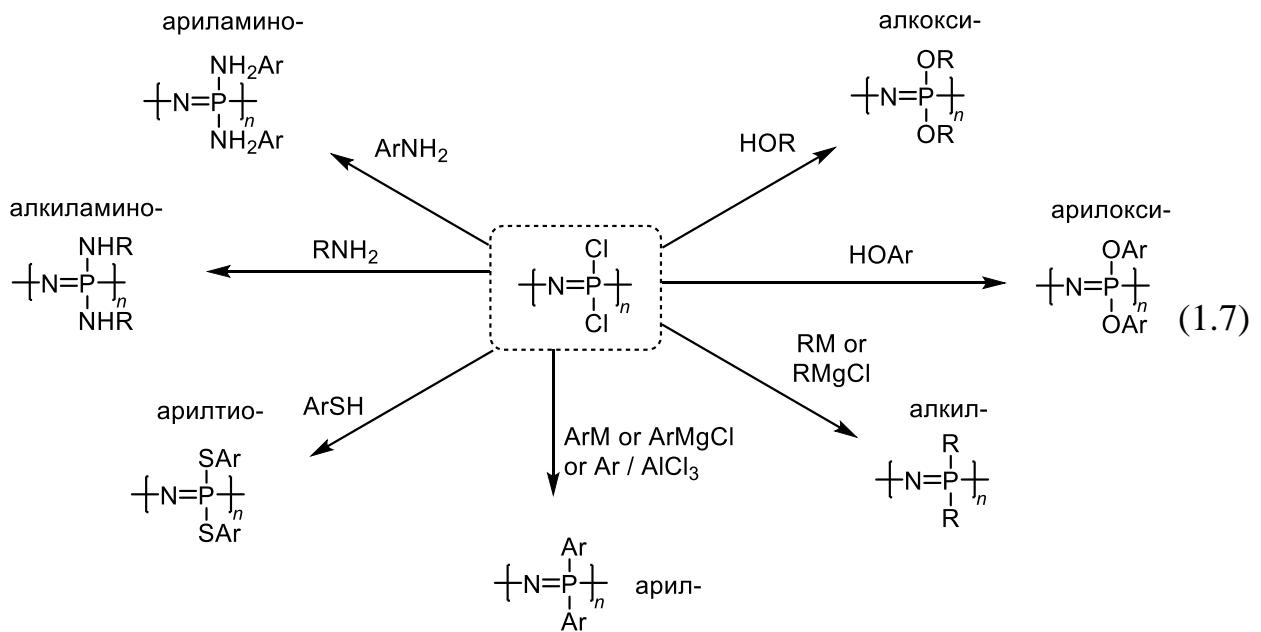


Линейные хлорциклофосфазены преимущественно получают из различных низкомолекулярных соединений фосфора (хлорид фосфора III или V) с различными аммониевыми солями (хлорид аммония, сульфат аммония) как в присутствии органических растворителей (1.5), так и без них (1.6) [4].

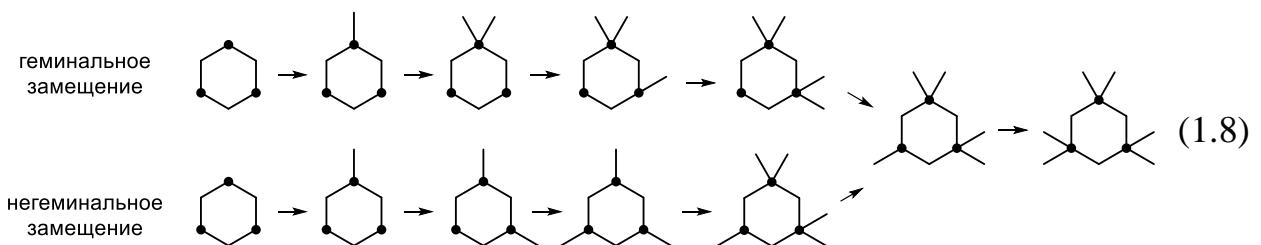


1.1.3 Органофосфазены

Благодаря реакционной способности атомов хлора в связи PCl_5 в отношении нуклеофильтного замещения, она может быть использована для введения различных функциональных групп для превращения в различные реакционноспособные соединения (1.7).



Замещение хлорфосфазенов может протекать геминально или негеминально. В первом случае атомы галогена замещаются последовательно сначала у одного атома хлора, затем у второго и т.д. Во втором – сначала замещается по одному атому хлора у всех атомов фосфора и лишь затем начинают замещаться вторые атомы Cl (1.8).



Органоциклофосфазены могут быть представлены циклонейными и цикломатричными олигомерами и полимерами.

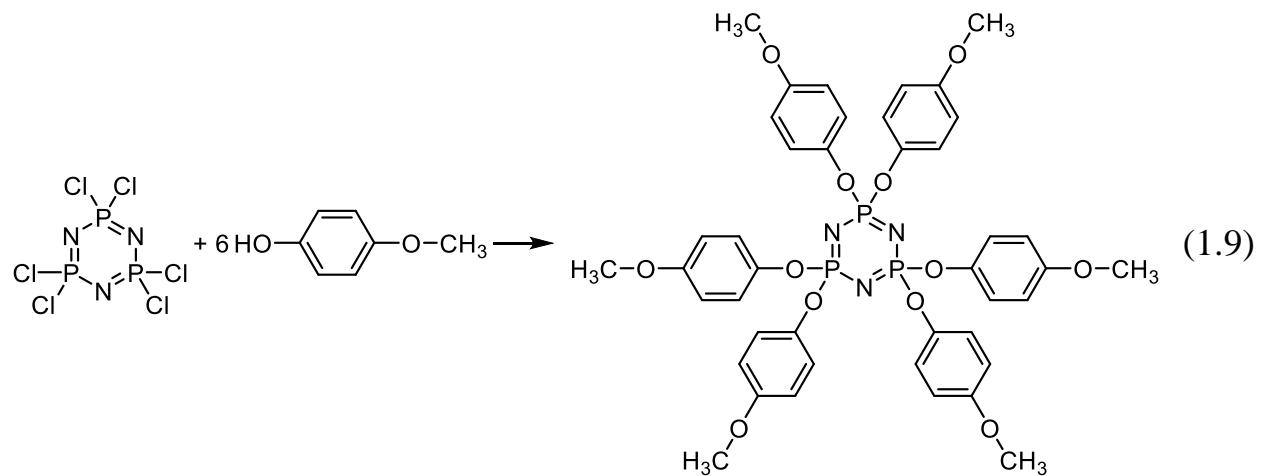
1.1.4 Гидроксиарилоксифосфазены

Гидроксиарилоксифосфазены являются хорошими модификаторами различных полимерных композиционных материалов, улучшающими такие свойства как механическая прочность и термостойкость [9].

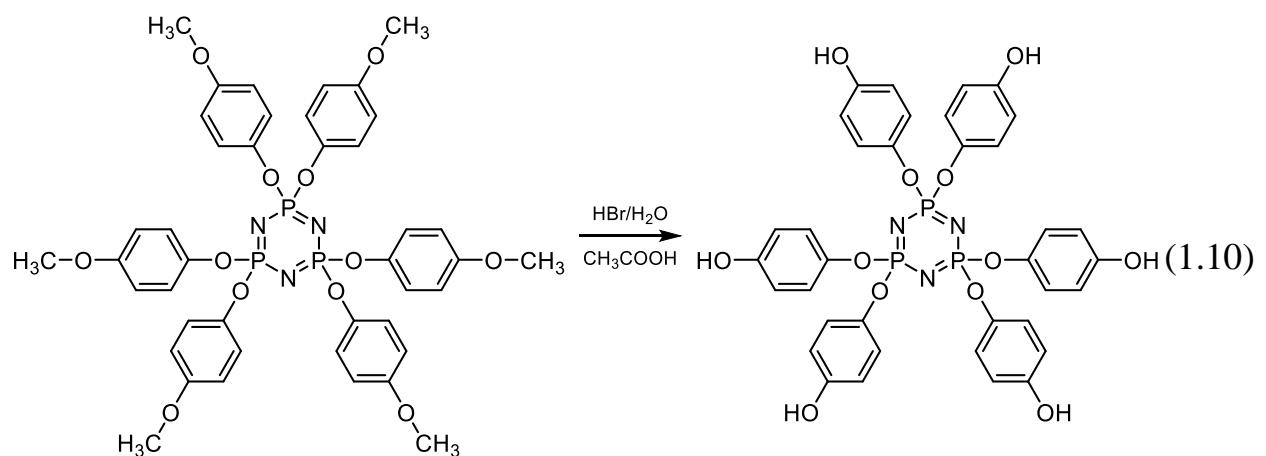
Наибольшее распространение получили синтезы с использованием защитных групп или получение из органофосфазенов. Такие реакции

являются более простыми и позволяют использовать монофункциональные мономеры для реакции с фосфазеном [4].

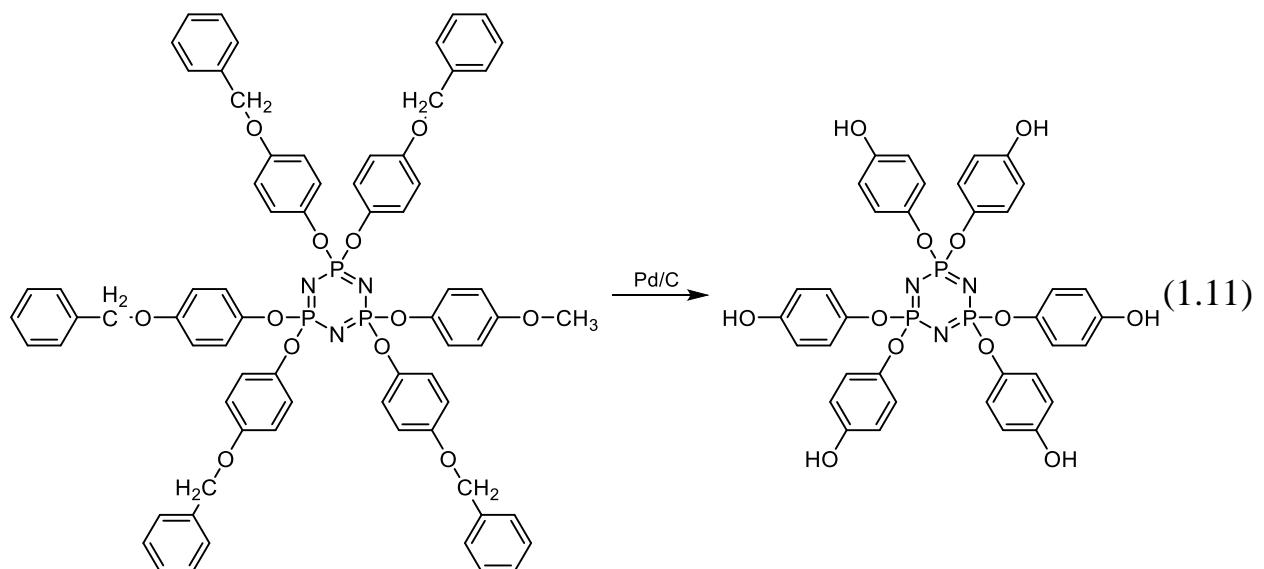
Одним из традиционных способов синтеза из монофункционального соединения с дальнейшим образованием гидроксильной группы является синтез из 4-метоксифенола [10] (1.9).



Дальнейшее снятие защитной метильной группы можно провести как с помощью смеси HBr/H₂O/CH₃COOH, так и с помощью бромида брома в среде дихлорметана (1.10).

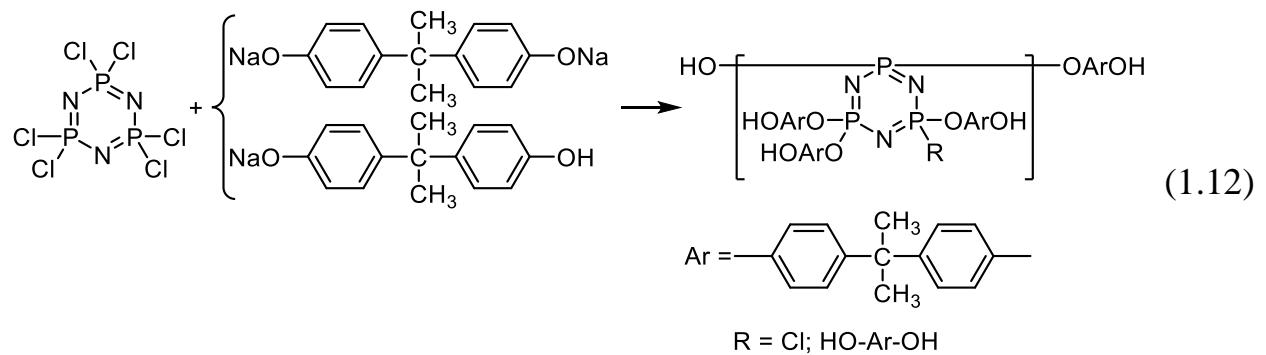


Захистную бензиловую группу снять при повышенном давление на катализаторе Pd/C [11] (1.11).



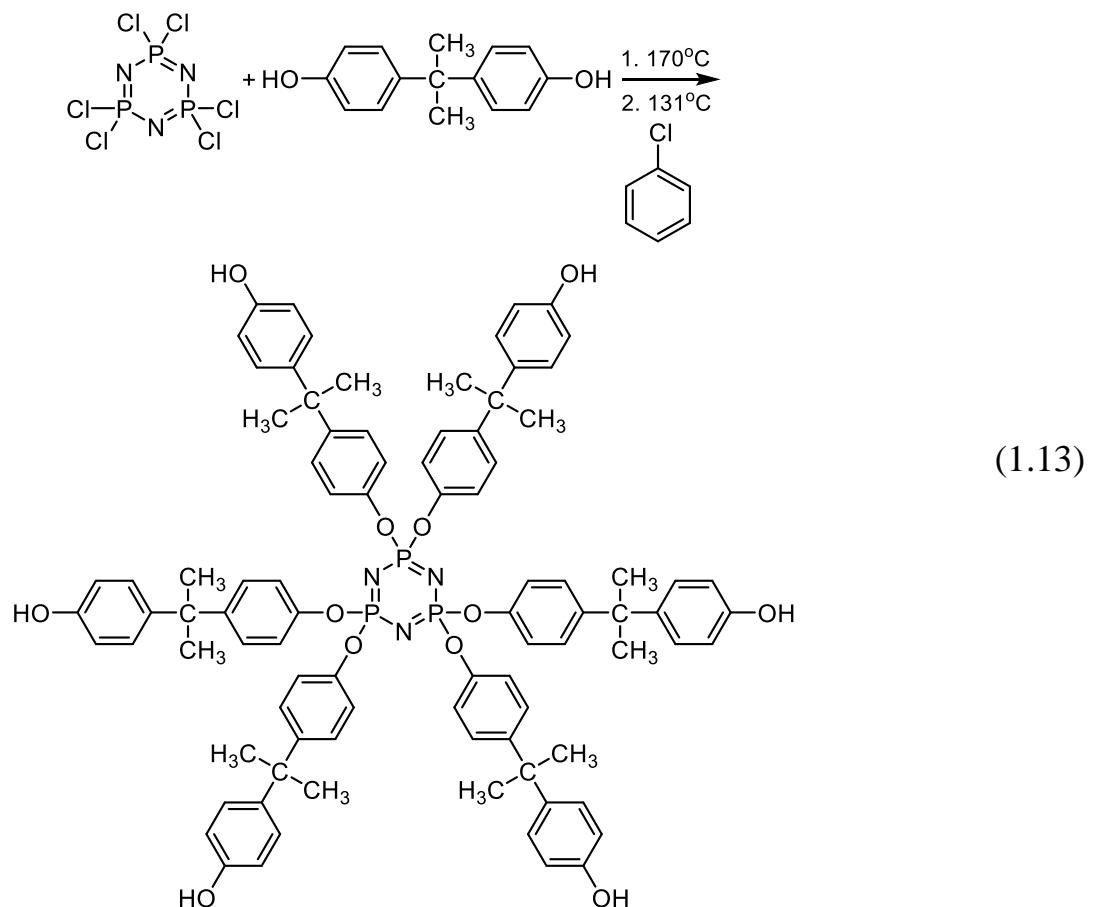
Вторым распространенным методом синтеза гидроксиарилоксифосфазенов является использование избытков полифункциональных реагентов. Не смотря на то, что данный метод позволяет проводить реакцию без снятия защиты, необходимо дополнительно очищать полученные фосфазены от низкомолекулярных компонентов. Так, проводя реакции в избытке полифункционального фенола можно получать частично [12] или полностью сшитые олигомеры и полимеры [13,14].

Авторы работы синтезировали сшитые олигомеры и полимеры реакцией ГХФ со смесью моно- и дифенолята дифенилолпропана [12] (1.12).

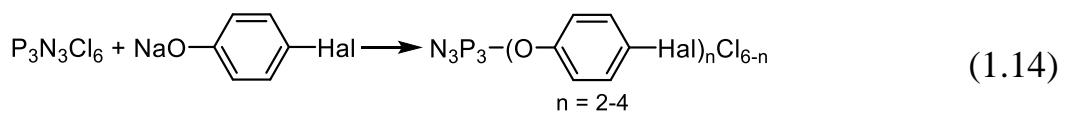


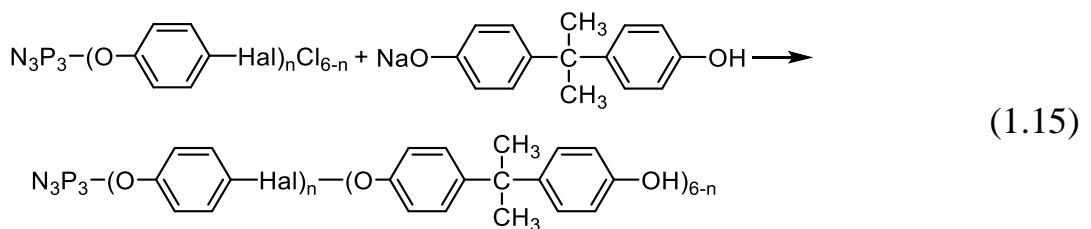
Использование смеси моно- и дифенолята, обладающих различной реакционной способностью по отношению к ГХФ, позволяет получать частично сшитые полимеры, имеющие слаборазветвленную структуру [4].

В случае проведения реакции с избытком дифункционального реагента главным преимуществом является простота синтеза. Варьируя избыток дифункционального реагента возможно, как образование циклолинейных олигомеров, так и преобладающее образование индивидуального гексазамещенного гидроксиарилоксифосфазена [15] (1.13).



В работе [16] был использован другой подход – сначала понижали функциональность ГХФ, а затем проводили замещение атомов хлора избытком дифункционального реагента. Синтез проводится в две стадии, но в одном реакционном сосуде (1.14) (1.15).





1.1.5 Применение

Широкое применение фосфазенов обусловлено из-за значительной устойчивости связи фосфор-азот к гомолитическому разрыву цепи, а также в связи с целым рядом специфических свойств. Так, например, благодаря устойчивости к окислению, в том числе и при повышенных температурах, появляется возможность использовать данный класс соединений для улучшения пожаро- и огнестойкости материалов.

Также, благодаря особенностям своего строения, циклофосфазены совмещают свойства органических и неорганических соединений, и введение различных функциональных заместителей открывает огромные возможности по приданию необходимых полезных свойств конечному материалу путем внедрения одного или нескольких типов боковых групп.

Поскольку атомы хлора способны замещать разные нуклеофильные соединения, фосфазены часто используются в качестве матриц для синтеза звездных полимеров и дендримеров. На основе гексахлорциклотрифосфазена, например, были получены звездчатые и столбчатые полиаминокислотные структуры [17].

Устойчивость к ультрафиолетовому излучению позволяет применять циклофосфазены для производства пленок и покрытий для солнечных батарей, самолетов или космических кораблей [18].

Арилоксифосфазены являются перспективными соединениями для создания новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в частности для модификации композиционных материалов с целью повышения их огнестойкости [19].

Полифосфазены очень часто используются в качестве биомедицинских материалов, так как они разлагаются на безвредные вещества, и, помимо этого, их физические свойства можно варьировать, изменяя заместители на атомах фосфора. Их используют как биоинертные оболочки для имплантации устройств, как структурный материал для сердечных клапанов и кровеносных сосудов, а также в процессах регенерации костей. Помимо этого, полифосфазены используются и для доставки лекарственных средств к месту действия [20].

1.2 Бензоксазины

1.2.1 История

История бензоксазинов с малой молекулярной массой началась больше чем 70 лет назад. Самое первое упоминание о гетероциклическом соединении, названное бензоксазином, появилось в 1944 году, после публикации статьи Ф.Холли и А. Коупа [21]. В период с 1950 по 1960-е гг., значительный вклад в изучение структуры и установления молекулярной массы бензоксазинов внес Берк и его коллеги [22].

В начале 70-х годов прошлого века в патентах Швайбера были приведены методики синтеза бензоксазиновых олигомеров, которые могли быть использованы в качестве модификаторов эпоксидных смол, но описания свойств представлены не были [23].

Первый синтез на основе многофункциональных бензоксазинов провели швейцарские химики Р. Хиггинботтон и Г. Сушицкий в 1982 году. Они получили полимер со сшитой структурой, но в патентах также не были приведены свойства синтезированных полимеров [23]. Примерно в этот же период времени, Райз и его коллеги изучали кинетику реакций образования олигомеров бензоксазина при использовании монофункциональных бензоксазинов и установили, что линейные высокомолекулярные

полибензоксазины не могут быть получены на основе монофункциональных мономеров [24].

В 1988 году Терпин и Трэйн в своих патентах описали возможность использования многофункциональных фенолов и аминов в качестве исходных веществ для синтеза бензоксазиновых смол с небольшими значениями молекулярных масс [23].

Первые исследования в области свойств полибензоксазинов были проведены лишь в 1994 году (Нин, Ишида), хотя описание синтезов появилось на десятки лет раньше. С первых попыток начала исследования, их рассматривали в качестве отличных кандидатов на замену традиционных фенольных смол, так как за счёт раскрытия кольца были устраниены почти все недостатки, связанные с химическим подходом к конденсации. Тем не менее, в настоящее время полибензоксазины не рассматривают как просто материалы, пригодные для замены. Их оценивают как класс материалов, по свойствам превосходящие все известные материалы на основе фенолов, эпоксидов и бисмалеимидов. Смолы на их основе обладают широким диапазоном механических и физических свойств, которые могут быть адаптированы к различным потребностям промышленности [23].

1.2.2 Структуры и свойства

Бензоксазин представляет собой молекулу, где оксазиновое кольцо (гетероциклическое шестичленное кольцо с атомом кислорода и азота) присоединено к бензольному кольцу. Существует несколько структур бензоксазинов, которые зависят от положения гетероатомов (рисунок 1.1) [23].

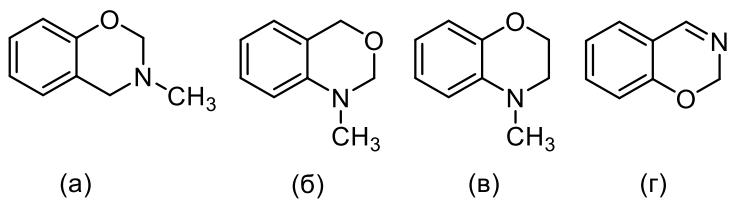


Рисунок 1.1 – Различные структуры мономолекул бензоксазина: (а) 3-метил-2Н,4Н-бензо[е]1,3-оксазин; (б) 1-метил-2Н,4Н-бензо[д]1,3-оксазин; (в) 4-метил-2Н,3Н-бензо[е]1,4-оксазин; (д) 2Н-бензо[е]1,3-оксазина.

В течение последних двух десятилетий особый интерес вызывают бифункциональные бензоксазины. Бифункциональные бензоксазины можно разделить на 2 группы: асимметричные и симметричные. В свою очередь симметричные бензоксазины делят на два класса: класс А – бензоксазины на основе бисфенолов и класс Б – бензоксазины на основе диаминов (рисунок 1.2) [25].

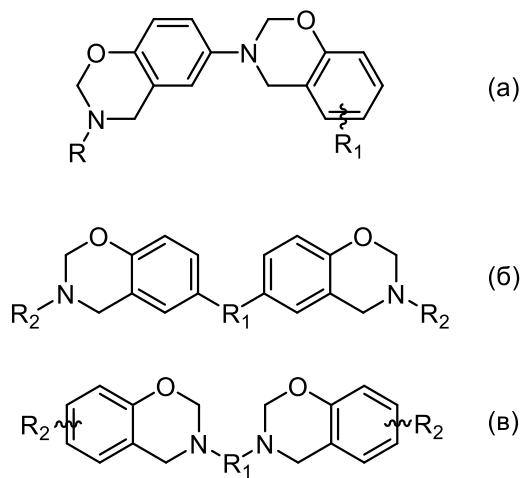


Рисунок 1.2 – Различные структуры молекул бензоксазина: (а) асимметричный бензоксазин; (б) симметричный бифункциональный бензоксазин класса А; (в) симметричный бифункциональный бензоксазин класса Б.

Нулевая усадка

Усадка термореактивных смол (фенольные и эпоксидные) во время полимеризации достигает от 2 до 10 %, а термопласти демонстрируют еще более высокую усадку при полимеризации [26]. Материалы с нулевой усадкой устраниют оптические искажения, а также деформации при

изготовлении композиционных материалов. Бензоксазиновые смолы показывают почти нулевую усадку при отверждении, имея при этом высокую механическую прочность [27]. У большинства мономерных бензоксазинов при полимеризации наблюдается изменение объема примерно в 1 %. Объем смолы во время изотермического отверждения при повышенной температуре немного уменьшается. Однако, когда сравнивают объемы смолы до и после полимеризации, наблюдается малое изменение в плотности, а значит и изменения объема незначительны. Небольшая усадка при температуре изотермического отверждения и почти нулевой усадки являются идеальными для извлечения готового изделия из формы и сведения к минимуму остаточных напряжений.

Низкое водопоглощение

Одной из самых распространенных проблем полиэфирных, винилэфирных, фенольных, эпоксидных, бисмалеимидных и полииimidных смол является их относительно высокая водоотдача при насыщении. Как фенольные, так и эпоксидные смолы поглощают от 3 до 20 масс. % воды при насыщении [28]. Из-за наличия полярных групп в этих смолах, они обладают относительно высоким водопоглощением. Полибензоксазины также имеют полярные группы, а именно фенольные $-OH$ и основание Маннихса ($-CH_2NHCH_2-$) в каждом повторяющемся звене. Но при этом полибензоксазины поглощают меньше воды, чем фенольные и эпоксидные смолы. Бензоксазин на основе бисфенола-А и анилина (ВА-а) насыщается до 1,9 масс. %, а на основе бисфенола-А и метиламина (ВА-м) насыщается до 1,3 масс. % при комнатной температуре. Наличие фенолов и аминов с более гидрофобными радикалами может значительно уменьшить водопоглощение. Эта особенность играет важную роль, когда необходимо достичь уменьшения диэлектрической проницаемости, поскольку только 1 % поглощенной воды будет способствовать увеличению диэлектрической проницаемости материала примерно на единицу. Другим преимуществом

водопоглощения является то, что разница между T_c сухого материала и T_c мокрого очень мала [4].

Температура стеклования (T_c)

Сшитые полибензоксазины показывают очень высокие температуры стеклования, в диапазоне приблизительно от 160 до 400°C. Фактическая температура стеклования термореактивной смолы примерно совпадает с температурой полимеризации, если полимеризация идет ниже граничной температуры стеклования материала. Но если механизм полимеризации является таким, что локальное движение полимерной цепи допускает дальнейшие реакции или структурные перегруппировки полимера, то T_c продолжает увеличиваться за пределами температуры полимеризации. Так обстоит дело с полибензоксазинами, где существует множество активных центров и бензольных колец. Другая причина – возможное появление механизма цепной полимеризации, а не механизма конденсации. Тем не менее, еще одним возможным механизмом является структурная перегруппировка при повышенных температурах. Например, бензоксазин на основе 4,4'-дигидроксибензофенона и анилина (44О-а) показывает $T_c = 350^\circ\text{C}$, если он полимеризуется при 290°C в течение 1 часа [23]. После отверждения при этой температуре ещё в течение 2 часов, T_c становится равной 385°C, что дополнительно увеличивает разницу между температурами стеклования и полимеризации. Эта разница между температурами обеспечивает преимущество при обработке, поскольку большинство высокоэффективных смол, таких как полиимиды и фталоцианиновые смолы, полимеризуются при значительно более высокой температуре в диапазоне 300-410°C [23].

Воспламеняемость

Воспламеняемость материалов привлекает большое внимание, поскольку государственные правила безопасности материалов становятся более строгими и требуют появления новых безопасных полимерных связующих. Одним из способов уменьшить горение является разработка

материала с высокой степенью термического упрочнения. Способность выделять тепло является одним из важных свойств для характеристики воспламенения. Согласно методу Уолтера и Лиона, полибензоксазины могут быть по своей природе хорошим огнестойким материалом из-за наличия гидроксильных и бензольных групп, а также третичного амина [23].

Молекулярная структура полибензоксазинов и её влияние на свойства

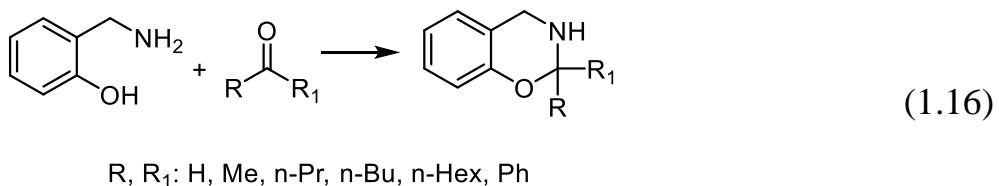
Многие из необычных свойств, описанных выше, могут быть объяснены сложным образованием водородной связи в полибензоксазинах. Почти все известные формы водородных связей, включая меж- и внутримолекулярные $\text{OH}\cdots\text{OH}$, внутримолекулярные $\text{OH}\cdots\text{N}$ шестичленные водородные связи и $\text{OH}\cdots\pi$ -взаимодействия, возможны в полибензоксазинах. Особый интерес представляет очень стабильная шестичленная водородная связь, которая объясняет гидрофобность, низкую диэлектрическую проницаемость и высокий модуль упругости.

Понимание этих особенностей важно при рассмотрении структуры и свойств, а именно механической прочности, термической стабильности и диффузионных свойств. Доля внутримолекулярных водородных связей по отношению к межмолекулярным водородным связям зависит от характера используемого амина. Так, например, метиламин будет иметь большую внутримолекулярную водородную связь, чем анилин. Однако большинство фенольных OH групп имеют внутримолекулярную водородную связь с атомом азота в основании Манниха. Эта внутримолекулярная водородная связь настолько стабильна, что даже при температуре выше 300°C она может сохраняться, если эта температура находится ниже температуры стеклования полимера [23].

1.2.3 Методы синтеза монофункциональных бензоксазинов

Синтез бензоксазина на основе конденсации Манниха

О первом синтезе бензоксазина сообщили Холли и Коуп, которые получили бензоксазин в результате реакции орто-гидробензиламина с формальдегидом в растворе бензола (схема (1.16)). Это был первый синтез бензоксазина, в котором использовалась конденсация Манниха - реакция амина и альдегида [29]. Конденсация Манниха включает аминоалкилирование кислого протона (например, протон на углероде альдегида и кетона, протон фенолов, гетероциклические соединения и ацетилены и т. д.) формальдегидом и амином, имеющим активные протоны.

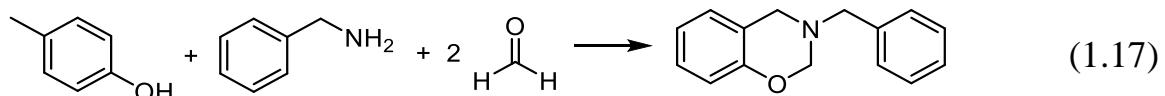


R, R₁: H, Me, n-Pr, n-Bu, n-Hex, Ph

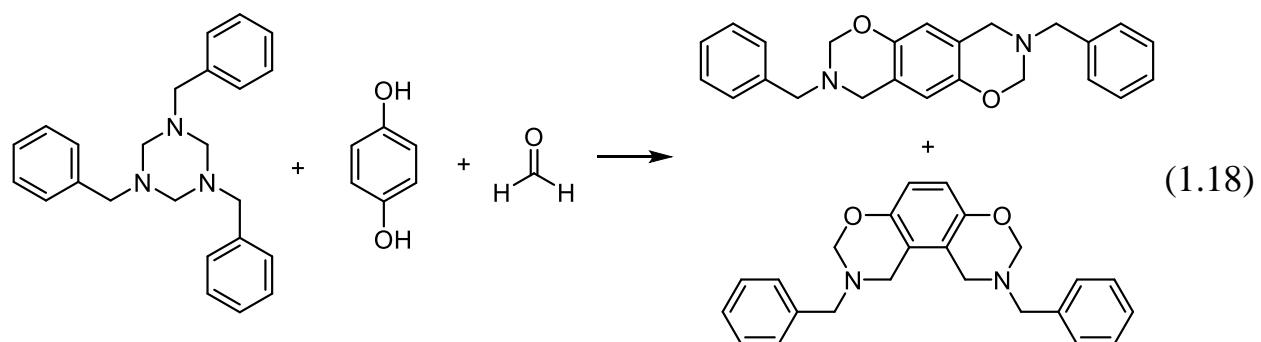
Одностадийная конденсация Манниха

В 1949 году Берк предложил новый и простой метод получения бензоксазина, который представляет собой реакцию трех основных компонентов: фенола, амина и формальдегида в молярном соотношении 1:1:2, как показано на схеме (1.17) [21]. Этот метод был принят как стандартный метод синтеза бензоксазинов и был широко изучен в течение последующих лет, вследствие его простоты и разнообразия заместителей, как на феноле, так и на амине. Как алкил, так и ариламины могут образовывать большое количество функциональных бензоксазинов. Кроме того, при использовании бисфенола и/или диаминовых соединений могут быть получены бифункциональные или полимерные бензоксазины, из которых могут быть синтезированы полимеры с более высокими тепловыми и механическими свойствами, чем у полимеризованных монофункциональных бензоксазинов [23]. В качестве другого преимущества этого способа можно отметить синтез без растворителя в состоянии расплава [25]. Он позволяет избежать остатков растворителя в олигомере, которые могут вызвать

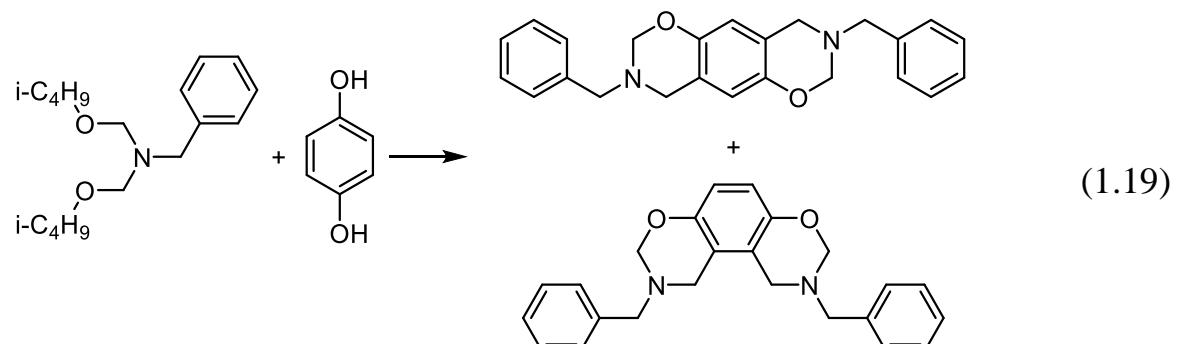
серьезные дефекты во время полимеризации, экономить растворитель, а также устранить проблемы с растворимостью сырьевых материалов в органическом растворителе.



В 1961 году Берк и соавторы представили синтез бифункционального бензоксазина на основе гидрохинона с 1,3,5-гексагидротриазином, синтезированным из формальдегида иベンзиламина (схема (1.18) [26]).



А в 1962 году эти же ученые предложили ещё один синтез бензоксазина, где в качестве исходного соединения был использован бис(алкоксиметил)алкиламин, который может быть получен по реакции алкиламина, формальдегида и гидрохинона, как показано на схеме (1.19) [30].

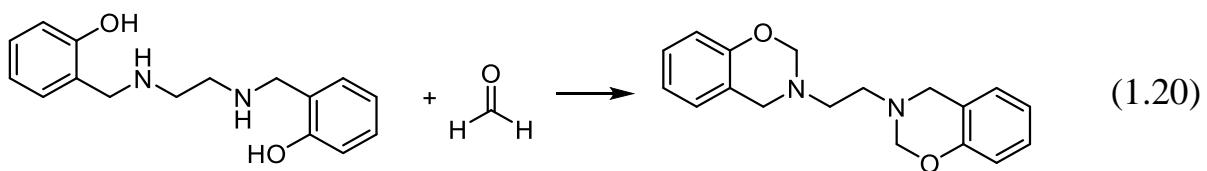


Но для этих методов синтеза необходим вторичный амин, что и отличает их от одностадийной конденсации Манниха. Таким образом, эти способы получения бензоксазина были адаптированы для случаев, когда

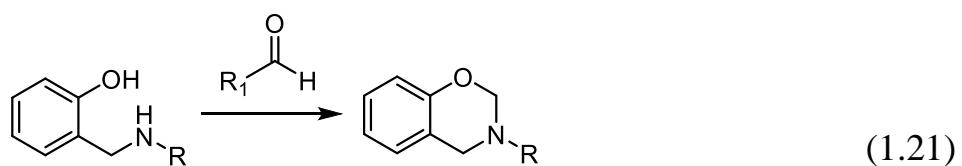
активные фенольные соединения, такие как гидроксибензальдегид и гидроксибензойная кислота, реагируют с первичным амином, что позволяет расширить применение одностадийного синтеза бензоксазина к более широкому выбору соединений.

Синтез бензоксазина через орто-гидроксибензиламиновую структуру

В 1963 году Биллам и Дорман синтезировали бифункциональный бензоксазин из смеси бис(орто-гидробензиламино)этана и формальдегида, как показано на схеме (1.20) [31]. Этот N-замещенный орто-гидроксибензиламин широко используется в качестве исходного вещества для синтеза бензоксазина. О-гидроксибензиламин был получен с высоким выходом путем восстановления основания Шиффа, синтезированного из о-гидроксибензальдегида (салцилальдегида) и первичного амина [32]. Значимым преимуществом этого синтеза является легкая замена функциональных групп на оксазиновом кольце.



Как показано на схеме (1.21), преобразование структуры на оксазиновое кольцо может быть достигнуто путем циклизации гидроксибензальдегида с различными альдегидными соединениями вместо формальдегида и независимо от того, альдегид является алифатическим или ароматическим [33].

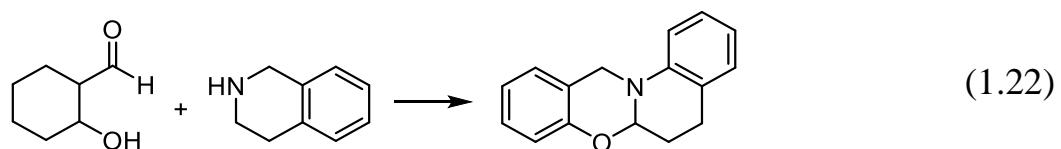


$R = Me, t\text{-}Bu, Ar$
 $R_1 = Me, Ar$

За счет присоединения заместителей к о-гидроксибензальдегиду и амину может быть создано огромное количество бензоксазиновых структур, как это происходит при одностадийной конденсации Манниха. Кроме того, этот способ упрощает синтез бензоксазина, поскольку его внутримолекулярная циклизация позволяет модифицировать условия реакции. Это сводит к минимуму побочные реакции, появляющиеся из-за высокой температуры, в то время, как одностадийная конденсации Манниха иногда требует относительно высокой температуры для закрытия оксазинового кольца [25].

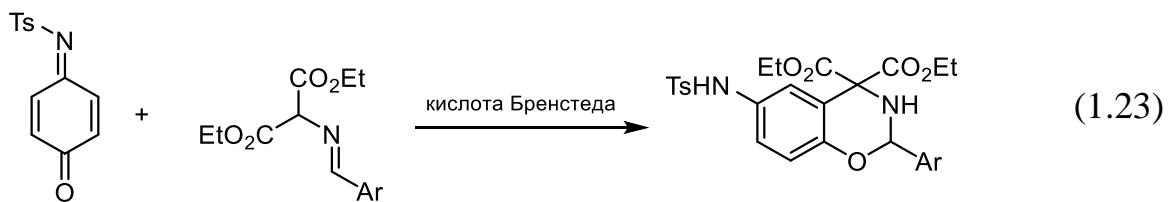
Синтез полициклического бензоксазина посредством реакции образования N-ацетила

Полициклический бензоксазин является одним из уникальных структур бензоксазина и рассматривается как соединение, которое может применяться в фармацевтике. В отличие от исходных материалов для стандартного синтеза бензоксазина, через конденсацию Манниха, реакция циклических вторичных аминов и салицилового альдегида или его производных приводила к конденсации бензоксазина через N,O-ацетальное промежуточное соединение (схема (1.22) [34]). Уникальность структуры и метод получения расширяют разнообразие соединений бензоксазина, которые обладают своеобразными свойствами как в мономерной, так и в полимерной формах.

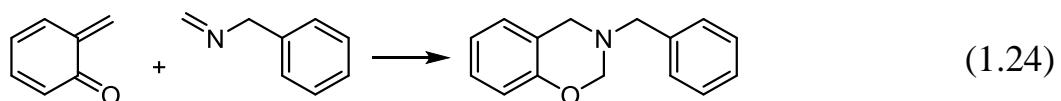


Синтез бензоксазина с помощью циклоприсоединения

Структура бензоксазина также может быть представлена циклопропионом. В присутствии кислоты Бренстеда при комнатной температуре был получен бензоксазин путем циклоприсоединения хининового моноимина к азометину с высоким выходом (схема (1.23) [35]).

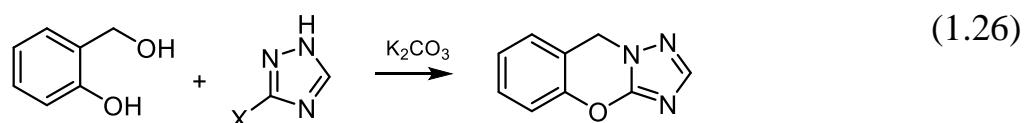
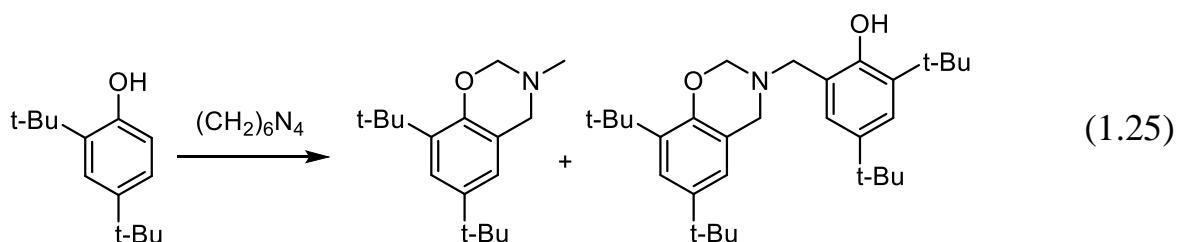


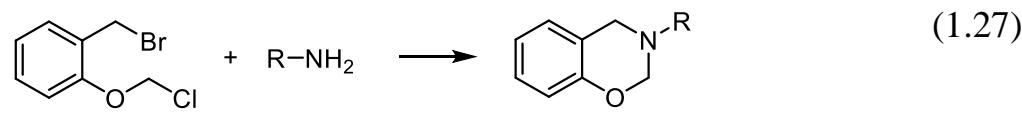
Другим бензоксазиновым синтезом за счет циклоприсоединения является реакция Дильса-Альдера с быстро распадающимся промежуточным продуктом, орто-хинонового метида с бензилметиловым амином (схема (1.24) [35]). Но этот метод циклоприсоединения менее распространен, чем другие синтетические методы, ввиду сложной совместимости реагентов.



Другие реакции для бензоксазинового синтеза

Также используются и другие синтетические методы получения бензоксазинов. Их применение становится все более популярным в химии полимеров и фармацевтической области. Например, реакция Даффа с фенолом и гексаметилентетрамином (схема (1.25) [35]), реакция галогенированного триазола с салициловым спиртом (схема (1.26) [25]), реакция фенолфталеина и анилина и циклизация метил-ортотолилового эфира с первичным амином (схема (1.27) [25]) возможны для синтеза бензоксазина, но обычно не используются.

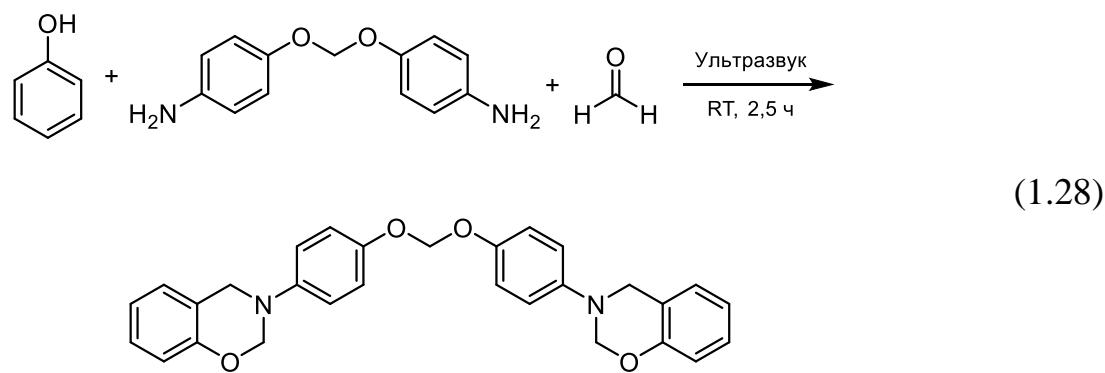




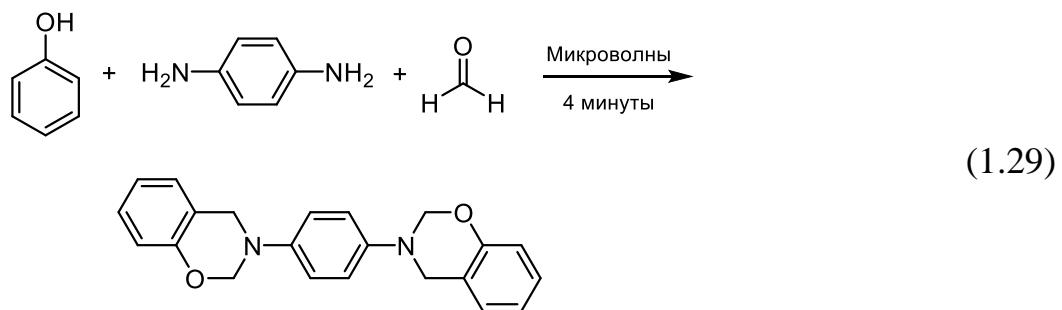
R = i-Pr, t-Bu, циклогексан

Синтез бензоксазина с использованием альтернативных источников энергии

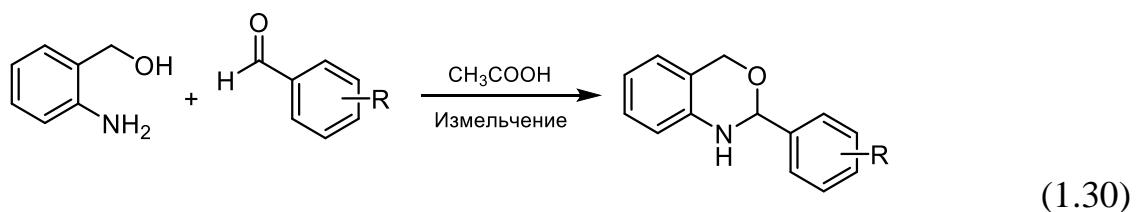
Иногда для синтеза бензоксазинов используют альтернативные источники нагрева и, как сообщается, они являются наиболее эффективными, чем традиционный конвекционный метод нагрева. Так к альтернативным способам нагрева относятся ультразвуковое и микроволновое облучения, а также механическое шлифование. Наиболее серьезной проблемой стандартного синтеза бензоксазина является побочная реакция при нагревании при повышенной температуре. Однако эти альтернативные способы могут исключить побочную реакцию путем взаимодействия в условиях окружающей среды или путем сокращения времени реакции. Например, как показано на схеме (1.28), линейный алифатический эфир, с оксазиновыми кольцами, может быть синтезирован при ультразвуковом облучении при комнатной температуре, в отличие от стандартного метода с обычным нагревом [36].



Микроволновое облучение может значительно сократить время реакции с нескольких часов до 4 минут (схема (1.29) [37]).



Хотя механическое измельчение не применялось к синтезу 1,3-бензоксазина, но оно было успешно применено к синтезу 3,1-бензоксазина при комнатной температуре с использованием уксусной кислоты в качестве катализатора, как показано на схеме [38]. Этот метод привел к значительно большому выходу продукта за короткое время при комнатной температуре. Таким образом, существует высокая вероятность того, что данный подход также применим для синтеза 1,3-бензоксазинов.



Структура радикала	Содержание (%)
H	98
o-Cl	96
m-NO ₂	99
p-NO ₂	99

В этой главе были рассмотрены различные методы синтеза бензоксазина: синтезы на основе различных фенольных производных и производных аминов, синтезы с использованием классических и альтернативных источников энергии. С увеличением способов синтезирования, появляется возможность увеличить число мономеров бензоксазина, а значит и появляется возможность расширить области использования мономеров.

1.3 Синтез фосфорсодержащих полибензоксазинов

Из-за широкого использования полимерных материалов в электротехнической промышленности, таких как печатные платы и герметики, спрос на огнестойкие полимеры высок. Бензоксазины обладают большим потенциалом для замены эпоксидных и фенольных смол в качестве материалов для ламинированной пластины меди. Хотя полибензоксазины, наполненные углеродным волокном, показали улучшенную огнестойкость, большинство полибензоксазинов все еще легко воспламеняются и могут не соответствовать требованиям некоторых электронных приборов, для которых требуется класс UL-94 V-0. Таким образом, исследование в области огнестойких полибензоксазинов представляет интерес для электроники.

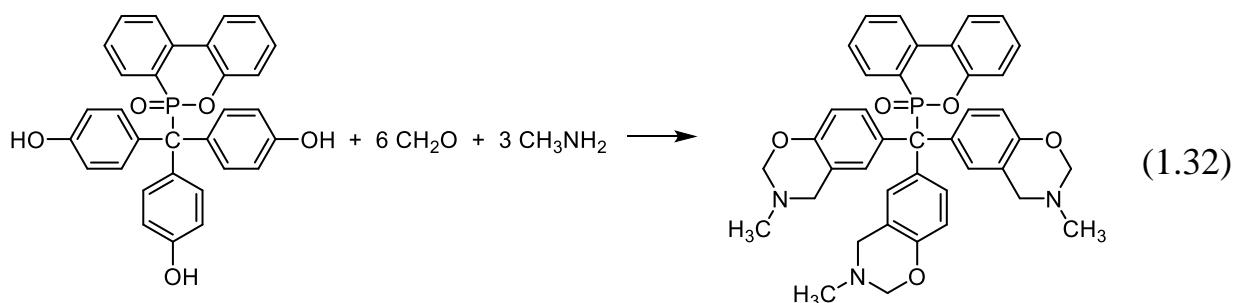
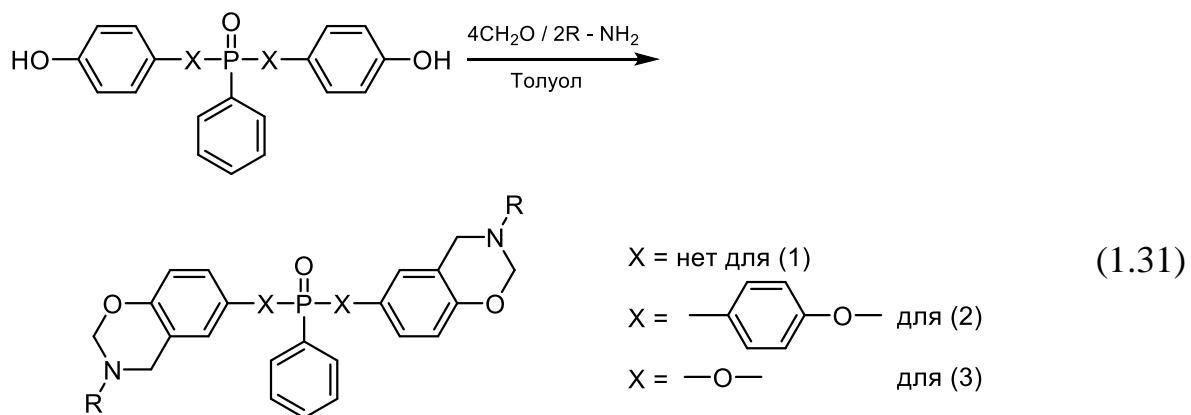
Известно, что соединения фосфора обладают отличными огнестойкими характеристиками из-за их способности ингибировать воспламенение и образовывать частицы. Поэтому считается, что наличие фосфора в структуре бензоксазинов является хорошим способом повышения огнестойкости полибензоксазина [23].

Конденсация типа Манниха

В 2006 году Ишида получил фосфорсодержащие бензоксазины через конденсацию Манниха из бисфенола, первичного амина и формальдегида. Бисфенолами в работе Ишиды были бис-фенилфосфиноксид-бис(4-гидроксифеноксифенил) фенилфосфиноксид и бис(4-гидроксифенокси)фосфиноксид (схема (1.31)). Бензоксазины (1-3) могут быть сокращены как ВНРР-*m*, ВНРРР-*m* и ВНРРО-*m*, если выбран метиламин в качестве первичного амина. Термогравиметрический анализ показывает, что фосфорилирование может оказывать влияние на увеличение выхода углерода и на температуры термического разложения.

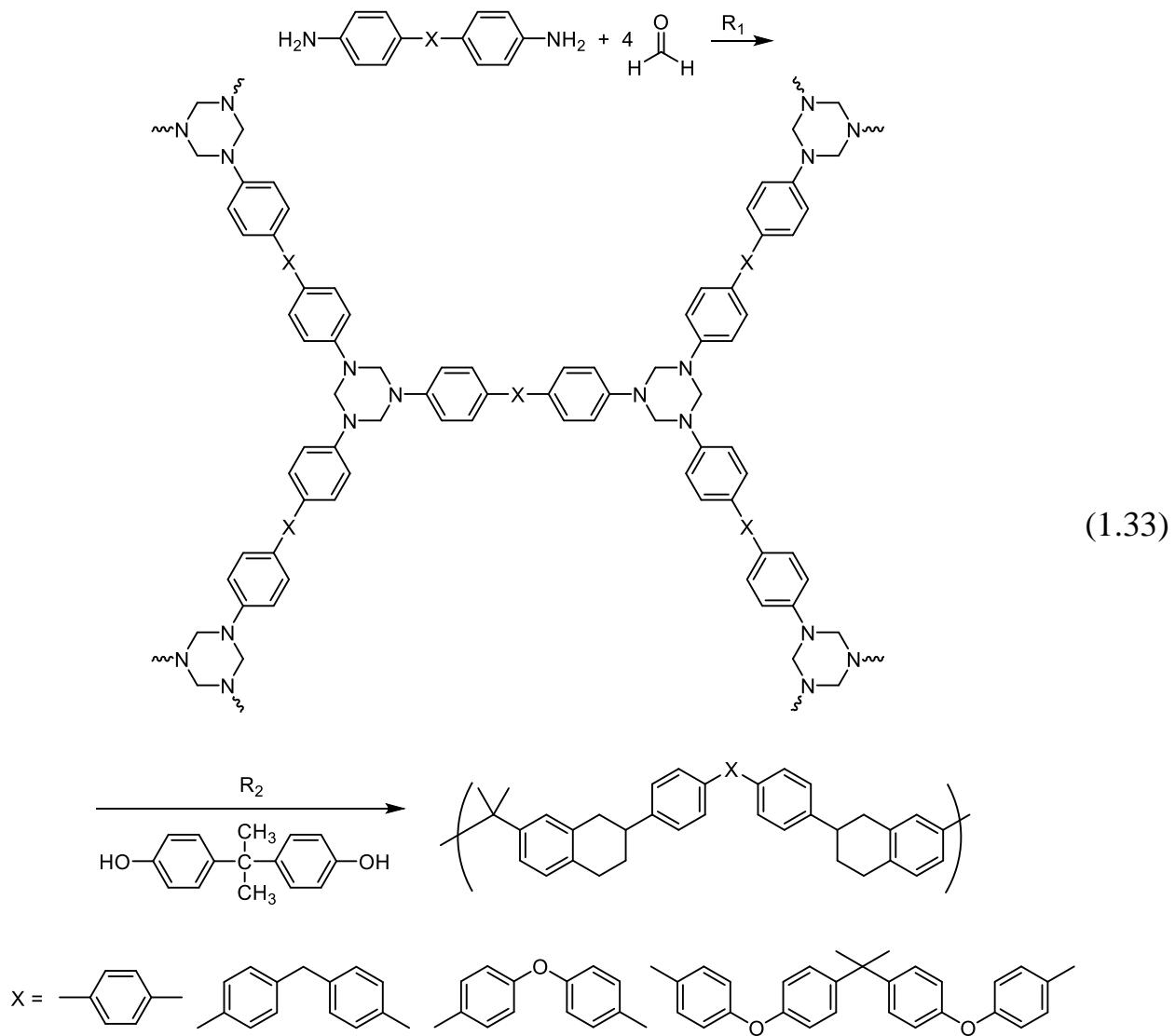
В 2006 году Лин и коллеги синтезировали фосфорсодержащий бензоксазин с использованием конденсации типа Манниха, используя

фосфинированный трифенольный метиламин и формальдегид (схема (1.32)). Они сополимеризировали фосфинированный бензоксазин с F-a или диглицидиловым эфиром бисфенола A (DGEBA). Термовые свойства и огнестойкость сополибензоксазина увеличивалась с увеличение содержания фосфинированного бензоксазина. Температура стеклования сополимера фосфинированного бензоксазина / DGEBA может достигать 252°C и 5 % -ной температуры разложения 351°C [25].



В 2012 году Лин и коллеги получили исходное вещество для синтеза полибензоксазина по основной цепи из поликонденсации типа Манниха бисфенола A, паравормальдегида и четырех типичных ароматических диаминов в 2012 г. [39]. Они обнаружили, что исходное вещество для синтеза, полученное в толуоле/этаноле, имеет более высокую чистоту, более высокую молекулярную массу и демонстрирует лучшие термовые свойства после отверждения, чем вещества, полученные в опытах Такейчи [40]. Синтез полибензоксазина включает в себя этапы: образование триазиновой сети и диссоциация полученной триазиновой сети (схема (1.33)) [39]. Они

обнаружили, что конкуренция между скоростью образования триазиновой сети (R_1) и скоростью диссоциации (R_2) играет ключевую роль в синтезе исходных веществ полибензоказина. Если $R_1 \gg R_2$, то будет идти гелеобразование. С другой стороны, если $R_1 < R_2$, то будет получена жидкость. Поэтому уменьшение R_1 или увеличение R_2 является, в данном случае, ключевым фактором поликонденсации типа Манниха.



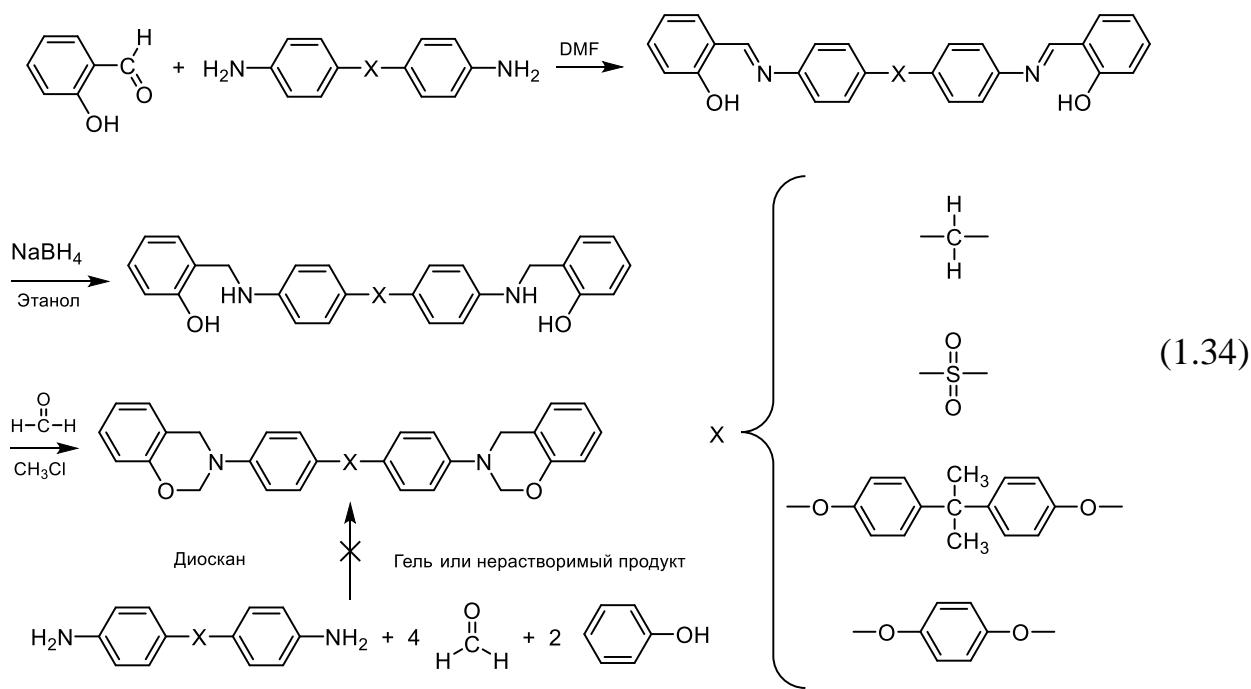
Лин и коллеги предположили, что этанол, который является структурно подобным метилолу, который находится в реакционной смеси ($-\text{NCH}_2\text{OH}$), сольватирует метилол. Сольватация препятствовала конденсации метилола и активного водорода, и, таким образом, она уменьшает количество триазина в реакции. Поэтому молекулярная масса триазиновой сети меньше в системе

толуол / этанол, чем в толуоле, а меньшая молекулярная масса приводит к гомогенной реакционной массе.

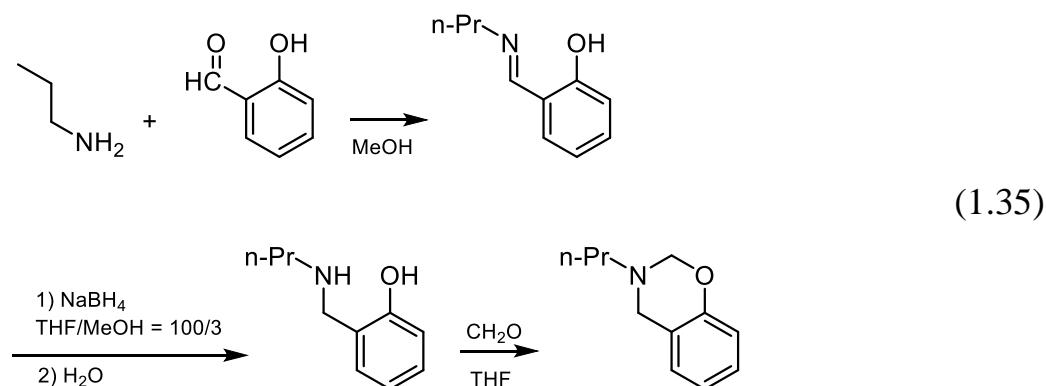
На основе этой реакции, Лин с коллегами синтезировали низкодиэлектрические фосфинированные бензоксазины с помощью одностадийной реакции в смешанном растворителе, таком как толуол / этанол [23].

Трехступенчатый метод

В 2006 году Лин и соавторы сообщили о трехступенчатой процедуре синтеза диаминобензоксазинов из фосфорсодержащего амина (схема (1.34)) [23]. На первом этапе этой процедуры, 2-гидроксибензальдегид реагирует с ароматическими диаминами, образуя связь с о-гидроксилфенилимином. На втором этапе этой процедуры имин восстанавливали боргидридом натрия. На третьей стадии, добавляли формальдегид в среде хлороформа, который циклизует кольцо, образуя бензоксазин.



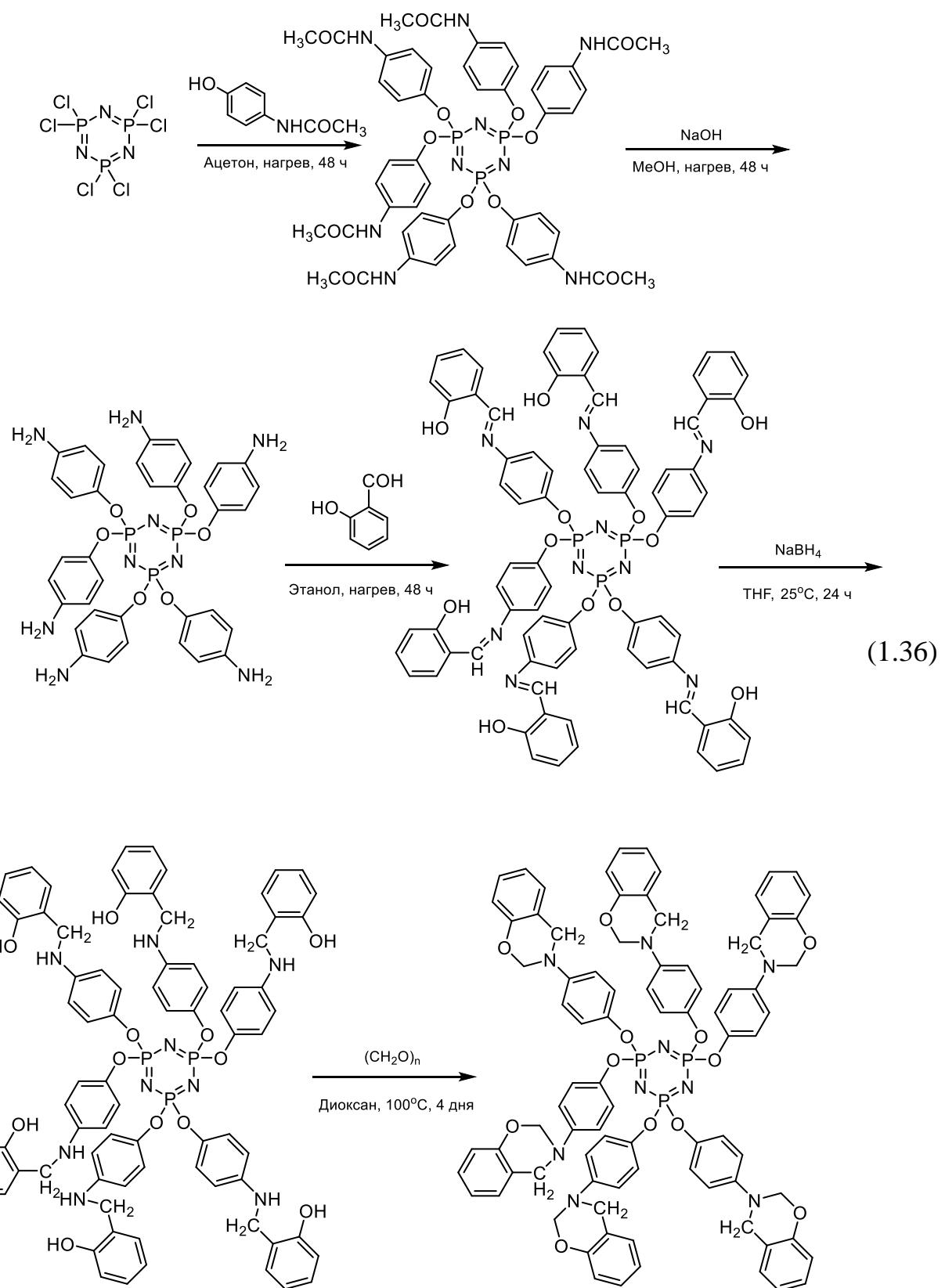
Этот подход также может быть применен к алифатическим аминам. В 2011 году Эндо и соавторы получили бензоксазин на основе н-пропиламина/фенола через ступенчатый синтез (схема (1.35)) [25].

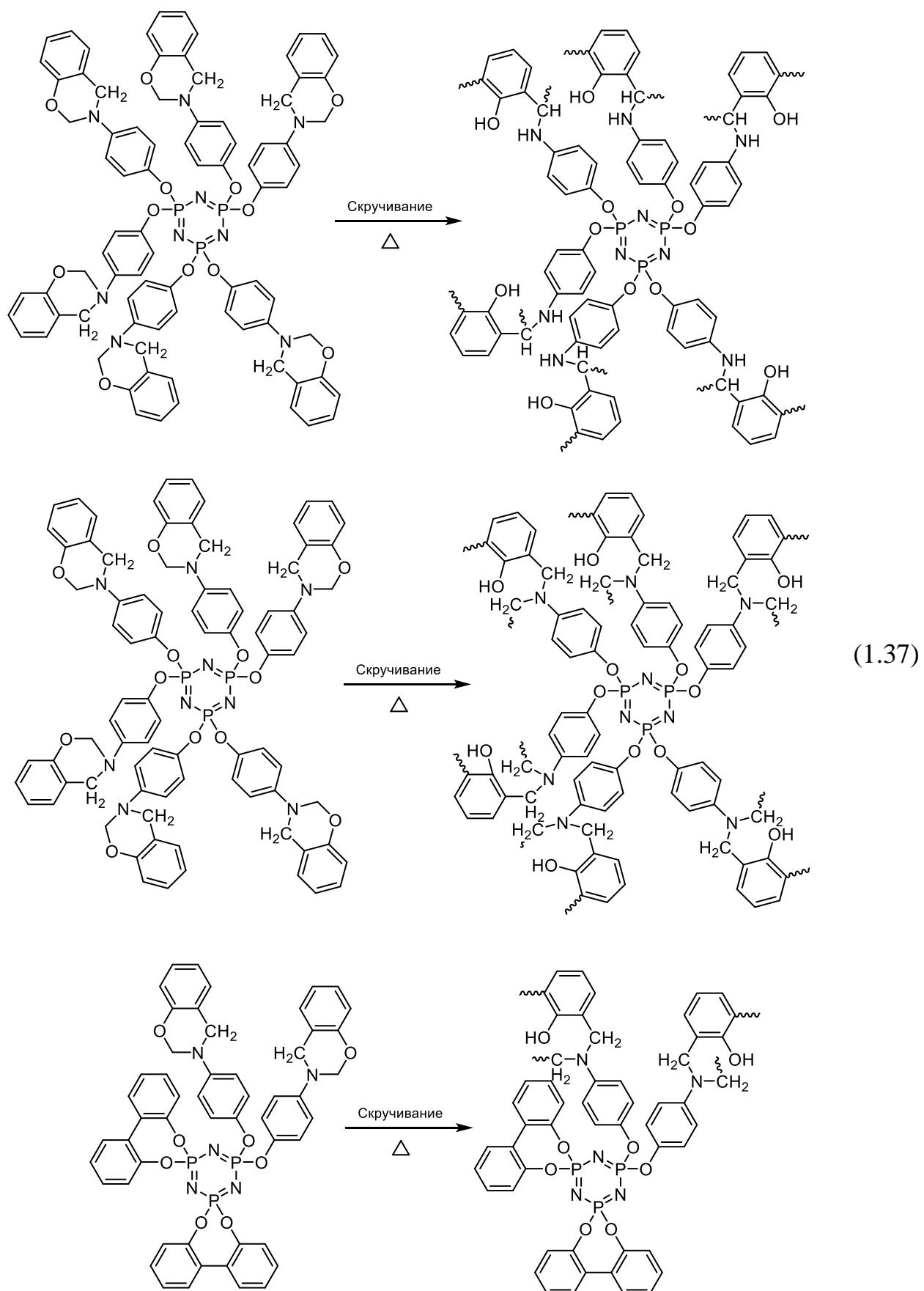


В 2011 году Лью и соавторы сообщили о синтезе гиперразветвленных органических неорганических гибридных бензоказинов на основе циклотрифосфазена, трехэтапная процедура (схема (1.36)) [41]. Шесть органических бензоказиновых остатков распространены по неорганическому кольцу циклотрифосфазена.

Из-за своей сшивающейся структуры с жесткого и термически стабильного неорганического циклотрифосфазена, полибензоказин на основе нового мономера показал отличную термическую стабильность и механические свойства [41].

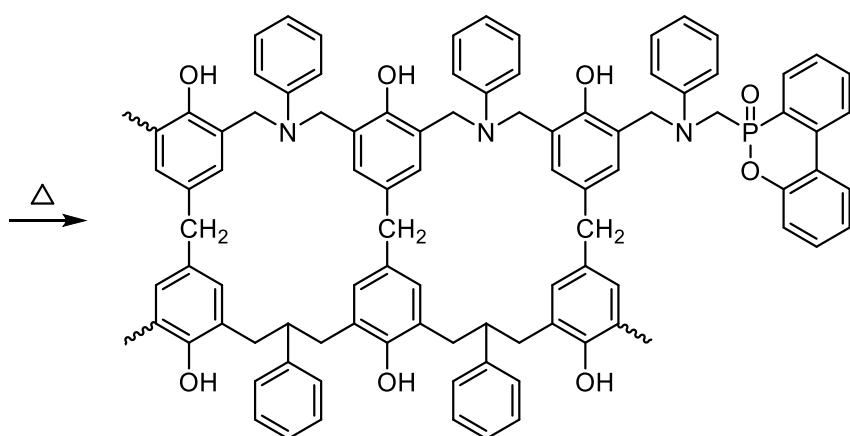
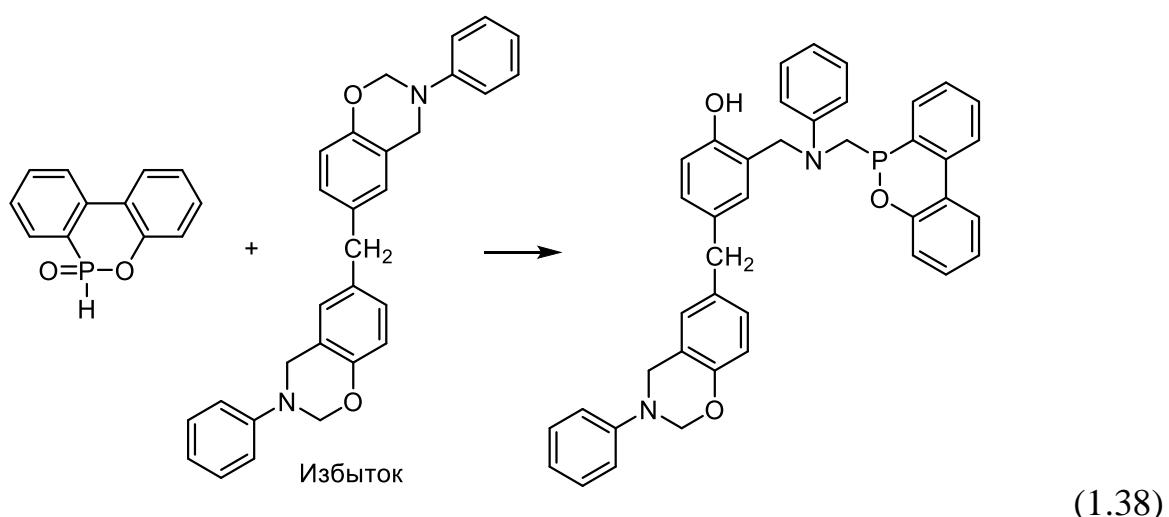
Соответствующая полимеризация с открытием кольца при нагревании привела к образованию высокосшитых полимеров с разным числом поперечных сшивок (схема (1.37)). Экспериментальные данные показывают, что зависимость полимеризационной активности от мономеров зависит от количества бензоказиновых остатков соответствующих мономеров. Эти мономеры с большим количеством бензоказиновых остатков привели к более высокой скорости полимеризации. Из-за жестких и стабильных неорганических циклотрифосфазеновых колец и бифенильных групп в структуре полученные полибензоказины показали высокую термостойкость и механические свойства [41].



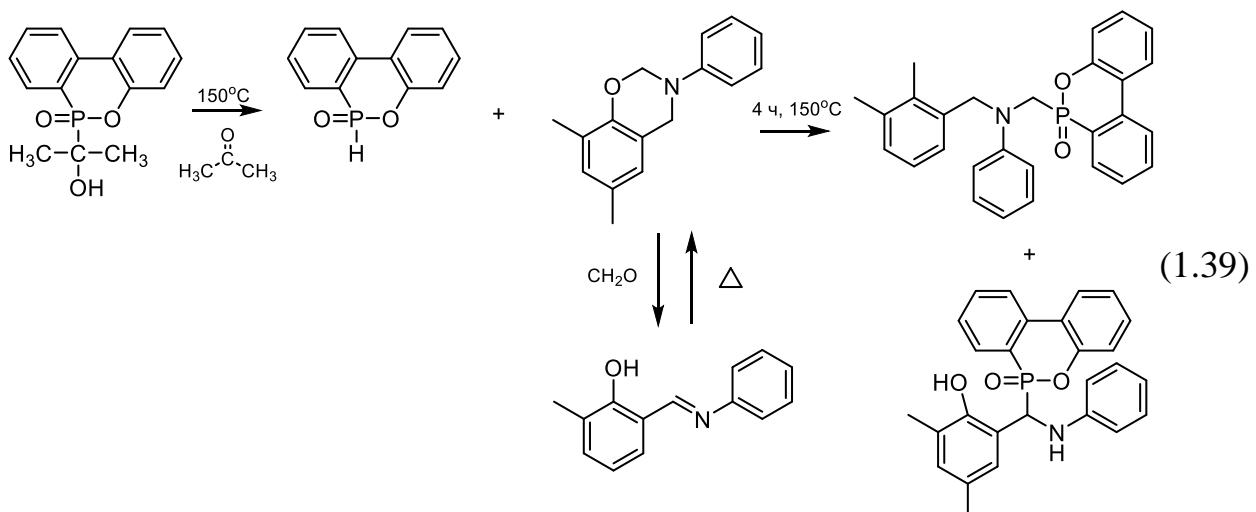


Синтез DOPO и электронно-дефицитного оксазина

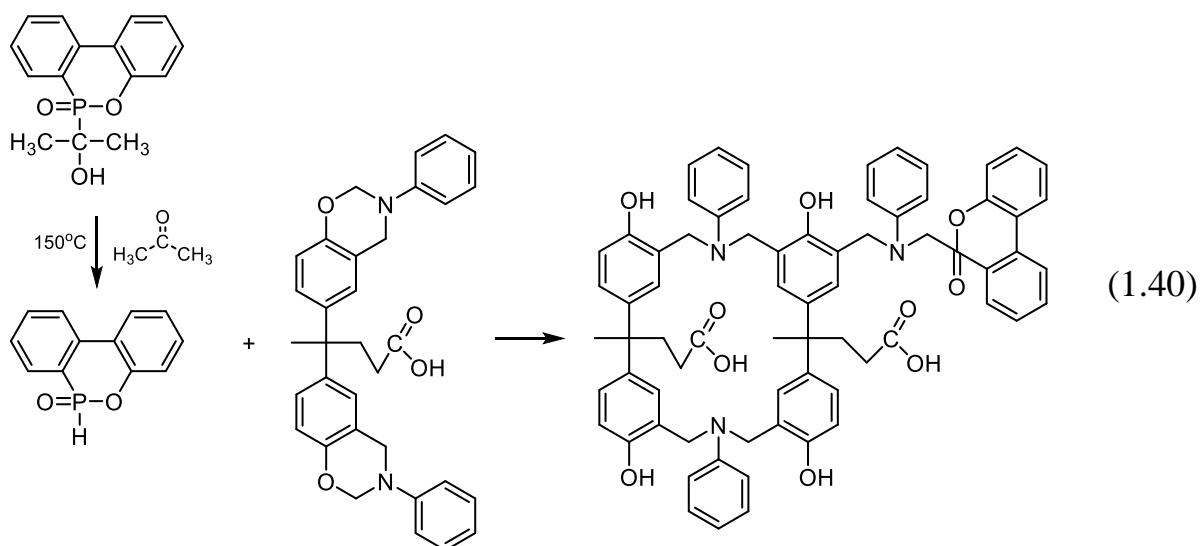
В 2006 году Лин и коллеги сообщили о подходе к получению частично фосфинированного бензоксазина [42]. Они провели реакцию DOPO с электронно-дефицитным бензоксазином для внедрения фосфора в структуру бензоксазина (схема (1.38)). После отверждения T_c полибензоксазинов при введении молекулы DOPO немного уменьшилась, главным образом из-за меньшей плотности поперечных связей синтезированных полибензоксазинов. Фактически, данная реакция может происходить при комнатной температуре.



Чтобы избежать реакции при комнатной температуре между DOPO и бензоксазином, необходимо было произвести защиту DOPO. В 2013 году [43] Ронда и соавторы сообщили о синтезе безгалогеновой огнестойкой полибензоксазиновой пены путем смешивания ранее синтезированного защищенного DOPO (схема (1.39)).

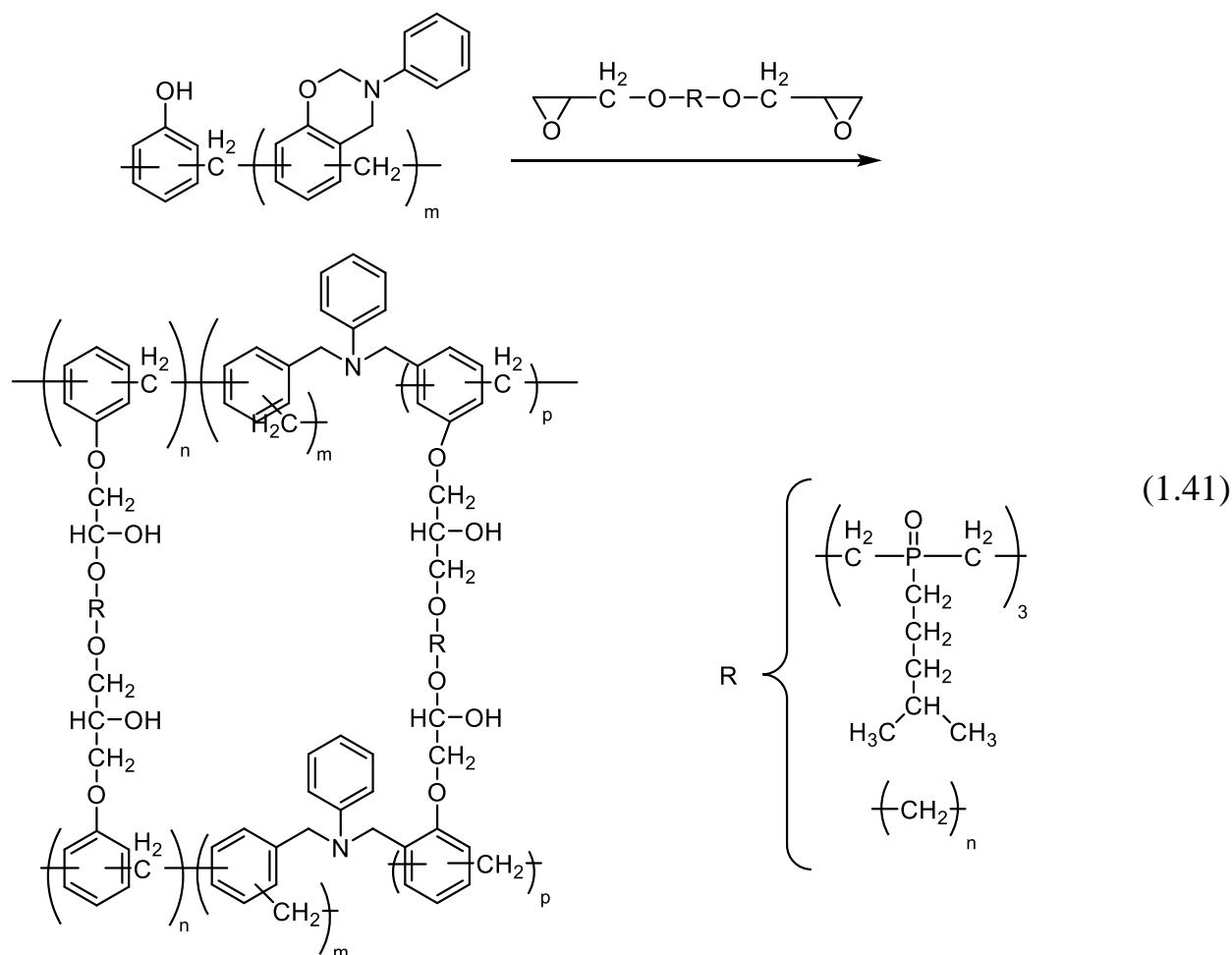


Основываясь на предыдущей реакции, Ронда и соавторы произвели реакцию взаимодействия DOPO-2Me с DPA-a (схема (1.40)). Они получили форполимер через нуклеофильное присоединение DOPO к оксазину. После частичной полимеризации при разных температурах и времени получили ряд жестких пен путем декарбоксилирования смол при более высоких температурах. В синтезе, где использовалось DOPO-2Me, были получены однородные пены с тесной клеточной структурой и сферической формой. Полимеры и пены, содержащие DOPO-2Me, показали более низкую T_c , чем аналоги.



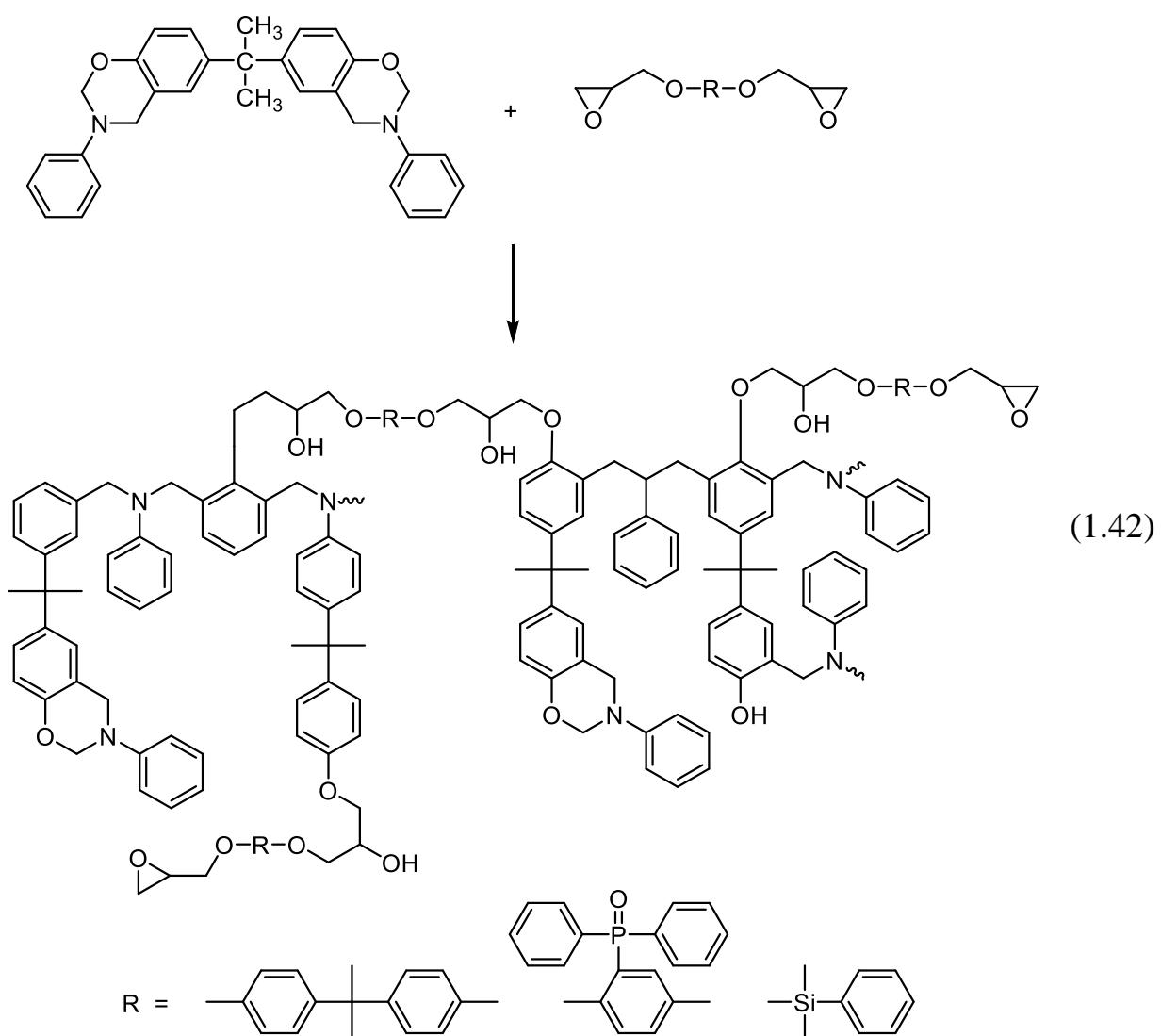
Связующие на основе смеси мономерных и эпоксидных смол

В 2004 году Кадиз и соавторы сообщили об отверждении изобутилбис(глицидилпропиловый эфир)fosфиноксида (ИHPO-Gly) и 1,6-гексаметилендиглицидилового эфира (HEDGE) и бензоказина на основе новолака (схема (1.41)). Они утверждали, что включение фосфорилированного диглицидилового эфира имеет два преимущества. Во-первых, он не содержит фосфор-углеродные связи, восприимчивые к окислению. Во-вторых, введение фосфиноксидной группы дает структуры с повышенными температурами стеклования и абсорбциями воды, а также улучшенной адгезией, благодаря полярной природе и сильным водородсвязывающим способностям этого фрагмента [25].



В 2009 году Кадиз и соавторы дополнительно изучили поведение сжигания фосфор- и кремнийсодержащих бензоказин-эпоксидных систем

(схема (1.42)). Экспериментальные данные показывают, что включение атомов фосфора в бензоксазин-эпоксидные системы привели к замедлению горения, тогда как включение атомов кремния не вызывало появление пламени. Пиковая скорость выделения тепла значительно снижается для фосфорсодержащего бензоксазина в результате сочетания конденсационной и газовой фаз. Включение фосфора или кремния в модифицированную бензоксазин-эпоксидную систему увеличивает токсичность дыма и выделения оксида углерода II [25].



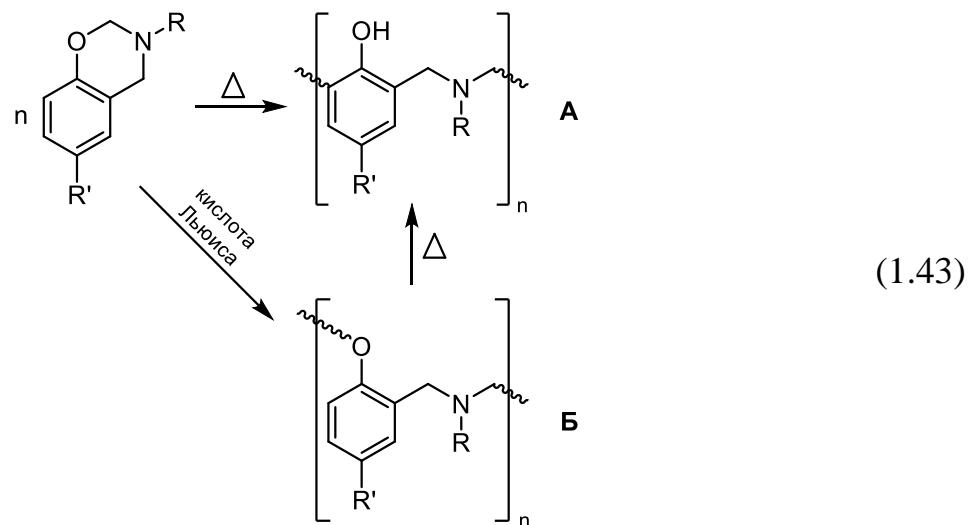
В данной главе сообщалось о четырех подходах к синтезу фосфосодержащих бензоксазинов, исходя из которых, исследователи могут

выбрать тот метод, который лучше всего подходит для получения желаемого продукта.

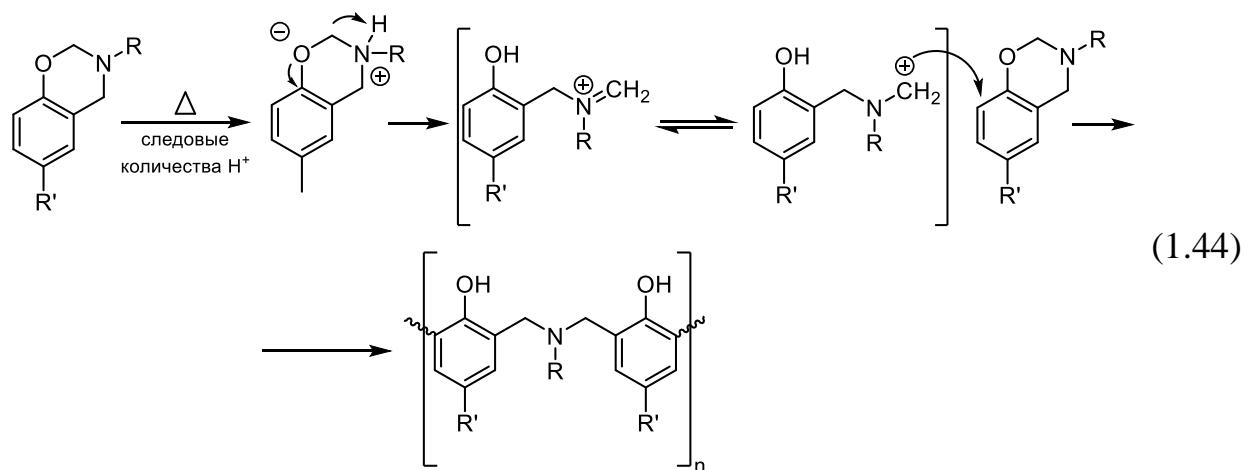
1.4 Полимеризация бензоксазиновых мономеров

Одной из ключевых характерных черт 1,3-бензоксазинов является их способность подвергаться термической полимеризации по катионному механизму с раскрытием оксазинового кольца при температуре от 160 до 220 °C. В зависимости от структуры мономера и его функциональности в ходе полимеризации могут образовываться как линейные, так и разветвлённые полимеры. Так, при использовании моноbenзоксазинов преимущественно формируются линейные или слаборазветвлённые полибензоксазины. Однако, образование внутримолекулярных водородных связей, а также конкуренция между раскрытием кольца и ростом полимерной цепи, затрудняют получение высокомолекулярных линейных структур без применения катализаторов [44,45].

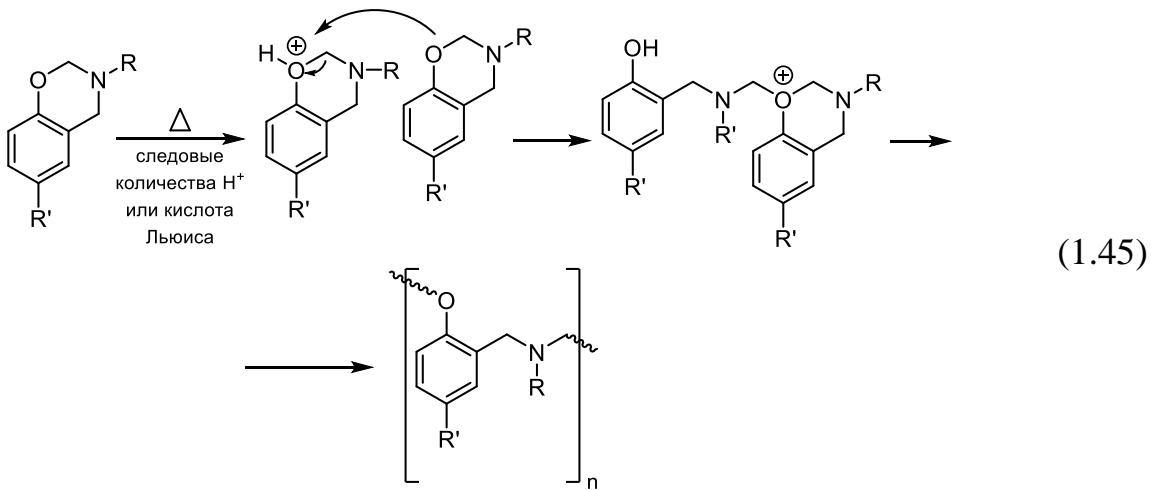
Структура полибензоксазинов определяется способом инициирования полимеризации и температурой отверждения, в результате чего формируется преимущественно две структурные конфигурации. Структуры с аминометиленовыми «мостиками» Манниха характерны для термической полимеризации без добавления катализаторов (тип А). Структуры со связями N, O-ацетального типа получают путем каталитической катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса (тип Б), но под действием температуры данная структура переходит в тип А (1.43) [46].



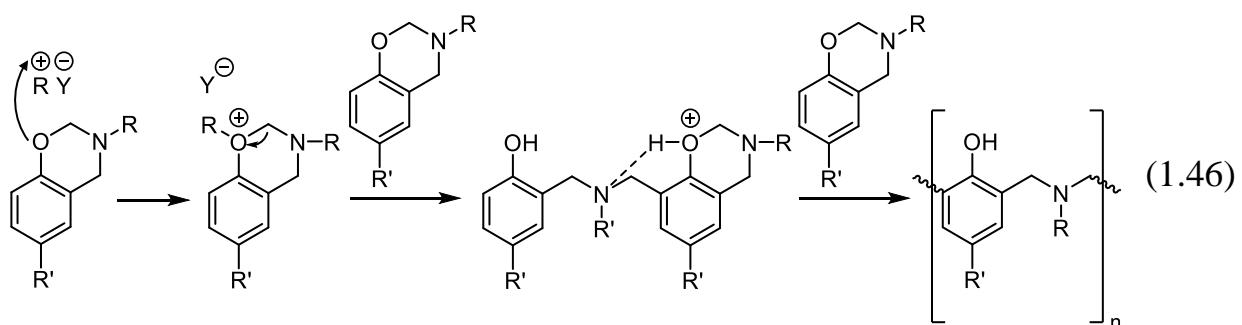
Механизм термической полимеризации идет с образованием иминиевого катиона в связи с раскрытием шестичленного оксазинового кольца. В свою очередь данный катион атакует *ортого*-положение другой молекулы мономера (1.44). Следовые количества катиона H^+ могут давать примеси или олигомерные соединения с фенольными гидроксильными группами [47].



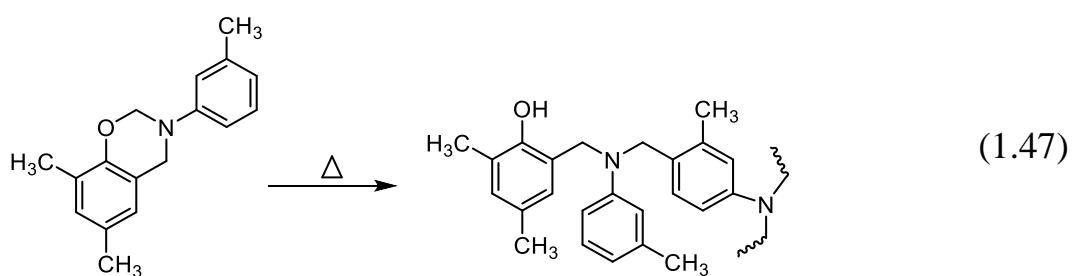
В то время как образование связей N, O-ацетального типа идет по другому механизму (1.45) [47].



Рост цепи по схеме (1.46) идет за счет катиона оксония и такой механизм полимеризации считается катионным. Полученный полибензоксазин имеет фенольные гидроксильные группы с симметричными «мостиками» Манниха.

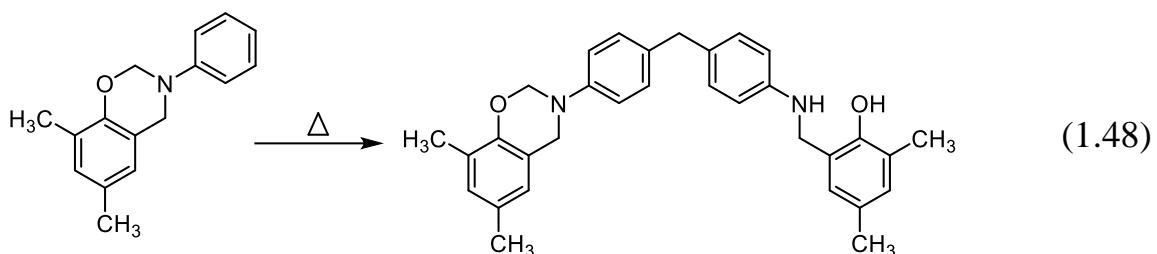


Полимеризацию 1,3-бензоксазинов с блокированными *ортто*- и *пара*-положениями в бензольном кольце фенольного компонента исследовали Ишида и Сандерс [48]. В результате исследований было выяснено, что раскрытие оксазинового цикла происходит через атаку в *пара*-положении амина (1.47).



Кроме того, если *пара*-положение амина тоже было занято, раскрытие оксазинового кольца проходило атаку в *ортого*-положение амина [49].

Андреу и коллеги [47] обнаружили, что N-фенилбензоксазин с брокированными *ортого*- и *пара*-положениями в фенольном компоненте может димеризоваться, с образованием метиленовых мостиков в *пара*-положениях аминов (1.48).



В результате исследований [50] был установлен смешанный механизм полимеризации, при котором происходит как образование метиленовых мостиков в *пара*-положении, так и атака катона иминия в *ортого*- и *пара*-положения амина.

Вероятнее всего механизм полимеризации бензоксазиновых соединений схож с механизмом полимеризации фенолформальдегидных смол, в связи с использованием формальдегида, который при раскрытии оксазинового кольца способен переходить в высокореакционноспособный катион.

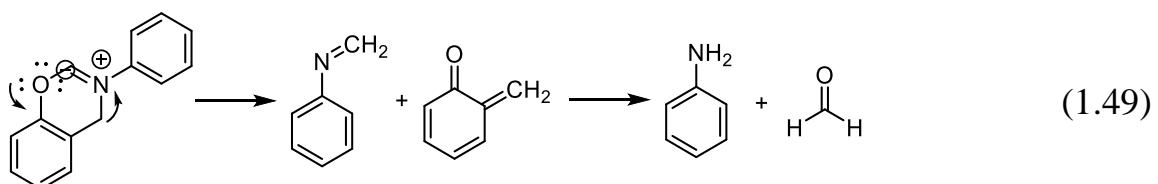
Необходимо отметить, что большая часть исследований механизма и закономерностей полимеризации бензоксазинов основаны на изучении свойств модельных монобензоксазинов, работ, посвящённых имеющим практическое значение дибензоксазинов существенно меньше.

1.4.1 Побочные процессы при полимеризации бензоксазинов

Перегруппировка цепи из N-O-ацетальной в фенольную структуру, рассмотренная выше и показанная на схеме (1.46), сопровождается

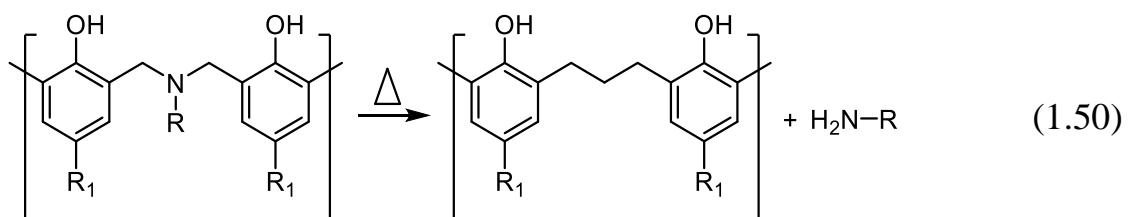
понижением молекулярной массы [46]. При введении кислот или оснований перегруппировка ускоряется [46].

Не менее важным побочным процессом является разложение иминий-иона с образованием имина и хинон-метида с дальнейшим гидролизом первого на анилин и формальдегид, в результате термической полимеризации (1.49). В случае наличия сорбционной воды, достаточной для протекания реакции, в исходном мономере или в воздухе, может проходить гидролиз. Данный процесс приводит к пористости полимера. Даже при отсутствии влаги, образующийся имин является нежелательной примесью, так как является летучим и, вероятнее всего, не вступает в дальнейшую реакцию.



Полученный хинон-метид же является высокоактивной частицей [51,52], которая может присоединяться к фенолам и различным участкам цепи фенольных олигомеров. Аналогично, если хинонметидный фрагмент образуется на конце растущей макромолекулы, то это будет способствовать образованию новых поперечных сшивок и появлению в структуре полимера метиленовых мостиков.

Если же деструкции (1.50) подвергается не инициирующая частица или активный центр растущей цепи, а промежуточный участок цепи, то побочным продуктом, предположительно, является свободный амин [53–56].



Указанные процессы могут приводить к значительной потере массы при отверждении [53]. Также, следует отметить, что полимеризация монобензоксазинов осложнена их испарением в процессе полимеризации [23]. При этом точная взаимосвязь между потерей массы и природой вызывающих ее процессов точно не установлена.

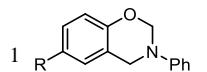
1.4.2 Влияние заместителя на полимеризацию бензоксазина

В ряде исследований [47,57–59] было проведено изучение влияния электроноакцепторных заместителей, расположенных в *пара*-положении фенольного и аминного фрагментов, на полимеризационную активность бензоксазиновых мономеров. В специально синтезированном ряду бензоксазиновых мономеров была рассчитана энергия активации раскрытия оксазинового кольца методами Озавы и Киссенджера, по результатам которой можно проследить зависимость между энергией активации, природой заместителя и температурой полимеризации (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Температуры и энергии активации полимеризации монобензоксазинов на основе анилина и *пара*-замещенных фенолов.

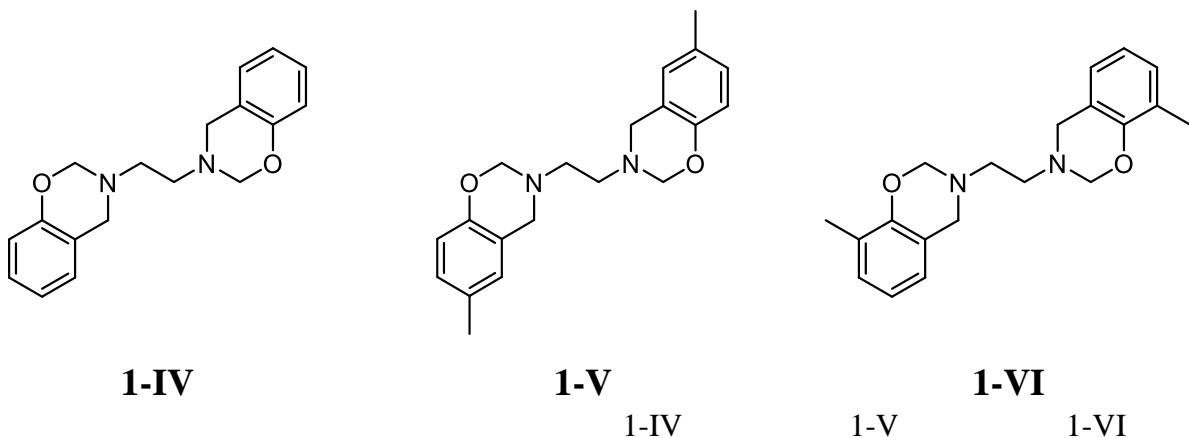
R¹	Константа заместителя (Гамильтона) (σ_p)	Температура полимеризации, °C	Энергия активации (метод Озавы), кДж/моль	Энергия активации (метод Киссенджера), кДж/моль
NO ₂	0,78	211	82,5	78,8
CN	0,66	227	89,2	85,6
CF ₃	0,54	252	89,7	85,7
C(O)H	0,42	232	100,2	97,1
OCF ₃	0,35	273	98,3	94,6
Cl	0,23	261	96,2	92,4
Br	0,23	244	96,8	93,4
F	0,06	275	99,8	96,1
-	0	269	97,4	93,5
SCH ₃	0	261	104,8	101,5
Ph	-0,01	266	103,1	99,6
CH ₃	-0,17	267	108,9	105,7

<i>m</i> рет-C ₄ H ₉	-0,2	274	99,2	95,3
OC ₂ H ₅	-0,24	265	112,5	109,5
OCH ₃	-0,27	264	119,2	116,5
O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	-0,32	272	100,6	96,9



Исходя из полученных данных, авторы сделали вывод о том, что в отличии от монобензоксазинов с электронодонорными заместителями, монобензоксазины с электроноакцепторными заместителями в фенольном фрагменте показывают более низкую энергию активации, что влечет за собой снижение температуры полимеризации, за счет резонансной стабилизации структуры в открытом оксазиновом цикле [58]. Но наличие электроноакцепторной группы в пара-положении аминного фрагмента приводит к росту начала полимеризации. Это связано с дестабилизирующим эффектом, оказываемым электроноакцепторным заместителем в аминном фрагменте на иминиевые ионы, которые осуществляют электрофильную атаку в ароматические кольца [47].

Негативное влияние на полимеризацию оказываются электронодонорные заместители, находящиеся как в аминном, так и в фенольном фрагменте. Так, в ряду бензоксазинов на основе этилендиамина и фенола 1-IV, п-крезола 1-V и о-крезола 1-VI наблюдается смещение температуры начала полимеризации в область более высоких температур, что указывает на снижение реакционной способности приведенных мономеров [45,57,60,61].



Бензоксазин

Температура полимеризации ($T_{ник}$), °C 182,5 192,8 233,7

Ишида с коллегами [48] изучали влияние электронодонорных метильных заместителей в аминном фрагменте на протекание процесса полимеризации, химическую структуру и свойства. Объектами исследования были выбраны дибензоксазины на основе бисфенола А и ряда аминов, а именно: анилин (BA-a), о-толуидин (BA-pt), м-толуидин (BA-ot), п-толуидин (BA-pt) и 3,5-ксилидин (BA-35x) (рисунок 1.3), а также монобензоксазины на основе тех же аминов и 2,4-диметилфенола, 4-третбутилфенола.

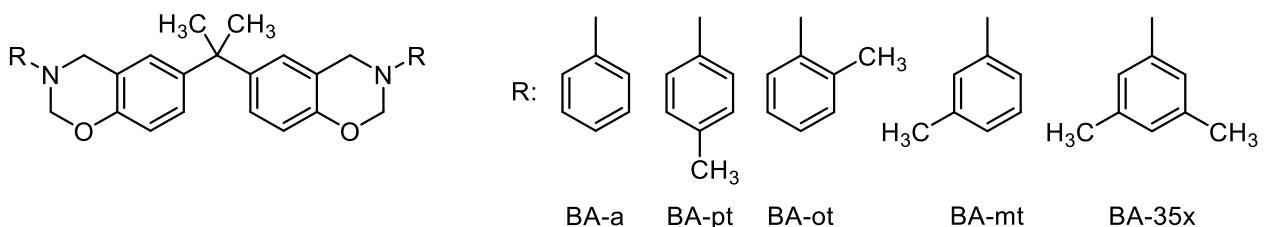


Рисунок 1.3 – Исследуемые структуры дибензоксазинов в работе [48].

Наличие одного или двух электронодорных метильных заместителей в *мета*-положении амина («*N*-активированные бензоксазины») способствует улучшению термических и механических свойств (таблица 1.2) полибензоксазинов, предположительно вследствие активации и большего вовлечения в реакцию отверждения *ортво*- и *пара*-положений аминного бензольного кольца, что выражается в более плотной сшивке, а также понижении температур начала процесса полимеризации [48,62,63]. При этом в процессе полимеризации помимо фенольных мостиков Манниха образуются ариламиновые мостики Манниха и метиленовые мостики [48,63].

Электродонорные заместители в *ортво*- и *пара*- положении аминного фрагмента приводят к прямо противоположному эффекту. Химическая структура цепи *ортво*-замещенных полибензоксазинов состоит в основном из фенольных мостиков Манниха с небольшим количеством ариламиновых колец и содержит значительное количество оборванных цепей [48,62].

Электронодонорные заместители в *пара*-положении аминного фрагмента снижают свойства полибензоксазинов, но в гораздо меньшей степени, чем заместители в *ортого*-положении [47,48,62]. Их химическая структура также, как и у незамещенных полибензоксазинов, состоит из фенольного основания Манниха с небольшим количеством ариламиновых колец [48].

Таблица 1.2 – Свойства полибензоксазинов на основе бисфенола А и метилзамещенных анилинов.

Свойства	BA-a	BA-ot	BA-mt	BA-pt	BA-35x
Температура полимеризации (мономера) $T_{ник}$, °C	251	247	231	259	217
Температура стеклования T_c , °C	168	114	209	158	238
Коксовый остаток (%) при 800 °C)	30	32	31	32	28
$T_{1\%}$, °C	276	220	300	264	318
$T_{5\%}$, °C	315	228	350	305	350
Модуль накопления 28°C (ГПа)	1.39	-	1.78	1.22	1.63
Модуль потерь 28°C (МПа)	15.7	-	35.8	20.8	25.9
Модуль на плато высокоэластичности (МПа)	4.4 (225°C)	-	11.9 (265°C)	-	13.6 (285°C)
Молекулярная масса между поперечными связями	1300	-	500	-	430
Молекулярная масса между сшивками	610	-	360	-	325
Плотность сшивки (моль/см ³)	$1.1 \cdot 10^{-3}$	-	$1.9 \cdot 10^{-3}$	-	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Плотность при 27,5°C (г/см ³)	1.33	-	1.32	1.29	1.26

Представленные в работах Ишиды [48,62,63] данные свидетельствуют об участие аминных фрагментов в отверждении «N-активированных» бензоксазинов, кроме того это согласуется с другими более поздними исследованиями [53,64]. Но аминный фрагмент является лишь возможным альтернативным сайтом электрофильной атаки при росте цепи и само по себе наличие таких сайтов не обязательно является причиной увеличения плотности сшивки, поскольку потенциальное максимальное число катионных активных центров в системе остается одинаковым вне зависимости от природы мономера. Кроме того, для объективного сопоставления свойств

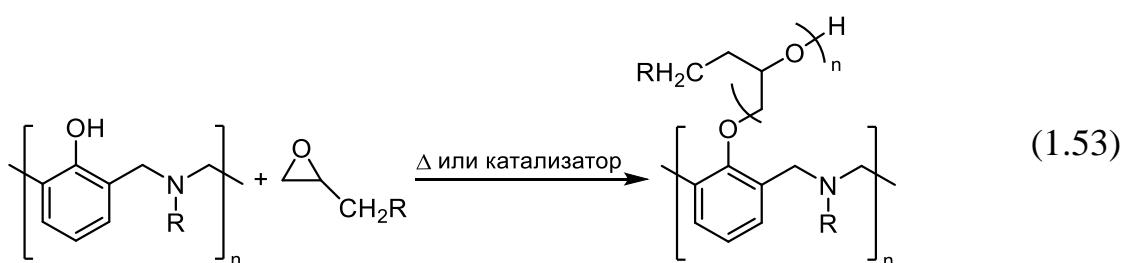
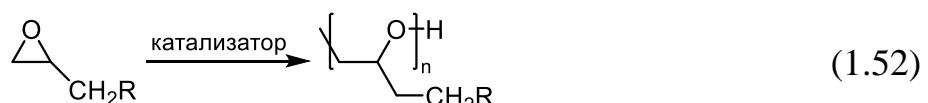
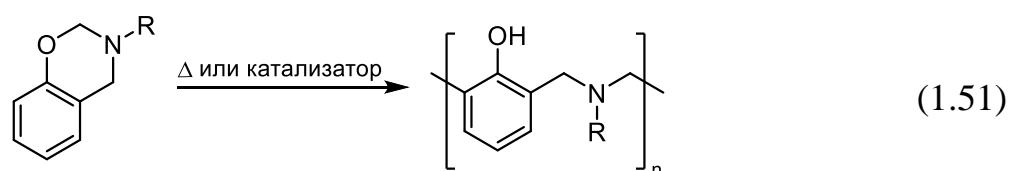
разных полимеров, необходимо сравнивать их при одинаковой конверсии, а в работах [53,64] расчет последней не представлен, более того, указано, что полимеры имели признаки неполного отверждения. Таким образом, причины различия свойств могут быть обусловлены и кинетическими причинами вследствие различной активности мономеров, а истинная взаимосвязь структура-свойство в указанной системе остается до конца не ясной. В то время как наличие в бензоксазиновом мономере реакционноспособных групп, например, метилольных или аллильных производных, механизм полимеризации ещё больше усложняется [49,55,65,66].

1.5 Отверждение смесей эпоксидов и бензоксазинов

При всех положительных свойствах бензоксазинов, в виду наличия сложно структурированной сетки, они обладают относительно низкой плотностью сетки по сравнению с другими термореактивными полимерами [67]. Модифицировать свойства бензоксазинов можно путем использования сополимеризации их с эпоксидными смолами. Это приводит к увеличению плотности поперечных связей и изменению структуры бензоксазина, а также к понижению модуля упругости, но увеличивается теплостойкость, предельная деформация и разрушающая прочность [68]. Исследование полимеризационного поведения бензоксазин-эпоксидной смеси позволяет предположить, что сополимеризация бензоксазина и эпоксидных смол происходит при высоких температурах после основной реакции полимеризации бензоксазинов [69]. Таким образом, для практического применения ценно использование катализаторов для ускорения скорости реакции сополимеризации при более низких температурах и сокращения времени сополимеризации. Примечательно, что катализаторы, эффективные для полимеризации бензоксазина, особенно кислотные катализаторы, обычно проявляют ослабленное каталитическое действие на смесь бензоксазинов

и эпоксидных смол, поскольку они могут быть дезактивированы вследствие координации с эпоксидными группами.

В процессе полимеризации смеси бензоказин-эпоксид в присутствии катализатора, могут протекать реакции трех видов: гомополимеризация бензоказина (1.51), гомополимеризация эпоксида (1.52) и сополимеризация бензоказин-эпоксидной смолы (1.53).



Путем выбора подходящего катализатора можно контролировать кинетику полимеризации компонентов в смеси бензоказин-эпоксид. Также в зависимости от состава смеси и вида катализатора структура полимера может быть изменена, что позволяет регулировать конечные свойства продукта [70]. Кроме того, три вышеуказанных типа реакции проявляют различную чувствительность к температурам, что позволяет менять последовательность при различных начальных температурах полимеризации, что также приводит к изменению структуры и конечным свойствам получаемого полимера [71].

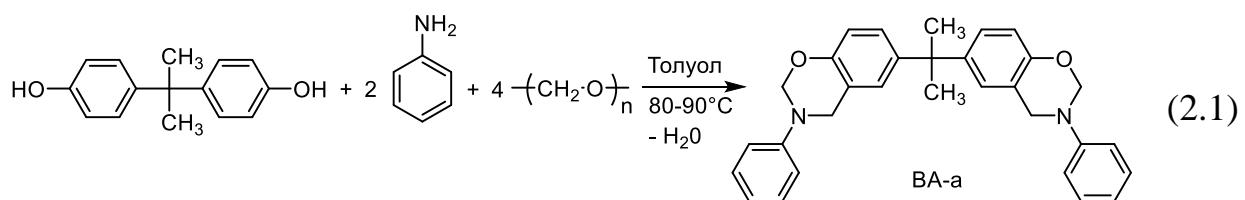
2 БЕНЗОКСАЗИНЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ И ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

2.1 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе бисфенола А

Известно, что при синтезе бензоксазинов, кроме формирования оксазинового кольца возможно образование олигомеров с «мостиками» Манниха и свободными фенольными группами [72]. Методы синтеза, которые предполагают стадию очистки от таких соединений промывкой щелочным раствором [73,74] в нашем случае использовать неприемлемо из-за возможного удаления фосфазенсодержащих олигомеров и неконтролируемого снижения их доли в синтезированных продуктах. Поэтому, необходимо было разработать метод синтеза, который обеспечивал бы высокий выход оксазиновых соединений без стадии очистки.

В качестве растворителя был выбран толуол, как один из наиболее подходящих для растворного синтеза бензоксазинов [75,76]. Использование параформальдегида представляется более удобным ввиду возможности его длительного хранения и более низкой реакционной способности по отношению к первичному амину за счет гетерогенности реакции, что понижает вероятность образования олигомеров с «мостиками» Манниха. В работе [75] исследовано влияние различных параметров на синтез бензоксазинов и установлено, что повышение температуры выше 100°C влечет за собой потерю формальдегида из термически деструктируемого параформальдегида, который не успевает вступить в реакцию, поэтому синтез бензоксазиновых олигомеров проводили при 80-90°C по схеме (2.1). С другой стороны, в процессе синтеза бензоксазинов в толуоле, выделяется вода, в которой также растворяется часть формальдегида и не вступает в реакцию. Поэтому использован 5 %-ный избыток параформальдегида по

отношению к необходимому по расчету, с учетом содержания основного вещества в параформальдегиде (91%).



При таком подходе, удается получать бензоксазиновые олигомеры с минимальным количеством фрагментов с гидроксильными группами и избежать нежелательной стадии промывки продуктов реакции раствором щелочи для удаления таких олигомеров, поскольку при наличии в продукте высокомолекулярных олигомеров при промывке щелочной водой образуется трудноотделимый устойчивый промежуточный слой.

На протонном спектре продуктов реакции (рисунок 2.1) сигналы с химическими сдвигами $\delta_{\text{H}} = 4,62$ м.д. ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$) и $5,37$ м.д. ($\text{O-CH}_2\text{-N}$) относятся к оксазиновому кольцу; значительных количеств образующихся по реакции Манниха фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-}$ с химическими сдвигами в области $\delta_{\text{H}} = 4,20 - 4,50$ м.д., не обнаружено.

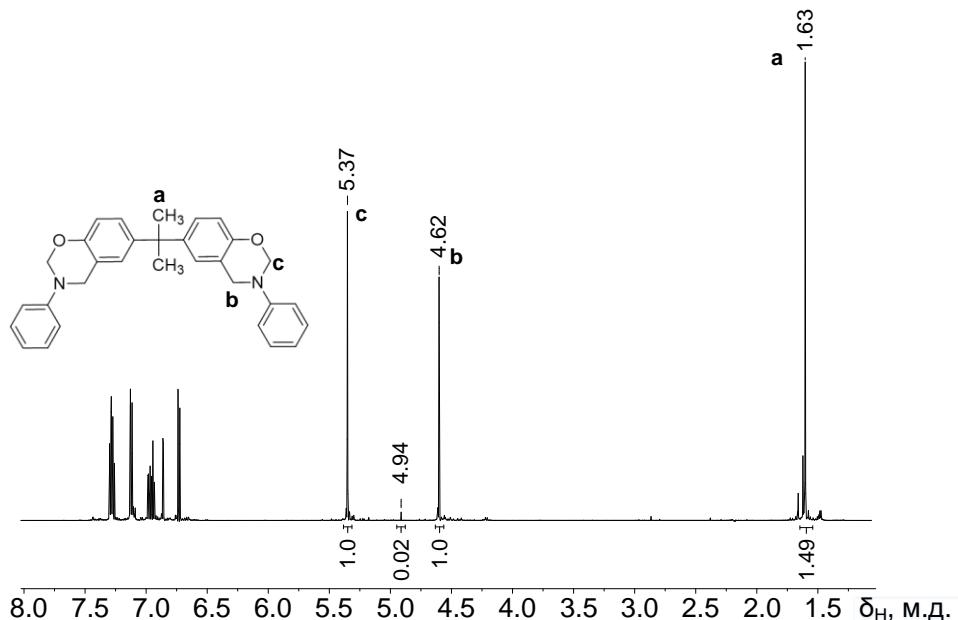
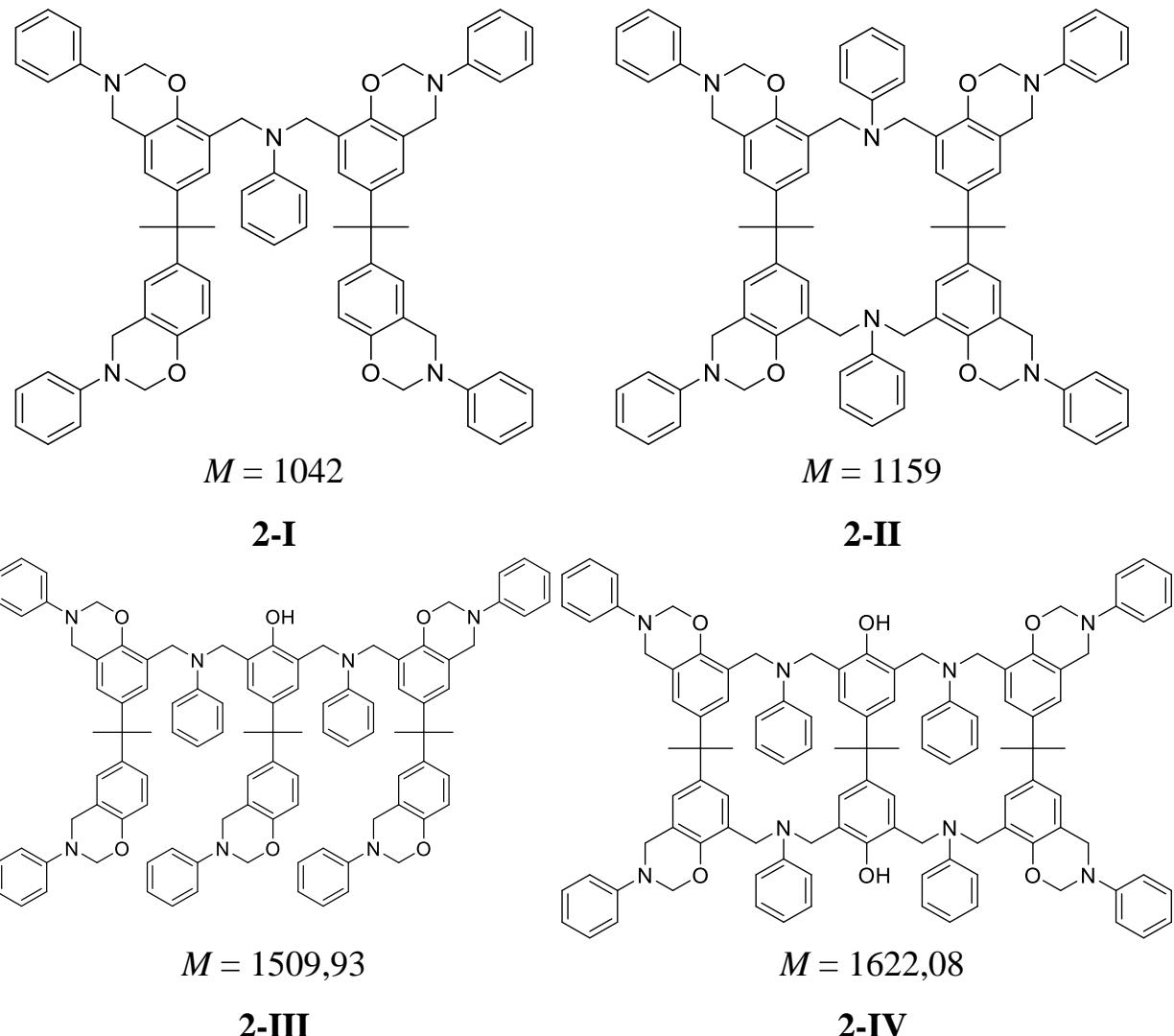


Рисунок 2.1 – ^1H ЯМР спектр бензоксазина ВА-а, синтезированного по схеме (2.1).

Полученные таким образом соединения, как известно [77], содержат некоторые количества димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV.



Для их обнаружения была использована хромато-масс-спектрометрия с ионизацией электrosпреем, ранее успешно примененная для анализа 1,3-бензоксазинов [75]. Масс-спектры фракций со временем выхода из хроматографической колонки 13,4, 15,4 и 17,6 минут представлены на рисунке 2.2. Значения m/z бензоксазинов находили по формулам $[M+H+H_2O-CH_2O]^+$ или $[M+H+2H_2O-CH_2O]^+$, где M – молекулярная масса фрагмента из приведенных ниже:

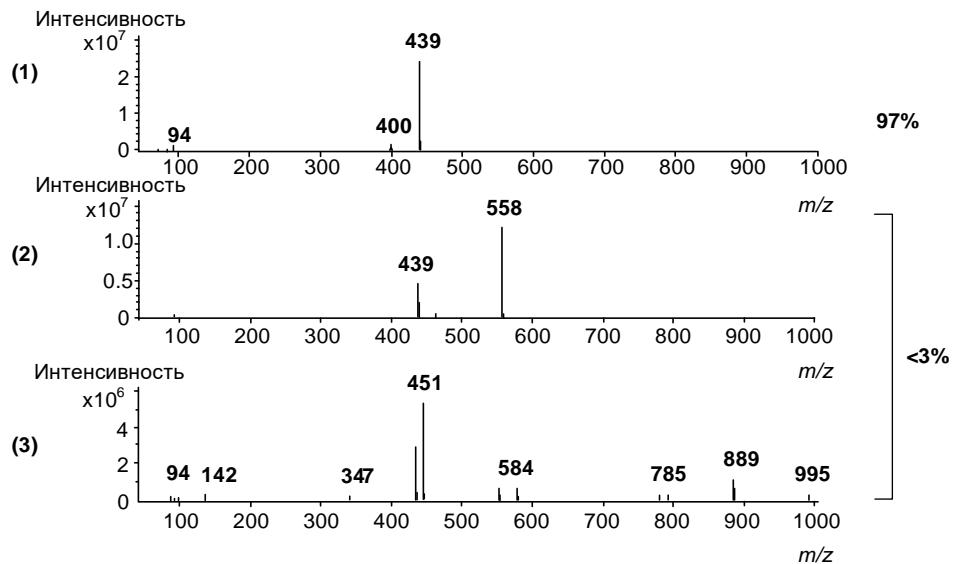


Рисунок 2.2 – ESI^+ масс-спектры фракций бензоксазина, синтезированного по схеме (2.1). Время выхода фракций 13,4 (1), 15,4 (2) и 17,6 мин (3).

Отнесение структуры ионов к значению их m/z приведено на рисунке 2.3. Молекулярные ионы с $m/z = 439$ (время удерживания = 13,4 мин) отвечают дибензоксазину по формуле $[\text{M}+\text{H}+2\text{H}_2\text{O}-2\text{CH}_2\text{O}]^+$ (462+1+36–60, рисунок 2.3б). При времени удерживания 15,4 минуты появляется пик с $m/z = 558$, который относится к молекулярному иону с двумя оксазиновыми кольцами и одним аминометиленовым мостиком $[\text{M}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ (569+1+18–30, рисунок 2.3в); этот же пик может относиться к осколку от димера бензоксазина, вследствие деструкции в условиях проведения анализа. Относительная интенсивность основного компонента – фракции 1 со временем удерживания 13,4 мин составляет 97%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта. Ниже приведены другие возможные структуры ионов и значения их m/z , образующихся при ионизации электроспреем бензоксазина ВА-а.

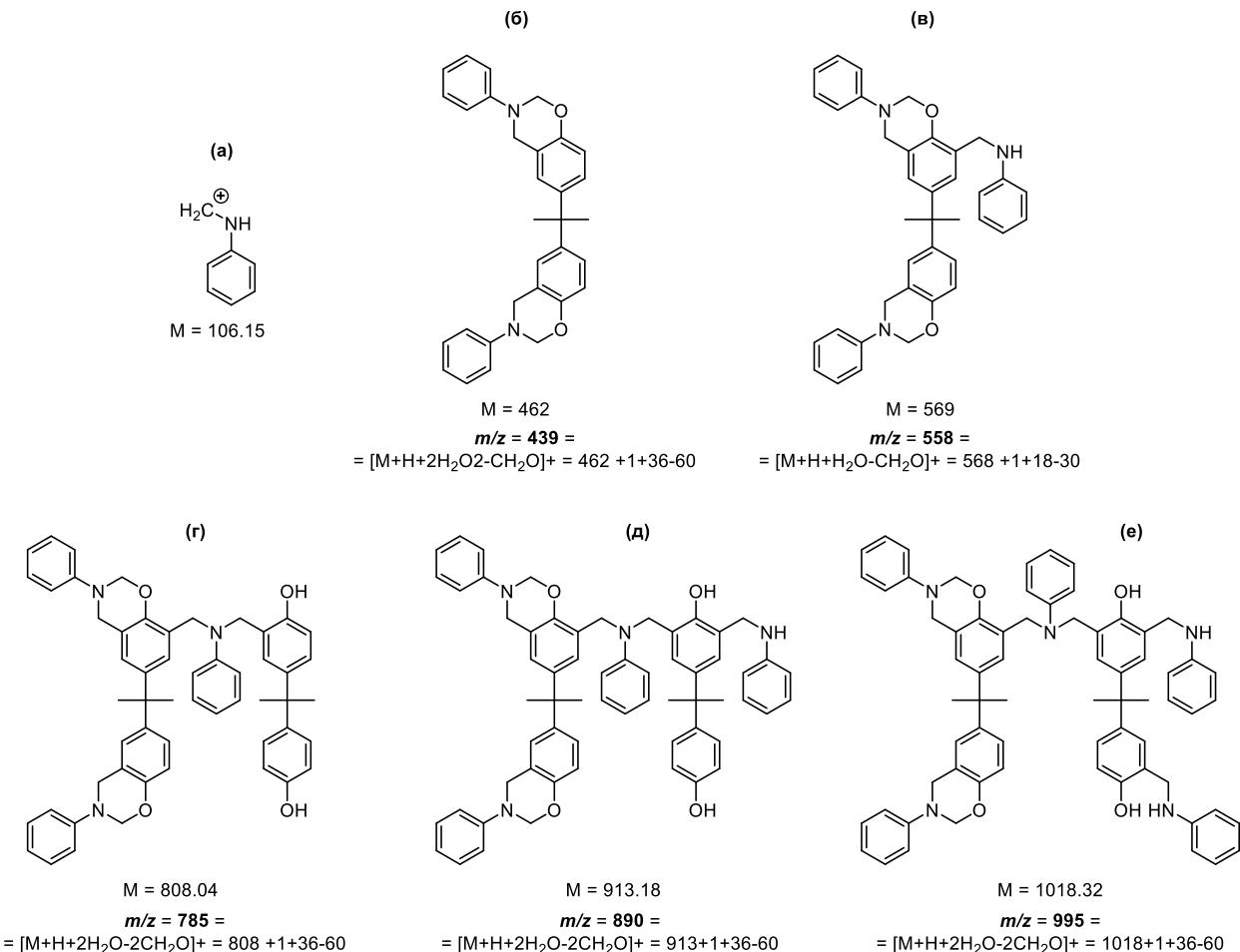
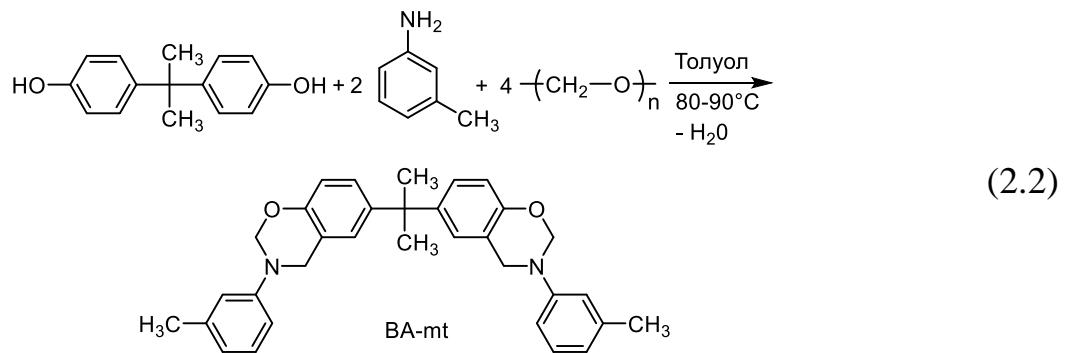


Рисунок 2.3 – Структуры ионов и их значения m/z , образующихся при масс-спектрометрии с ионизацией электроспрейем бензоксазинов ВА-а, полученных по схеме (2.1).

Молекулярные ионы с $m/z = 785$, 889 , 995 при времени удерживания $17,6$ мин. отличаются на 104 - 106 а.е.м., что близко к массе фениламинометиленового фрагмента, вероятно, образующегося при фрагментации тримерного или более высокомолекулярных олигомерных бензоксазинов.

Таким образом, при использовании избытка параформальдегида в одностадийном синтезе, удается получать бензоксазиновые мономеры с минимальным количеством олигомеров с фенольными гидроксильными группами, которые могут образовываться по реакции Манниха. Аналогично схеме (2.1) получали дибензоксазин на основе *m*-толуидина (ВА-*mt*) (2.2).



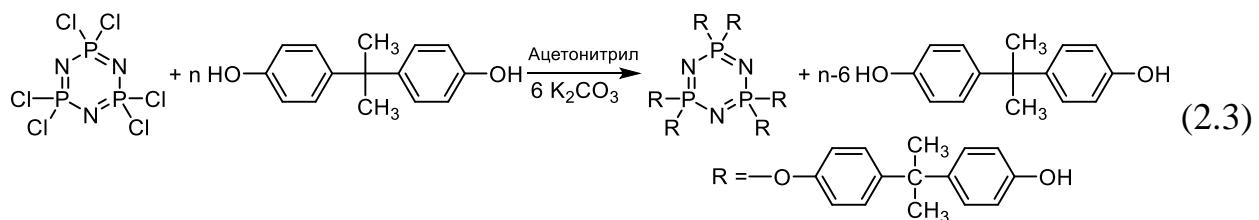
2.2 Синтез гидроксиарилоксифосфазеновых прекурсоров

В настоящее время получение гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ), зачастую достаточно трудоемкий и энергозатратный процесс, который сопровождается введением и, после реакции с ГХФ, снятием защиты фенольной группы в ди- и полифункциональных фенолах.

Интересным методом синтеза ГАрФ является взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена с избыточным количеством дифенола для предотвращения межмолекулярной сшивки молекул циклотрифосфазена.

С целью получения ГАрФ на основе ГХФ и ДФП был использован большой избыток ДФП, чтобы компенсировать полифункциональность хлорфосфазена был использован большой избыток ДФП.

При синтезе ГАрФ с избытком дифенилолпропана образуется смесь, состоящая из гидроксиарилоксифосфазена и непрореагировавшего ДФП (2.3).



Замещение атомов хлора в ГХФ на молекулу дифенилолпропана происходит последовательно, с образованием гекса-замещенного циклотрифосфазена.

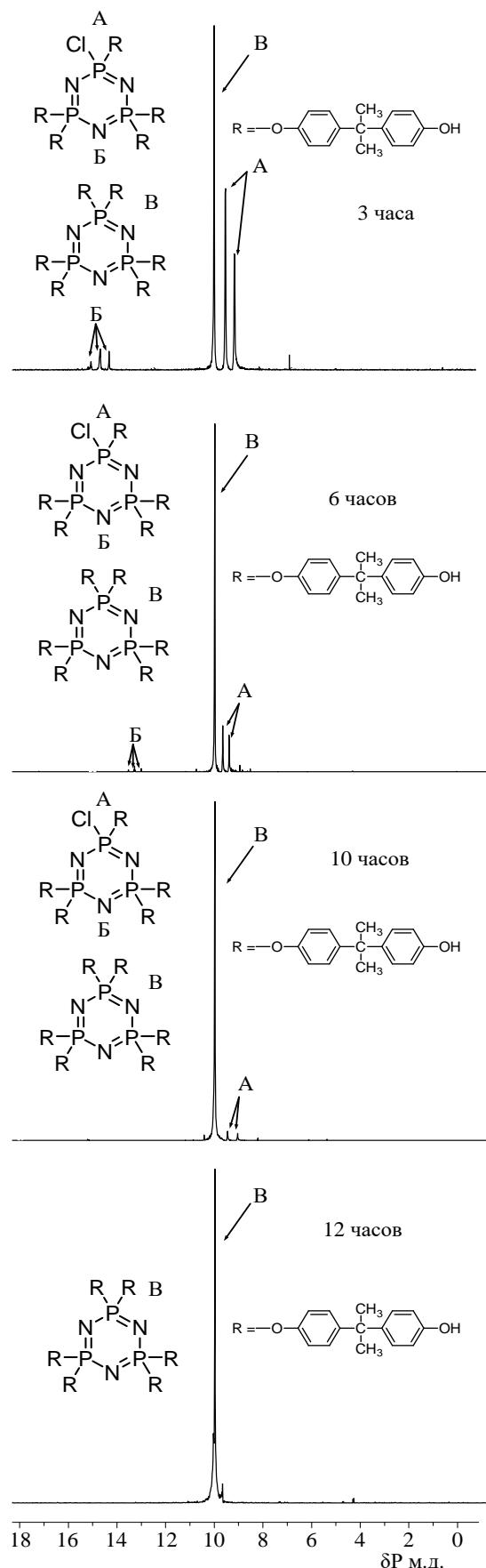


Рисунок 2.4 – ^{31}P ЯМР спектр продуктов синтеза гидроксиарилоксифосфазенов.

Из анализа ^{31}P ЯМР-спектров следует, что через 3 часа после начала синтеза образуется смесь, состоящая из пента- и гексазамещенных производных ГХФ, но полное замещение атомов хлора на молекулы дифенилолпропана происходит только через 12 часов.

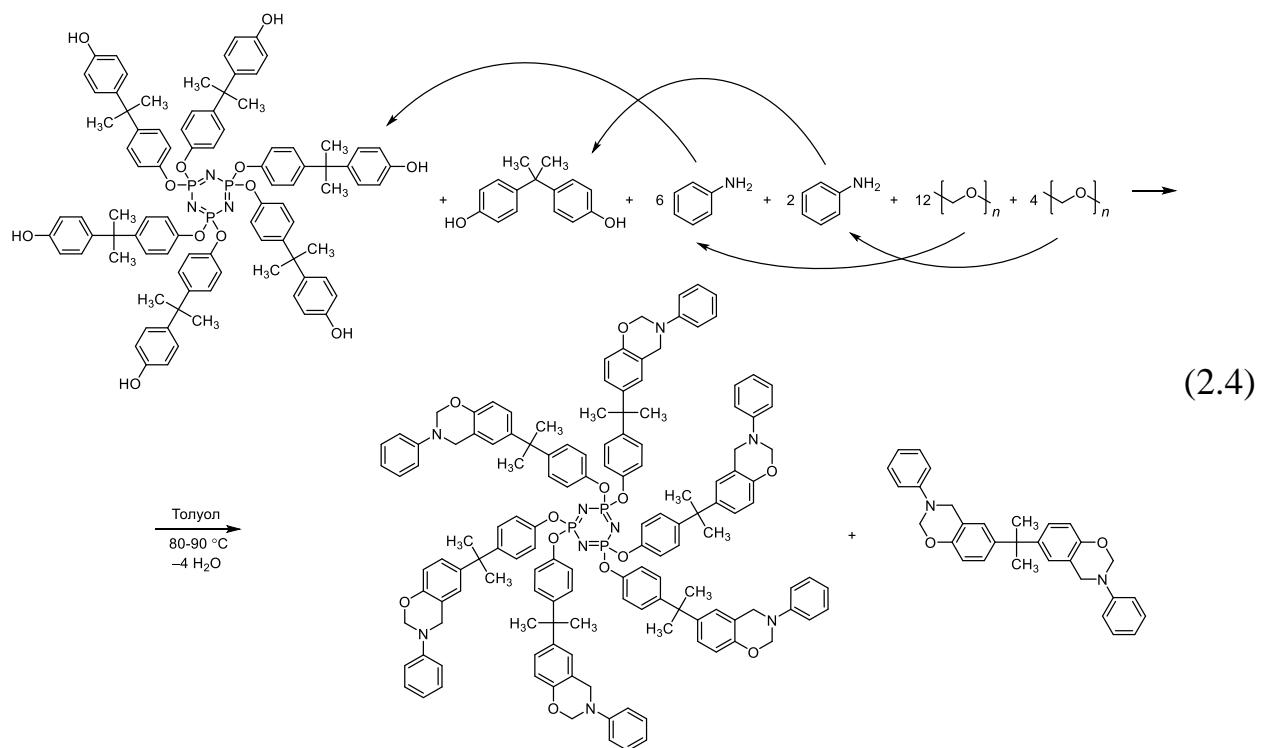
Стоит отметить, что подобное замещение атомов хлора в циклотрифосфазене на молекулы дифенилолпропана, действием избытка последнего, было выполнено в рамках исследований на соискание ученой степени кандидата химических наук [78]. В работе [78] за исходные вещества были взяты ГХФ и ДФП, в качестве акцептора хлороводорода использовался карбонат калия. Реакцию проводили как в расплаве при температуре 200°C, так и в растворе хлорбензола при температуре кипения. Как известно, в присутствии кислот, оснований и некоторых солей при температурах выше 200°C ДФП разлагается на фенол и *n*-изопропенилфенол [78], то есть в случае перегрева реакционной смеси в её составе оказывались побочные продукты. В ходе изучения результатов данной реакции, было выяснено, что даже спустя 20 часов от начала реакции не было достигнуто полное замещение атомов хлора в ГХФ.

В данной работе были устраниены все негативные факторы с которыми столкнулся автор работы [78]. В ходе данного исследования был разработана более технологичная методика синтеза ГАрФ, ключевыми преимуществами которой является использование растворителя с более низкой температурой кипения; отсутствие побочных реакций, ввиду использования растворителя с высокой константой диэлектрической проницаемости, достижение полного замещения атомов хлора в ГХФ происходит через 12 часов от начала реакции.

Проведя синтезы с разным соотношением исходных веществ и изучив спектры продуктов, можно сделать вывод о том, что для всех выбранных соотношений через 12 часов происходит полное замещение атомов хлора в ГХФ на молекулу дифенилолпропана.

2.3 Синтез бензоксазинов на основе смесей гидроксиарилоксифосфазенов и дифенолпропана

Для получения фосфазенсодержащих бензоксазинов, в качестве исходных реагентов использовали смеси олигомерных гидроксиарилоксифосфазенов с бисфенолом А, с различным содержанием фосфазенового компонента, полученные ранее при соотношениях ГХФ:Бисфенол А = 1:24 (BP-1), 1:16 (BP-2) и 1:12 (BP-3). Реакции подобны таким при синтезе бензоксазина (ВА-а) на основе только бисфенола А (схема (2.4), возможные побочные олигомерные продукты не показаны.



На ^{31}P ЯМР спектрах фосфазенсодержащих олигомерных бензоксазинов во всех случаях наблюдается синглетный сигнал $\delta_{\text{P}} = 9,83$ м.д., на основании чего можно сделать вывод о том, что фосфазеновое кольцо не подвергается каким-либо побочным превращениям в условиях данной реакции, и фосфазен остается гексазамещенным (рисунок 2.5) [79].

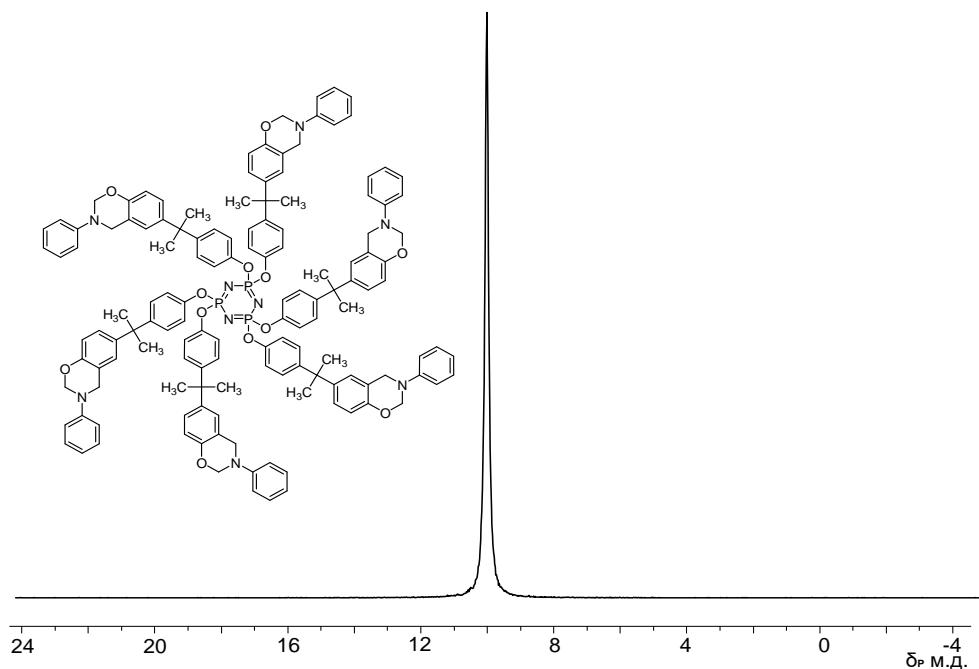


Рисунок 2.5 – ^{31}P ЯМР спектр фосфазенсодержащего бензоксазина.

Результаты ^1H и ^{13}C ЯМР (рисунок 2.6) спектроскопии приведены в таблице 2.1, из которой видно, что наряду с сигналами протонов оксазинового кольца $\delta_{\text{H}} = 4,62$ ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}$) и $\delta_{\text{H}} = 5,37$ м.д. ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$), и сигналами атомов углерода при $\delta_{\text{C}} = 50,70$ и $79,13$ м.д., соответственно, присутствуют мало интенсивные сигналы протона $\delta_{\text{H}} = 4,47$ м.д. и углерода $\delta_{\text{C}} = 41,81$ м.д., которые указывают на образование незначительного количества олигомеров с аминометиленовым «мостиком» Манниха [79].

Таблица 2.1 – Результаты ^1H ЯМР спектроскопии фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров.

Образец	Содержание фосфазенового фрагмента, %	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}_2-\text{N}-$	$-\text{CH}_2-\text{N}-$ (олигомер)	$-\text{CH}_3$
		5,37	4,62	4,48	1,63
		Относительная ^1H интенсивность сигнала			
BA-a	0	1,00	1,00	0,02	1,49
BP-1	27	1,00	1,01	0,13	2,05
BP-2	40	1,01	0,99	0,17	2,39
BP-3	52	1,00	1,01	0,29	3,19

На ^{13}C ЯМР спектрах (рисунок 2.6) не обнаруживаются различия в сигналах атомов углерода аминометиленового «мостика» Манниха, однако, различия возникают в химических сдвигах атомов углерода в бензольном кольце бисфенола А (рисунок 2.6). В случае, когда образуется оксазиновое кольцо, атом углерода в мета-положении имеет химический сдвиг $\delta_{\text{C}} = 126,4$ м.д. (д), а при олигомеризации он смещается на $\delta_{\text{C}} = 127,7$ м.д.

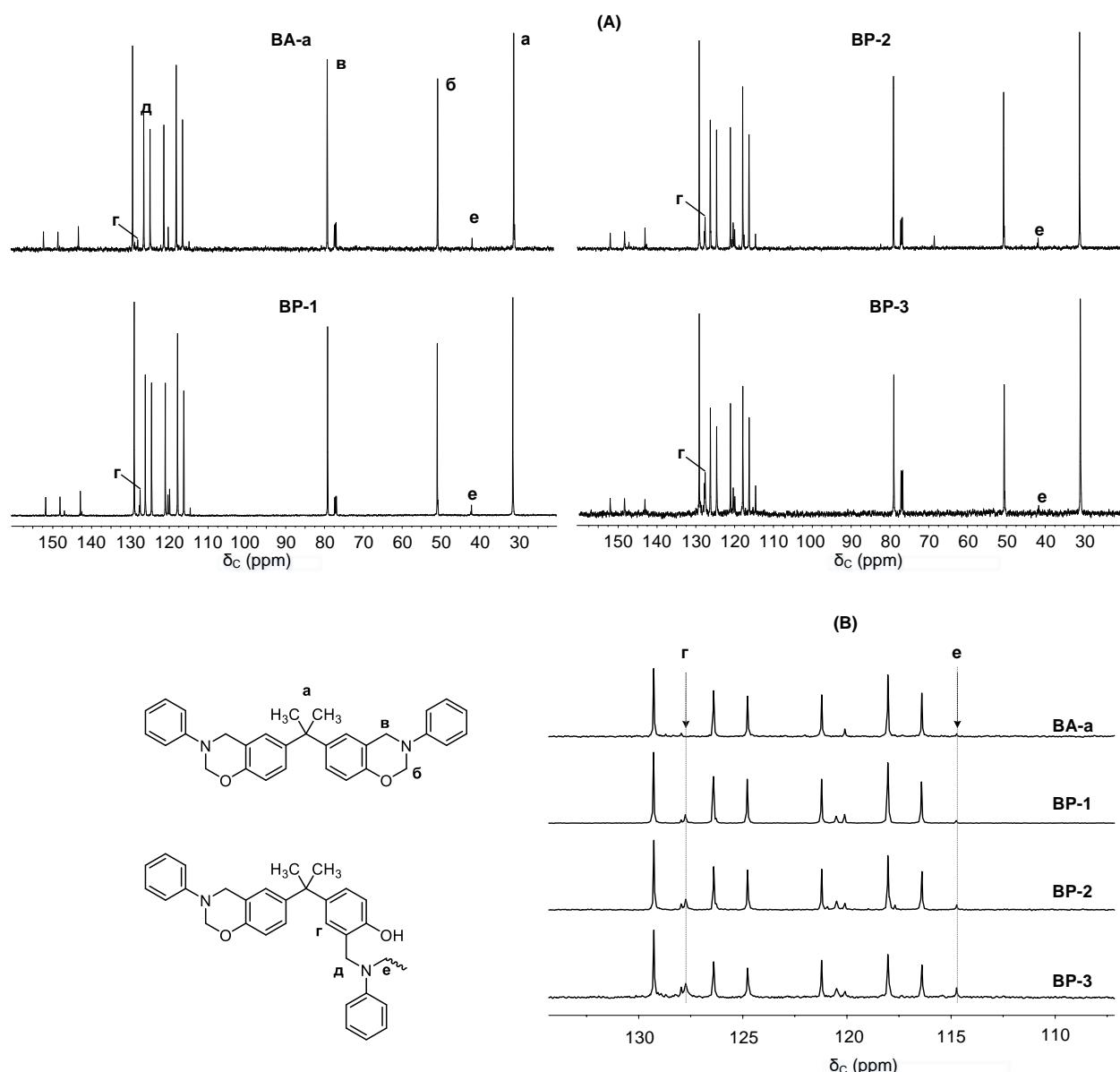


Рисунок 2.6 – ^{13}C ЯМР спектры бензоказиновых олигомеров (А) и их увеличенные фрагменты (Б).

Поскольку MALDI-TOF масс-спектрометрия не подходит для идентификации соединений с оксазиновыми кольцами, ввиду интенсивной

деструкции в условиях десорбции-ионизации, для изучения высокомолекулярной фосфазен-бензоксазиновой фракции в синтезированных продуктах, использовали хромато-масс-спектрометрию с ионизацией электроспреем, где 1,3-бензоксазины тоже подвергаются фрагментации, которая подчиняется некоторым закономерностям, но в гораздо меньшей степени.

На ESI⁺ масс-спектрах фосфазенсодержащего бензоксазина ВР-1, появляются молекулярные ионы с $m/z > 1000$ (1116, 1140, 1202, 1289, 1535), которые ввиду многообразия возможных олигомерных структур, образующихся фосфазенсодержащих бензоксазинов и фрагментации молекул с большим числом оксазиновых колец расшифровать трудно, но если сравнить с ESI⁺ масс-спектрами бензоксазиновых олигомеров без фосфазенового компонента, то можно предположить, что молекулярные ионы с $m/z > 1000$ принадлежат фосфазенсодержащим бензоксазиновым олигомерам.

По данным гельпроникающей хроматографии (рисунок 2.7, таблица 2.2), мономер ВА-а имеет $M_n = 480$, $M_w = 610$. Несколько завышенные значения по данным ГПХ в сравнении с результатами масс-спектрометрии обусловлены, по всей видимости, ограниченной применимостью стандартной калибровки по полистиролу. Тем не менее, полученные значения молекулярных масс ВА-а удовлетворительно согласуются с фактическими 462, что позволяет с достаточной точностью судить о молекулярно-массовых характеристиках фосфазенсодержащих бензоксазинов. В образцах ВР-1 и ВР-2 значения молекулярных масс и коэффициента полидисперсности достаточно хорошо согласуются с рассчитанными при допущении, что фосфазеновый компонент содержит преимущественно гексафункциональный бензоксазин-фосфазен. Молекулярно-массовое распределение высокомолекулярных фракций в обоих образцах практически одинаково, отличается лишь их количество. Средняя молекулярная масса образца ВР-3, равно как и коэффициент полидисперсности, существенно выше, чем в ВР-1

и BP-2, что указывает на повышенное содержание в первых циклических олигомеров, содержащих 2 и более фосфазеновых цикла.

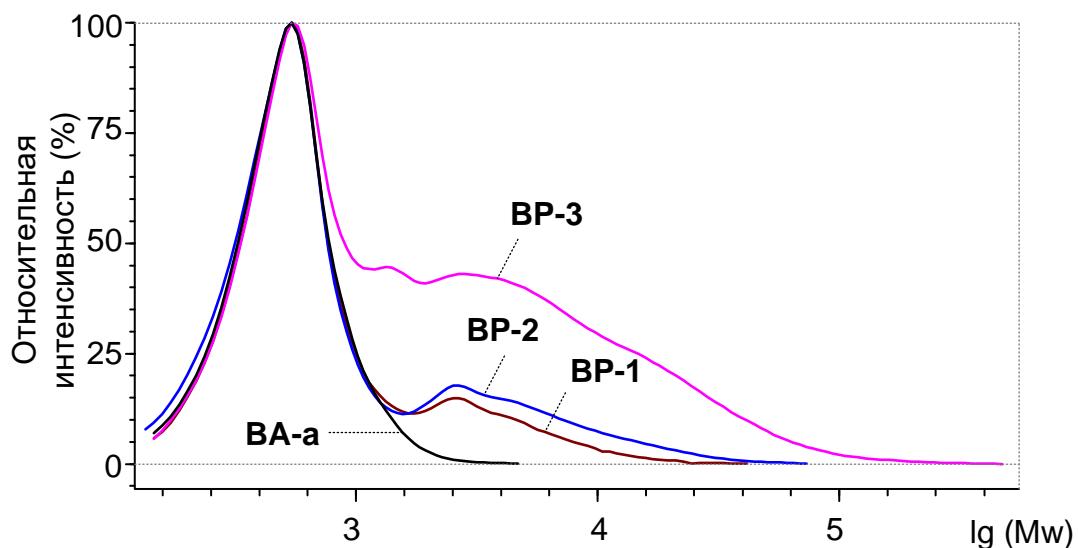


Рисунок 2.7 – Молекулярно-массовое распределение и состав фосфазенсодержащих бензоксазинов по данным ГПХ.

Содержание в полученных смесях фосфазенового компонента (таблица 2.2), определенное по данным гельпроникающей хроматографии и по данным элементного анализа на фосфор, удовлетворительно согласуются между собой и с вычисленными значениями.

Таблица 2.2 – Молекулярно-массовые характеристики и состав олигомерных бензоксазинов.

Образец	M_n	M_w	M_w/M_n	Содержание, %	
				Фосфор ¹	Фосфазенсодержащая фракция ²
BA-a	480	610	1,27	-	-
BP-1	570	1240	2,20	0,88/1,09	20,9/25,8/19,9
BP-2	570	1830	3,23	1,36/1,61	32,3/38,1/24,7
BP-3	10	5800	6,38	1,87/2,47	44,3/58,4/49,8

¹ Вычислено / найдено.

Вычислено / найдено по элементному анализу / по данным ГПХ.

2.4 Полимеризация фосфазенсодержащих бензоксазинов, тепло-, термо- и огнестойкость полибензоксазинов

Процесс отверждения серии полученных фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров и мономера ВА-а был изучен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Кривые ДСК показаны на рисунке 2.8, а результаты их анализа в таблице 2.3. Температуру стеклования ПБз определяли на образцах массой ~ 10 мг, предварительно отверженных по температурному режиму: 1 ч при 150°C , 2 ч при 180°C и 2 ч при 200°C , а также при повторном сканирования отверженного непосредственно в приборе образца, охлажденного до нормальной температуры.

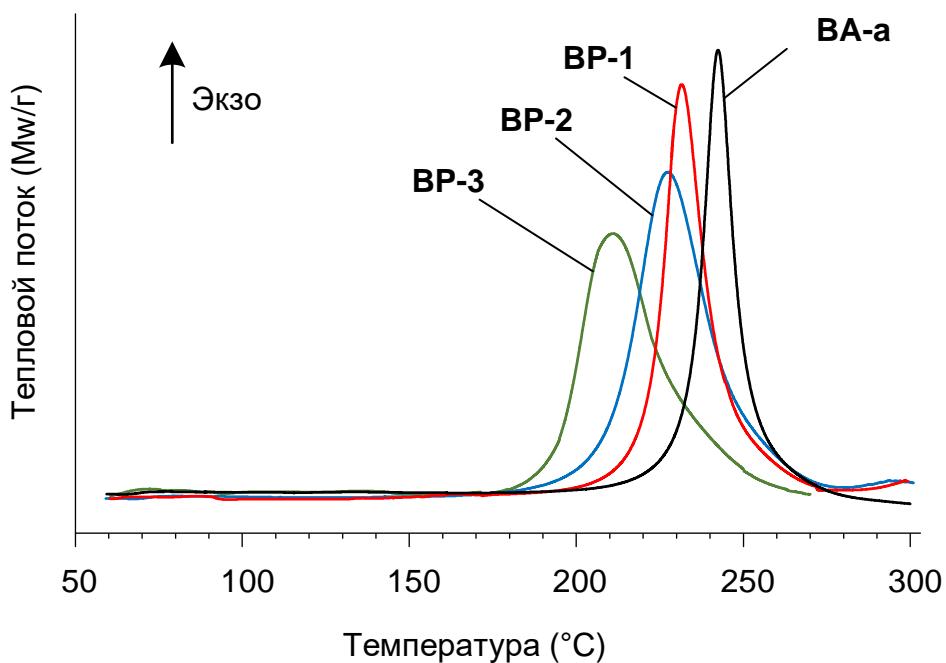


Рисунок 2.8 – Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения бензоксазина ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазинов. Нагревание со скоростью 10 град/мин.

Из таблицы 2.3 видно, что с увеличением содержания фосфазенового компонента в олигомерных бензоксазинах температура начала отверждения, пищевая температура и тепловой эффект реакции снижаются с увеличением доли фосфазенового компонента, в сравнении с бензоксазиновым олигомером не содержащим фосфазена, что связано, по всей видимости, с

уменьшением массовой доли оксазиновых колец в продукте. Как и в случае с фосфазенсодержащими эпоксидными смолами [80], наблюдается понижение температуры отверждения, что быть обусловлено как катализитическим эффектом фосфазеновых фрагментов, так и ускорением полимеризации бензоксазина.

Таблица 2.3 – Результаты ДСК бензоксазинов в процессе отверждения.

Образец	Экзотермические характеристики				Относительное содержание бензоксазиновых циклов ¹	
	Температура, °C			Тепло полимеризации, Дж/г		
	Начало отверждения	Пиковая температура отверждения	Конец отверждения	Вычисленное	Найденное	
BA-а	233	242	252	346	100,0	100,0
BP-1	223	234	247	297	87,5	86,0
BP-2	209	227	250	283	82,0	82,0
BP-3	181	215	248	247	75,0	71,0

¹ Относительно максимально-возможному, соответствующему чистому мономеру BA-а.

Температура стеклования полученных полибензоксазинов изменяется незначительно, причем нами наблюдалась существенные различия в величинах T_c образцов, отверженных по заданному режиму и полученных повторным сканированием в приборе ДСК. Выявлено, что для определения T_c ПБз по методу ДСК предпочтительно использовать предварительно отверженные образцы. Хотя при нагреве со скоростью 10 град/мин до 300°C отвержение происходит полностью, о чем свидетельствует отсутствие экзотермических эффектов при повторном сканировании, по всей видимости, образуется дефектная полимерная сетка, характеризующаяся более низкой температурой стеклования. Снижение экзотермического эффекта при

отверждении пропорционально теоретически рассчитанному содержанию оксазиновых колец (из расчета на 100% выход мономера ВА-а и гексазамещенный фосфазен с шестью оксазиновыми кольцами). Пониженное содержание оксазиновых циклов в образце ВР-3 связано с наличием значительного количества олигофосфазенов с бисфенольным мостиком в структуре.

Таблица 2.4 – Термические свойства полибензоксазинов.

Параметр	Образец			
	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3
Температура стеклования ¹ , °С	168/137	173/132	168/145	169/136
Кислородный индекс ²	31/23	32/29	32/31	32/32
Категория стойкости к горению по стандарту UL-94	V-1	V-1	V-0	V-0
Прочность при изгибе, МПа	60	64	84	75

¹ Заданный режим отверждения / повторное сканирование после отверждения образца в приборе ДСК.

² Рассчитано по уравнению Ван-Кревелена-Ховтайзера (2.5) / определено по стандарту ASTM D2863.

Предельное значение кислородного индекса (*КИ*), рассчитанное с использованием эмпирического уравнения Ван-Кревелена-Ховтайзера (2.5) [81] составляет 31 – 32 (таблица 2.4), связывающего *КИ* с коксовым остатком (*КО*), и показывает, что оно практически не зависит от содержания фосфазена:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4 \cdot \text{КО} \quad (2.5)$$

Причиной таких показателей, вероятно, является аномально низкое значение коксового остатка. Несмотря на это, при содержании фосфазена выше 30% (1,5% фосфора) в композиции (ВР-2, ВР-3) материал имеет максимальную стойкость к горению по стандарту UL-94 (таблица 2.4). При

горении наблюдается небольшое вспучивание, которое более заметно при увеличении содержания фосфазена.

На основании данных ТГА (таблица 2.5), полученных в атмосфере воздуха (рисунок 2.9а), можно сделать вывод о небольшом положительном влиянии фосфазенового компонента, как на начальные температуры деструкции, так и на коксовый остаток. Температуры 5 %-ной потери массы, в сравнении с мономером ВА-а, выше на 11,5; 19,2 и 17,5°C для образцов ВР-1, ВР-2 и ВР-3, соответственно. Температуры 10 %-ной потери массы, с ростом содержания фосфазеновой фракции, практически не отличаются и повысились лишь на 12,2–15,5°C. Однако с увеличением содержания фосфазенового компонента в композициях, характер кривых несколько отличается от мономера ВА-а (рисунок 2.9). На кривых ТГА можно видеть, что они имеют несколько характерных переходов. Первый наклон кривой в интервале температур 310-380°C вероятнее всего, соответствует началу деструкции метильных групп в бисфеноле А, а второй в интервале 350-500°C совместной интенсивной деструкции метиленовых мостиков, метильных групп в бисфеноле А и, частично, бензольных колец анилина. Для ВА-а, температура начала перехода ко второй стадии деструкции составляет 362°C, а для образцов ВР-1, ВР-2 и ВР-3 – 395, 372 и 376°C, соответственно. Введение фосфазеновых циклов влечет за собой повышение температуры начала интенсивной деструкции, однако его величина нелинейно изменяется с ростом содержания фосфазеновой фракции, что может быть объяснено природой фосфазенового компонента, т.е. наличием в нем разного количества циклолинейных олигомеров, которые отрицательно влияют на скорость деструкции. Наибольший рост температуры начала интенсивной деструкции показала композиция ВР-1, с 25 %-ным содержанием фосфазенового компонента.

Из данных ТГА (таблица 2.5), полученных в инертной атмосфере в сравнении с данными, полученными в атмосфере воздуха, по показателям температуры начала потери массы (рисунок 2.9б), $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$ хорошо видна

способность циклотрифосфазенных ядер ингибировать окисление, наиболее стойкими к окислению кислородом оказались композиции ВР-3 и ВР-2. В целом, характер кривых в области 400-800°C схож (рисунок 2.9) и в данном случае проявляется обратная тенденция увеличения коксового остатка с уменьшением количества фосфазенного компонента (фосфора) в композиции. Это также может быть объяснено наличием разного количества циклических олигомеров, которые, по всей видимости, не являются термостойкими по своей природе и разрыхляют сетку сшивки полимерной матрицы. Также последнее может быть связано с различным количеством олигомеров с мостиком Манниха, поскольку наибольшим коксовым остатком в инертной среде обладает композиция ВР-1 с 25%-ным содержанием фосфазенного компонента, фосфазенсодержащая полимерная матрица данной композиции является наиболее совершенной из 3 композиций.

Таблица 2.5 – Результаты термограаметического анализа полимеров на основе ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазинов.

Параметр	На воздухе				В среде аргона			
	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3	ВА-а	ВР-1	ВР-2	ВР-3
Температуры деструкции (°С)								
Начальная	290	302	312	315	285	303	320	303
$T_{5\%}$	318	330	338	336	314	324	338	336
$T_{10\%}$	351	365	366	363	347	349	363	359
Коксовый остаток (масс.%)								
при 600°C	22	32	35	35	35	40	39	38
при 700°C	0	9	18	19	34	38	38	36
при 800°C	0	1	2	2	33	37	36	35

Проведя синтезы бензоксазинов на основе смеси ГАрФ и бисфенола А с разным начальным соотношением ГХФ и бисфенола А и изучив их состав с помощью ряда методов исследований, можно сделать вывод о том, что все выбранные соотношения можно использовать для синтеза фосфазенсодержащих бензоксанов.

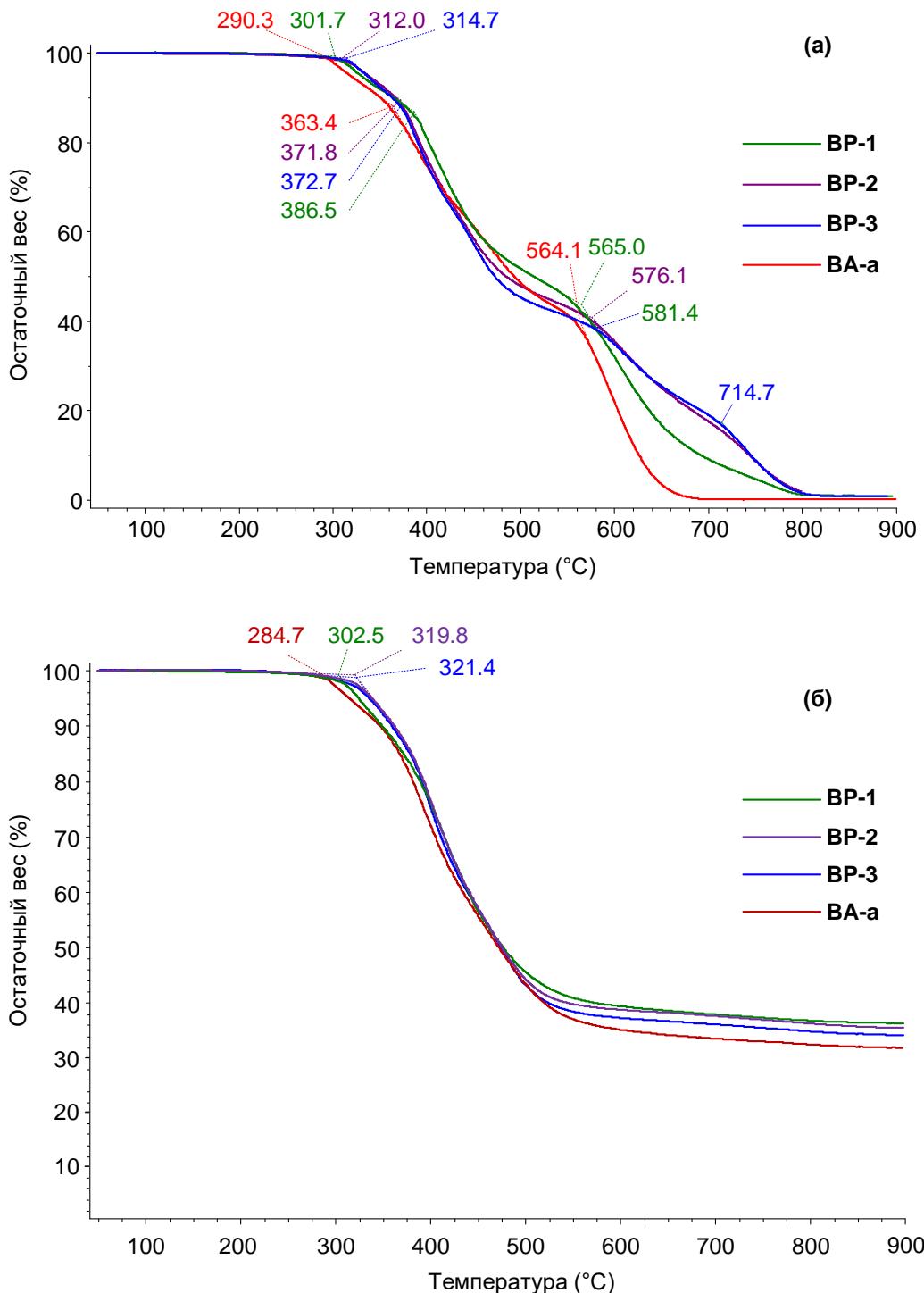


Рисунок 2.9 – Кривые ТГА полимеров на основе ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазинов, полученные на воздухе (а) и в среде аргона (б).

3 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОКСАЗИНОВ В ПРИСУТСТВИИ АРИЛАМИНОФОСФАЗЕНОВ

3.1 Синтез органофосфазенных модификаторов

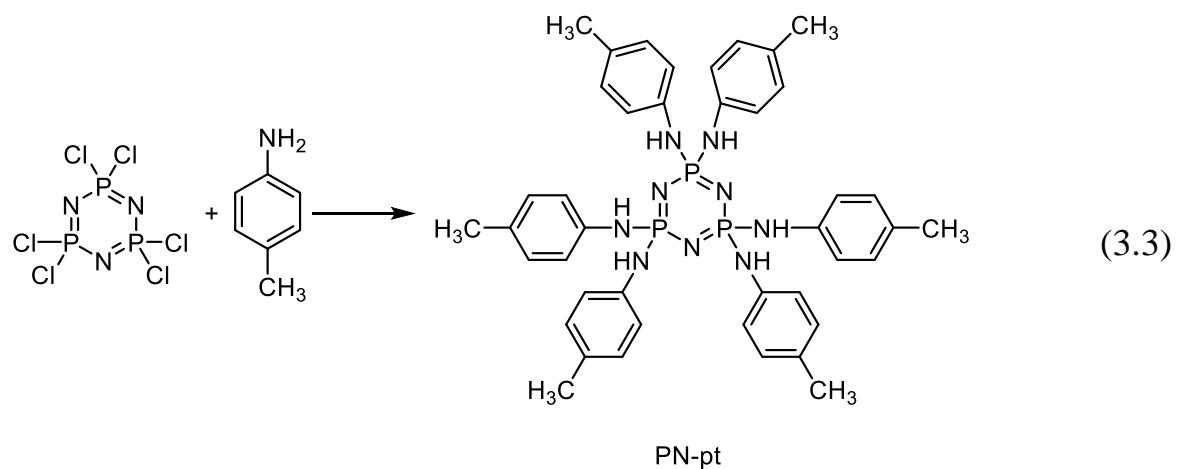
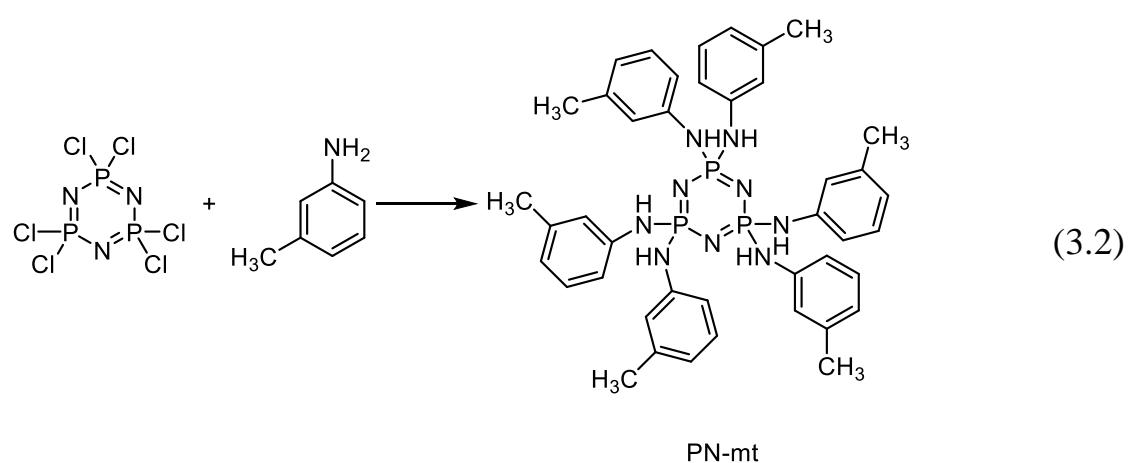
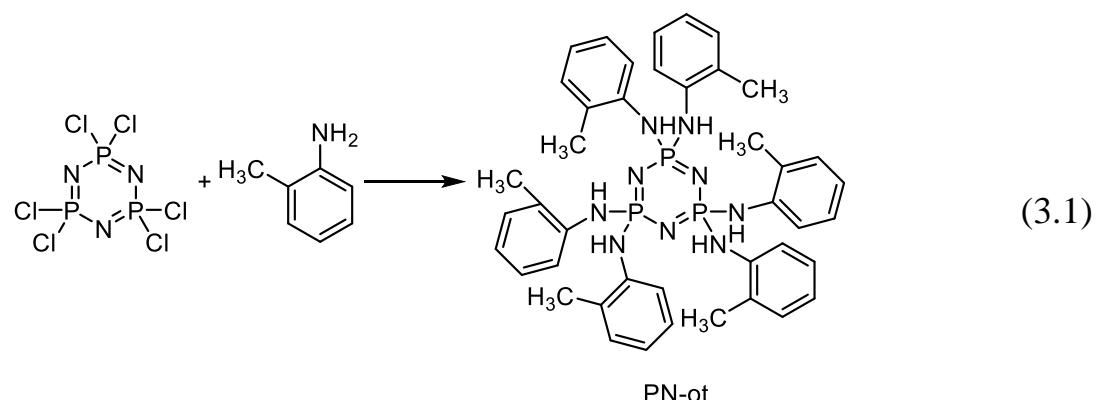
Фосфазенные катализаторы представляют собой перспективный класс соединений для полимеризации бензоксазинов, благодаря их электронным и стерическим свойствам. Их ключевые свойства обусловлены электронодефицитным фосфазенным ядром (P_3N_3), способным эффективно активировать мономеры, и анилиновыми заместителями, создающими систему сопряжения. В данной работе синтезированы три структурных изомера: гексakis-(2-метиланилин)циклотрифосфазен (PN-ot), гексakis-(3-метиланилин)циклотрифосфазен (PN-mt) и гексakis-(4-метиланилин)циклотрифосфазен (PN-pt), позволяющие детально исследовать влияние положения метильной группы на катализическую активность.

Электронные свойства катализаторов существенно варьируются в зависимости от положения метильного заместителя: орто-изомер (PN-ot) проявляет выраженный индуктивный эффект, мета-изомер (PN-mt) демонстрирует оптимальный баланс электронных эффектов, а пара-изомер (PN-pt) обеспечивает максимальное сопряжение. Стерические особенности также различаются: PN-ot характеризуется пространственным затруднением активных центров, PN-mt показывает идеальное сочетание доступности и стабильности, тогда как PN-pt обладает минимальными стерическими ограничениями.

Такое сочетание электронных и пространственных факторов, дополненное высокой термической стабильностью (до 250-300°C) и хорошей растворимостью в органических средах, делает данные соединения перспективными катализаторами для контролируемой полимеризации. Систематическое изучение изомерных форм позволяет установить четкие

корреляции между структурой катализатора и его активностью, что особенно важно для направленного синтеза полимеров с заданными свойствами.

Синтез производных ГХФ и ариламинов (2-метиланилина, 3-метиланилина, 4-метиланалина соответственно) протекал по следующим схемам (3.1), (3.2) и (3.3).



Синтез проводили в среде 2-метоксиэтилового эфира в течение 5; 4,5 и 4 часов соответственно.

Продукты были охарактеризованы при помощи ^{31}P и ^1H ЯМР – спектроскопии. Основные сигналы фосфорной ЯМР спектроскопии для ААФ находятся в областях $\delta_{\text{P}}=5,5$ м.д., $\delta_{\text{P}}=2,3$ м.д., $\delta_{\text{P}}=2,5$ м.д. для гексakis-(2-метиланилин)циклотрифосфазена, гексakis-(3-метиланилин)циклотрифосфазена и гексakis-(4-метиланилин)циклотрифосфазена соответственно (рисунок 3.1).

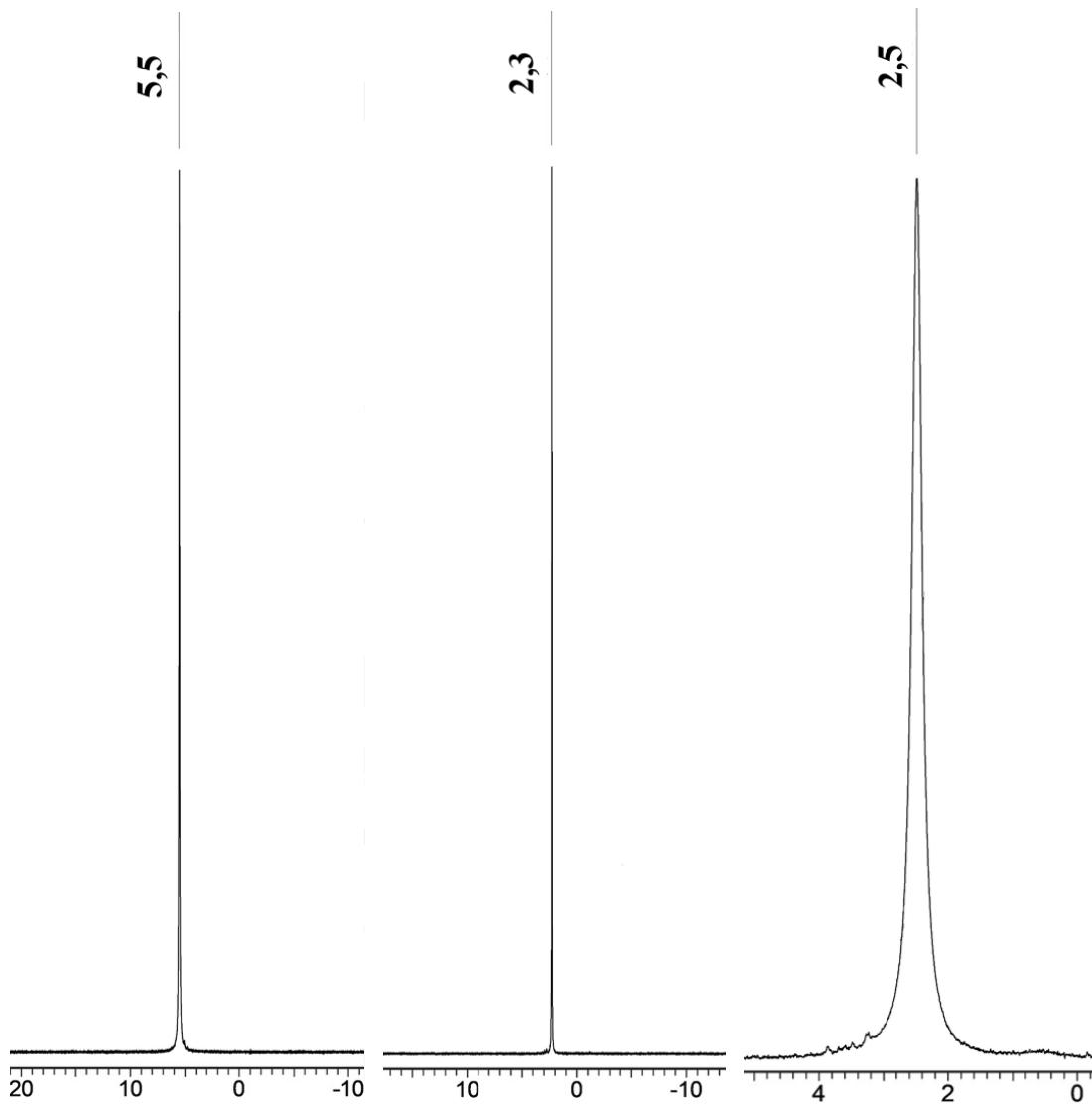
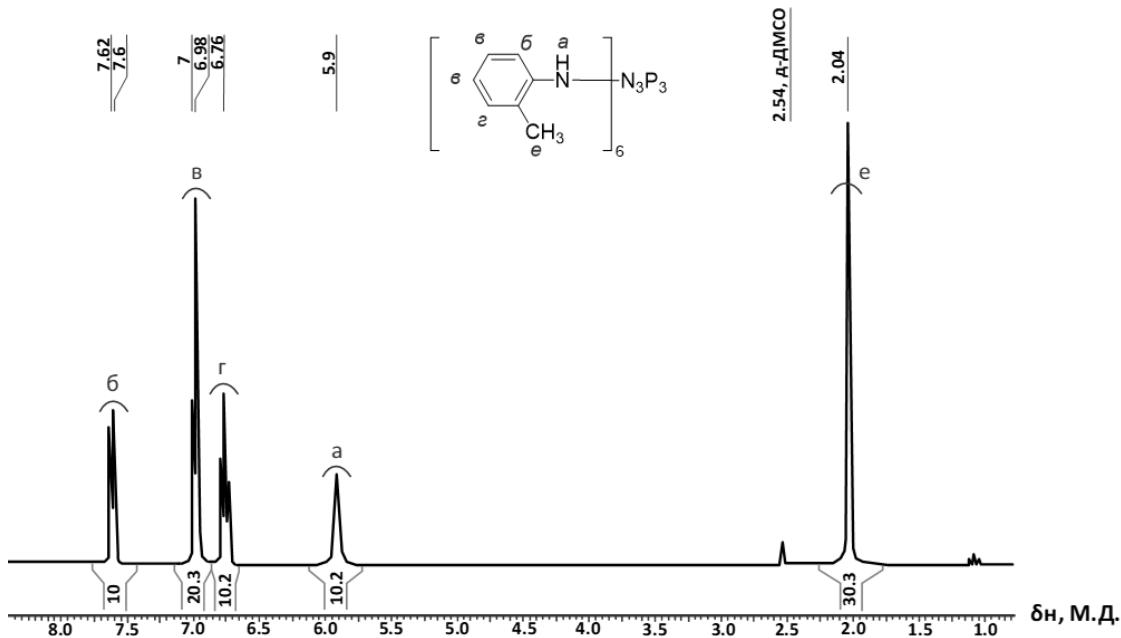
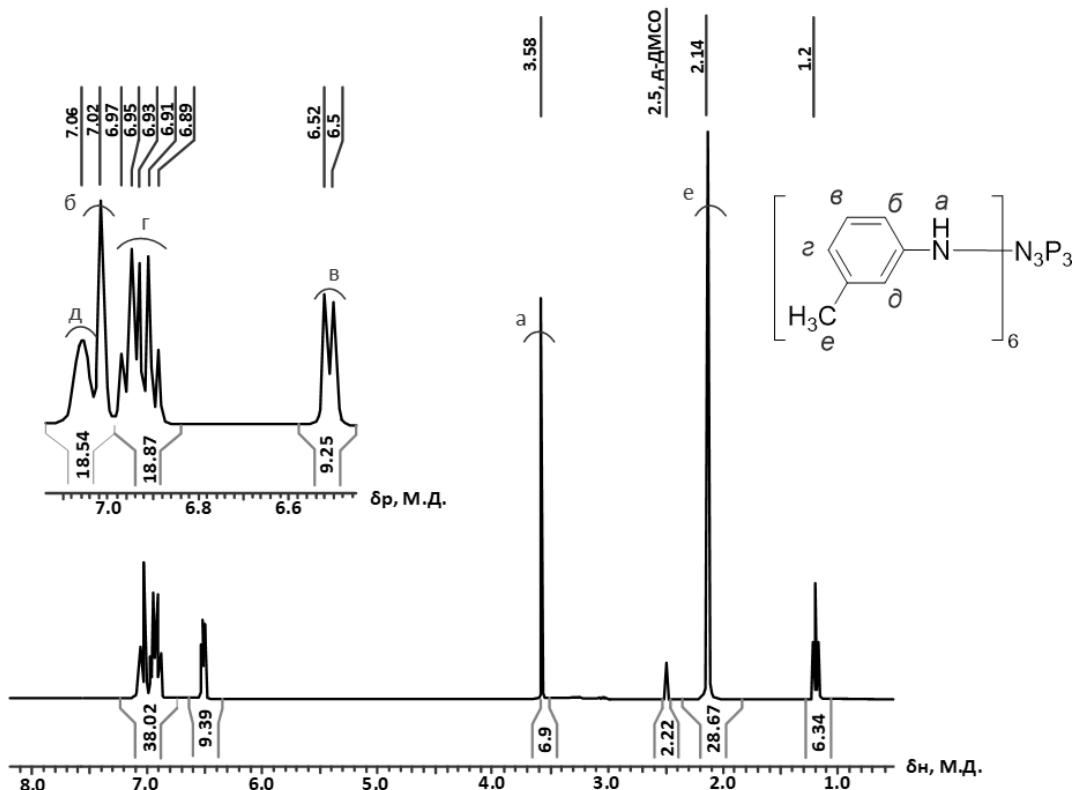


Рисунок 3.1 – ^{31}P ЯМР-спектры PN-ot, PN-mt и PN-pt соответственно.

Анализ протонной ЯМР-спектроскопии показал, что для всех изомеров пики имеют характерные протонные сигналы, соответствующие структурам катализаторов (рисунок 3.2, рисунок 3.3, рисунок 3.4).

Рисунок 3.2 – ^1H ЯМР-спектр PN-от.Рисунок 3.3 – ^1H ЯМР-спектр PN-mt.

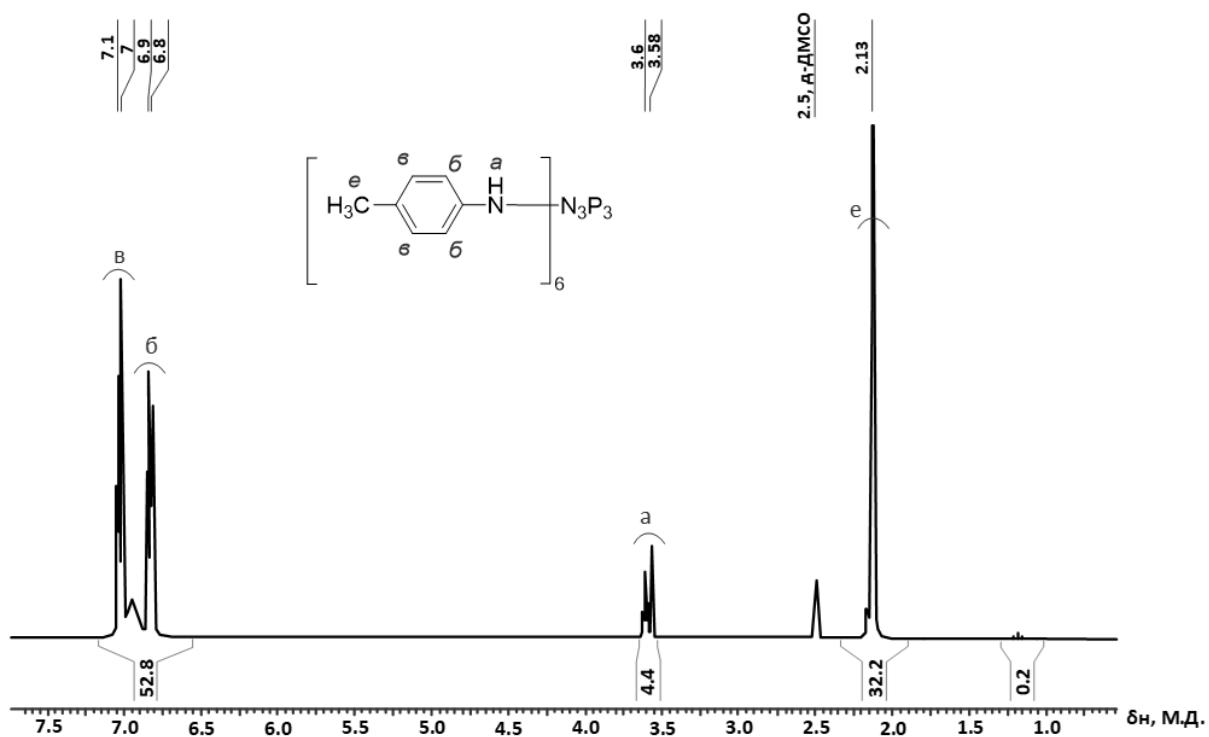


Рисунок 3.4 – ^1H ЯМР-спектр PN-pt.

3.2 Полимеризация бензоксазинов в присутствии хлор- и ариламинофосфазенов

Описанная выше большая реакционная способность бензоксазин-фосфазенов в сравнении с немодифицированным ВА-а выявила необходимость целенаправленного исследования эффекта от введения фосфазенов на полимеризацию бензоксазинов. Кроме того, поскольку синтез функционализированных бензоксазин-фосфазенов трудоемок, а немодифицированные базовые полибензоксазины на основе дифенолов не всегда достигают максимального уровня стойкости горению (V-0 UL-94), представлялся актуальным поиск новых антиприренов для модификации последних, а также их ускорения полимеризации. С учетом известных катализитических свойств имидазолов была выдвинута гипотеза, что аналогичными свойствами могут обладать толуидин-замещенные ариламиноциклотрифосфазены. Влияние ариламинофосфазенов на полимеризацию бензоксазинов и свойства полимеров на их основе оценивали

на примере мономера ВА-mt, а в качестве модификаторов использовали синтезированные ранее органофосфазены PN-ot, PN-pt, PN-mt, PN-mt4, а также ГХФ и ГФФ.

Влияние выбранных модификаторов на процесс отверждения исследовали методом ДСК в сканирующем режиме (таблица 3.1). ГФФ практически не влияет на отверждение ВА-mt, то есть является антипиреном аддитивного типа. PN-а плохо диспергировался в системе, поэтому также являлся практически инертным. Анализ процессов отверждения композиций мономер ВА-mt – ариламинофосфазен (таблица 3.1) свидетельствует, во-первых, о заметном понижении значения энталпии полимеризации во всех системах. В наибольшей степени это проявляется в присутствии 20 м.ч. PN-ot, где тепловой эффект понижается в 1,7 раза. Во-вторых, видно, особенно для системы ВА-mt+PN-mt, что введение катализатора понижает на 20-30°C температуру отверждения композиции. В-третьих, можно констатировать понижение температуры стеклования (таблица 3.2) всех систем при добавлении ариламинофосфазена, наиболее проявляющееся в случае PN-ot и PN-mt -понижение T_c на 34-60 и 42-47°C соответственно.

Таблица 3.1 – Основные параметры отверждения ВА-mt в присутствии органофосфазеновых модификаторов по данным ДСК.

Модификатор	Масс. ч. фосфазена на 100 м.ч. мономера	Начало отверждения T_{onset}, °C	Пик отверждения T_{peak}, °C	Завершение отверждения T_{end}, °C	Энталпия ΔH, Дж/г
Чистый ВА-mt	-	224,6	233,3	241,8	320
	5	203,5	218,0	236,2	312
	10	200,4	216,0	238,2	301
	15	196,5	214,0	242,3	286
	20	195,8	217,0	247,2	261
	30	184,8	209,9	255,7	252
PN-ot	10	196,4	209,0	225,3	280
	20	190,6	204,9	222,0	277
	30	186,7	201,6	218,8	269
PN-pt	10	196,4	209,0	225,3	280
	20	190,6	204,9	222,0	277
	30	186,7	201,6	218,8	269
ГФФ	5	223,4	232,4	243,1	291

	10	223,7	233,0	243,1	262
	15	224,7	233,5	242,1	254
ГХФ	5	121,7 (142,1) ¹	146,1 (189,9) ¹	167,5 (227,6) ¹	209
	10	122,4 (139,2) ¹	143,6 (187,1) ¹	167,9 (225,8) ¹	216
	15	121,8 (134,7) ¹	138,6 (185,1) ¹	155,5 (224,8)	225
PN-mt4	5	196,4	209,0	225,3	280
	10	190,6	204,9	222,0	277
	15	186,7	201,6	218,8	269

¹ второй пик разделения (рисунок 3.10).

Для определения ключевых термических характеристик по данным ДСК и ТГА все исследуемые композиции также были отверждены при 180°C в течение 6 часов (таблица 3.2). Степень отверждения в данных условиях растет с увеличением концентрации PN-mt в композициях. Наличие остаточной энталпии свидетельствует о неполном отверждении составов с содержанием менее 10 м.ч. Увеличение концентрации PN-mt в смеси до 10 масс.ч. и выше приводит к появлению эндотермического пика в области 240°C, соответствующего температуре плавления чистого PN-mt. Это указывает на неполную совместимость модификатора с матрицей и является вероятно одной из причин понижения температуры стеклования с 206,5°C для немодифицированного состава до 165 и 160°C и для композиций, содержащих 10 и 30 м.ч. PN-mt соответственно [82–84].

Таблица 3.2 – Характерные температуры данных ТГА, ДСК и кислородный индекс отверженных образцов и данные ТГА чистых модификаторов.

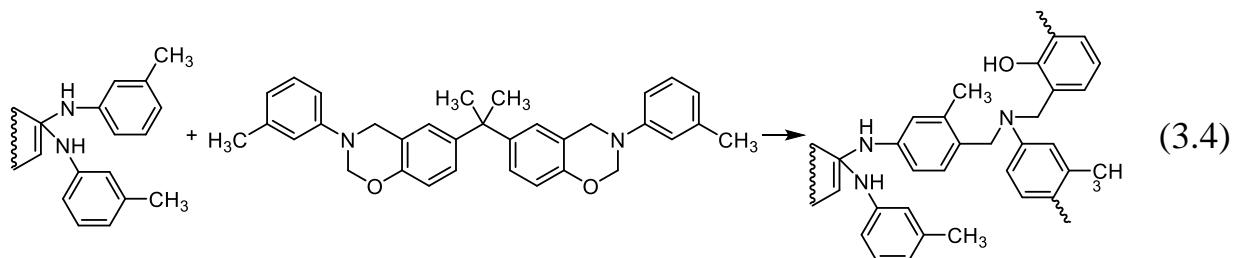
Модификатор	Масс. частей фосфазена на 100 м.ч. мономера	ТГА (в среде аргона)			ДСК		Кислородный индекс ²	UL-94
		Начало потери массы T_{onset} , °C	Потеря 5% массы $T_{5\%}$, °C	Остаточная масса, %	T_c , °C	ΔH_{res} ¹ , Дж/г		
Чистый ВА-mt	-	348,5	358,5	30,38	203	38,4	27	V-1
PN-mt	5	329,1	329,2	26,49	181	9,3	28	V-1
	10	324,8	327,1	27,74	167	-	29	V-1
	15	322,9	327,0	29,20	160	-	29	V-0
	20	-	-	-	162	-	30	V-0
	30	-	-	-	160	-	30	V-0
	10	-	-	-	178	-	28	V-1
PN-ot	20	-	-	-	195	-	29	V-1

	30	-	-	-	190	-	30	V-0
PN-pt	10	-	-	-	189	-	28	V-1
	20	-	-	-	189	-	28	V-1
	30	-	-	-	182	-	30	V-0
	10	345,9	350,1	32,52	1956	21,7	31	V-1
ГФФ	20	342,6	341,9	30,91	187	14,4	30	V-1
	30	336,5	336,5	29,20	176	9,1	29	V-0
	5	298,7	304,7	28,27	161 ¹	0*	29	V-1
ГХФ	10	299,6	306,1	29,88	193 ¹	0*	30	V-0
	15	312,5	319,6	35,22	222 ¹	0*	32	V-0
	5	307,2	318,3	31,43	159	1,0	30	V-1
PN-mt4	10	313,1	320,0	32,51	159	0	31	V-1
	15	314,4	320,3	33,49	161	0	31	V-0
Чистый PN-mt	-	254,1	-	30,74	-	-	-	-
Чистый PN-ot	-				-	-	-	-
Чистый PN-pt	-				-	-	-	-
Чистый ГФФ	-	332,0	-	3,90	-	-	-	-
Чистый ГХФ	-	118,5	-	4,56	-	-	-	-
Чистый PN-mt4	-	257,6	-	34,82	-	-	-	-

¹ По результатам ДСК после повторного сканирования.

² Для расчета использования значения выхода полукокса при 1000°C.

Несмотря на умеренный эффект от введения ариламинофосфазенов, нами было принято решение исследовать более детально процесс отверждения в присутствии PN-mt, который был выбран по совокупности эффектов от его введения, а так же с учетом предположения о возможном ковалентном встраивании в полибензоксазиновую матрицу по схеме (3.4). Основанием для этой гипотезы явилось строение синтезированного PN-mt, а именно наличие гипотетически активного реакционного центра в *пара*-положении м-толуидинового заместителя. Аналогичным свойством обладает мономер ВА-mt из-за присутствия электронодонорного метильного заместителя в *мета*-положении [85].



Кинетику отверждения исследовали на примере состава ВА-мт и 10 м.ч. PN-мт на основе неизотермических измерений ДСК со скоростями нагрева 5°C/мин, 10°C/мин и 20°C/мин [86,87]. Использовали два подхода: безмодельный изоконверсионный (метод Фридмана) и модельный подход. Энергия активации была рассчитана методом Фридмана [88], который заключался в построении зависимости (3.5) логарифмического уравнения (3.6), где энергия активации определяется по углу наклона линеаризованной кривой. Результирующая зависимость представлена на рисунке 3.5.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = (1/T), \quad (3.5)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[Af(\infty)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.6)$$

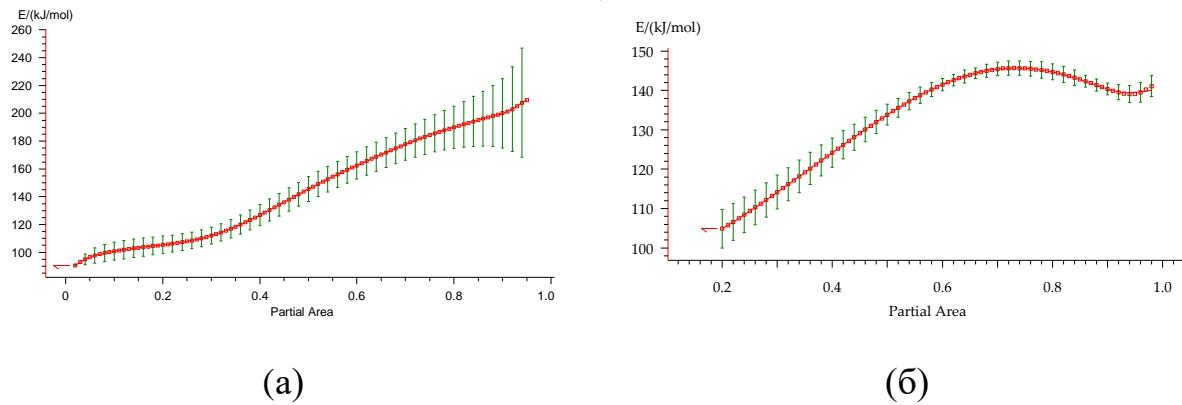


Рисунок 3.5 – Зависимость энергии активации неизотермического отверждения чистого мономера ВА-мт (а) и его смеси с 10 м.ч. PN-мт (б).

Энергия активации процесса отверждения чистого мономера ВА-мт и его смеси с 10 м.ч. PN-мт варьируется в пределах 100-215 и 105-148 кДж/моль соответственно (рисунок 3.5), что свидетельствует об активности катализатора, причем снижение энергии активации выражено при конверсиях выше 60%. Характер зависимостей E_a указывает на многоступенчатую схему отверждения. Этот тип E_a -зависимости может описывать либо две параллельные независимые реакции, либо две конкурентные реакции. Наличие пика является признаком двух независимых реакций. Однако постоянное возрастание E_a обычно связывают с

конкурирующими реакциями. Кроме того, монотонное увеличение площади пика, наблюдаемое при изменении скорости нагрева (рисунок 3.6), является достаточным доказательством наличия конкурентных реакций [86,87]. Небольшое повышение E_a на заключительной стадии каталитического отверждения может быть связано с возрастанием роли диффузационного контроля [89–91].

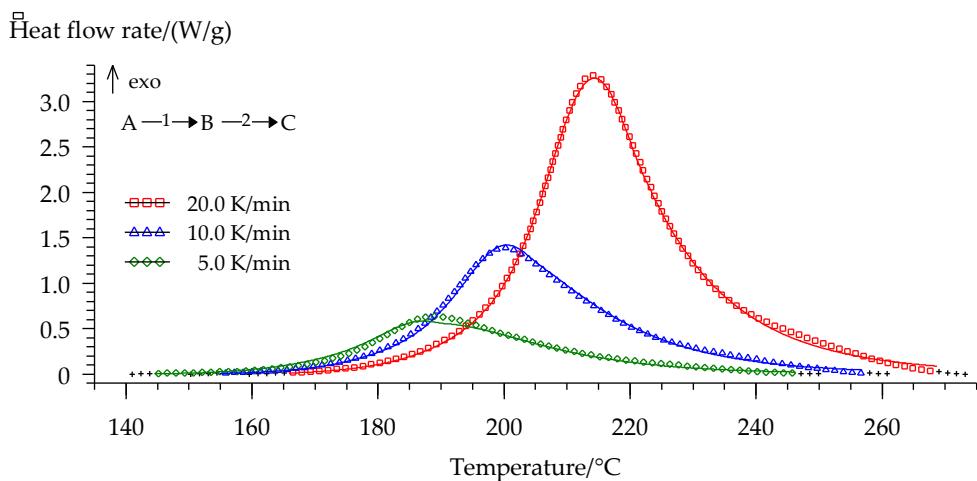


Рисунок 3.6 – Сравнение экспериментальных (символы) и расчетных (сплошные линии) кривых ДСК для состава ВА-мт и 10 м.ч. PN-мт: (◻) 20°C/мин, (△) 10°C/мин, (◊) 5°C/мин.

В случае подхода, основанного на подгонке модели, мы не получили точной аппроксимации с использованием одношагового моделирования. Этот факт хорошо коррелирует с упомянутыми выше результатами метода Фридмана. Поэтому мы решили разделить пики, рассчитать их кинетические параметры по отдельности, а затем объединить их в единую двухшаговую схемную модель с использованием модели. Аналогичных подход описан в работе [92].

Попытка использовать изоконверсионный подход, моделирующий схему двух конкурентных реакций, не увенчалась успехом. Только использование схемы двух последовательных реакций позволило получить достаточно точную модель отверждения (ее верификация показана на рисунке 3.7).

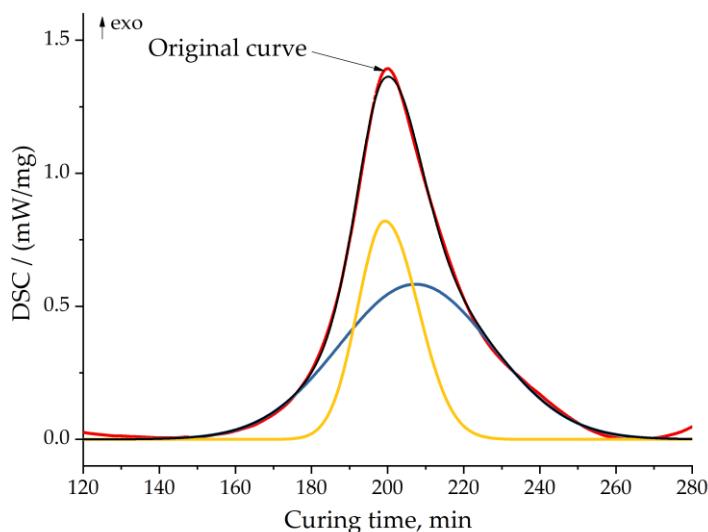


Рисунок 3.7 – Разделение пиков для состава ВА-мт и 10 м.ч. РН-мт(6) при скорости нагревания 10°C/мин. Красная линия – исходная кривая, желтая и синяя линии – разделенные пики, черная линия – модель (сумма) разделенных пиков.

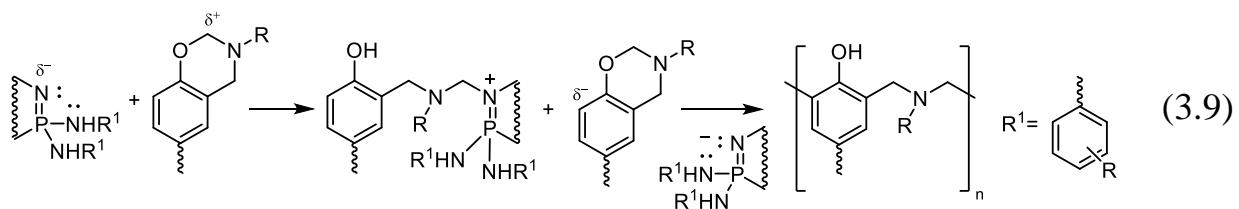
Наиболее подходящей для двухстадийной схемы отверждения оказалась расширенная модель Праута-Томпкинса (3.7) и (3.8):

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (3.7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})(1-\alpha)^n \alpha^m, \quad (3.8)$$

Исследование кинетики подтвердило каталитические свойства и выявило сложный, двухстадийный характер процесса отверждения модифицированной композиции ВА-мт и 10 м.ч. РН-мт. Полученная кинетическая модель отверждения была построена с использованием двухступенчатой схемы последовательных реакций и расширенной модели Праута-Томпкинса. Это указывает на то, что образование новых связей между мономерами может происходить с участием разных реакционных центров как в ароматических кольцах дифенольных, так и аминных остатков, что соответствует литературным данным [85], а также, вероятно, ароматического остатка в ариламинофосфазене. На основании этого можно предположить, что каталитический эффект обусловлен нуклеофильной

атакой неподеленной электронной пары атома азота (вторичного азота в ариламинового радикала или атомов азота фосфазенового цикла) в PN-mt на атом углерода метиленового мостика, соединяющего атомы кислорода и азота в оксазиновом кольце, согласно схеме (3.9) [82].



В ИК-спектре мономера BA-mt сигналы при 948 и 1235 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи COC, а при 752 cm^{-1} – внеплоскостным изгибным колебаниям Ar – H в оксазиновом кольце. В инфракрасных спектрах полученных полибензоксазинов (рис. 3.8) интенсивности этих сигналов значительно уменьшены и появляется уширенный сигнал при 3420, что соответствует валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп, связанных водородными связями. Добавление антипирина в композицию независимо от его количества практически не проявляется в спектрах. Таким образом, данные ИК-спектроскопии не позволяют сделать однозначный вывод об участии орто- и пара- положений PN-mt в реакции отверждения и образовании ковалентных связей между PN-mt и BA-mt. Принимая во внимание наличие остаточного эндо-пика на кривых ДСК (соответствующего плавлению PN-mt) отвержденных модифицированных композиций, можно сделать вывод, что по крайней мере часть модификатора не встраивается ковалентно в полимерную сетку [82–84].

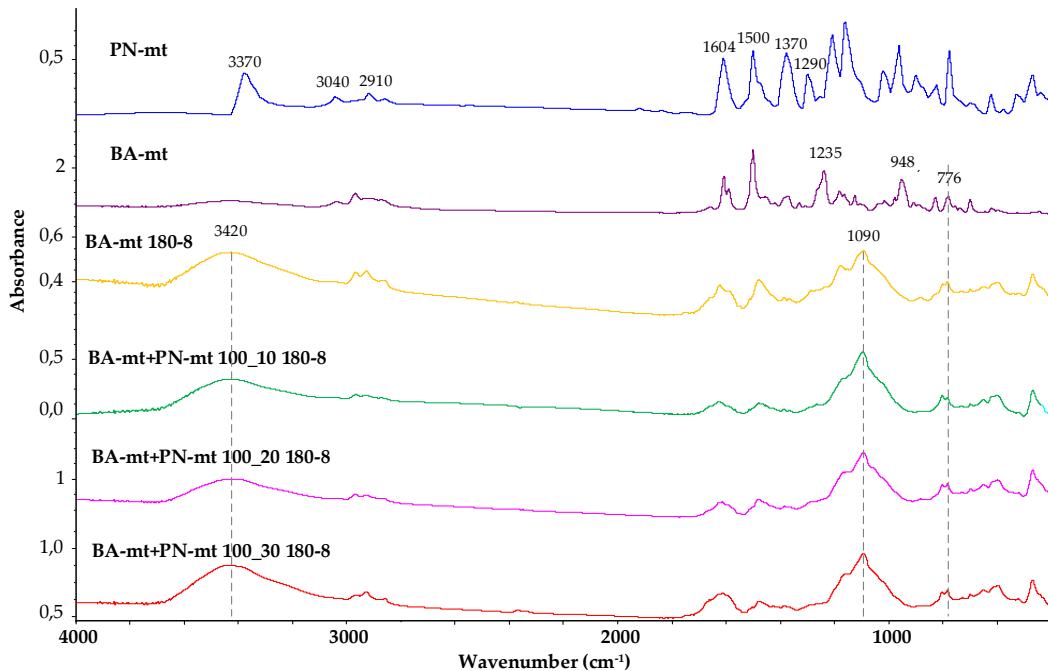


Рисунок 3.8 – FTIR-спектры PN-mt (а), мономера BA-mt (б), отверженного BA-mt (с) и отверженных композиций, содержащих 100 частей по массе BA-mt и 10 (д), 20 (е) и 30 (е) масс.ч. PN-mt.

Несмотря на высокую активность, применение ГХФ на практике осложнено интенсивным выделением хлороводорода, который, являясь высокоактивным катализатором, вызывает гель-эффект. Более перспективными с прикладной точки зрения катализаторами являются PN-mt и PN-mt4. Каталитический эффект последнего обусловлен, помимо нуклеофильности атомов азота фосфазенового ядра и в заместителях, высвобождением HCl [25]. Основный каталитический эффект при полимеризации бензоксазина проявляется слабее, чем кислотный. Таким образом, использование PN-mt4 привело к реализации двух различных механизмов катализа, что привело к более выраженному каталитическому эффекту, чем в случае PN-mt [82–84].

Температура стеклования чистого ВА-mt, отверженного при 180°C в течение 6 часов, составила 203,3°C (степень превращения 88%). После стеклования наблюдался экзотермический пик с энталпией 38,4 Дж/г, соответствующий доотверждению бензоксазиновой смолы. На термограммах отверженных композиций мономер ВА-mt – ариламинофосфазен (рисунок

3.9) проявляются (2-4) характеризующие температуру стеклования переходы (таблица 3.2). Повторное сканирование отверженного ВА-мт выявляет остаточный экзо-эффект с пиком в области 250°C, что свидетельствует о неполном отверждении в отсутствии катализатора и в присутствии 5 м.ч. Остальные системы отверждаются полностью. Также обращают на себя внимание эндо-пики в области 225-250°C для чистого poly-ВА-мт и для остальных композиций, которые могут соответствовать расстекловыванию и сопровождающему его релаксации сетки, а для катализитических систем – плавлению катализатора. Последние утверждения являются гипотезами и требуют дополнительных исследований для подтверждения.

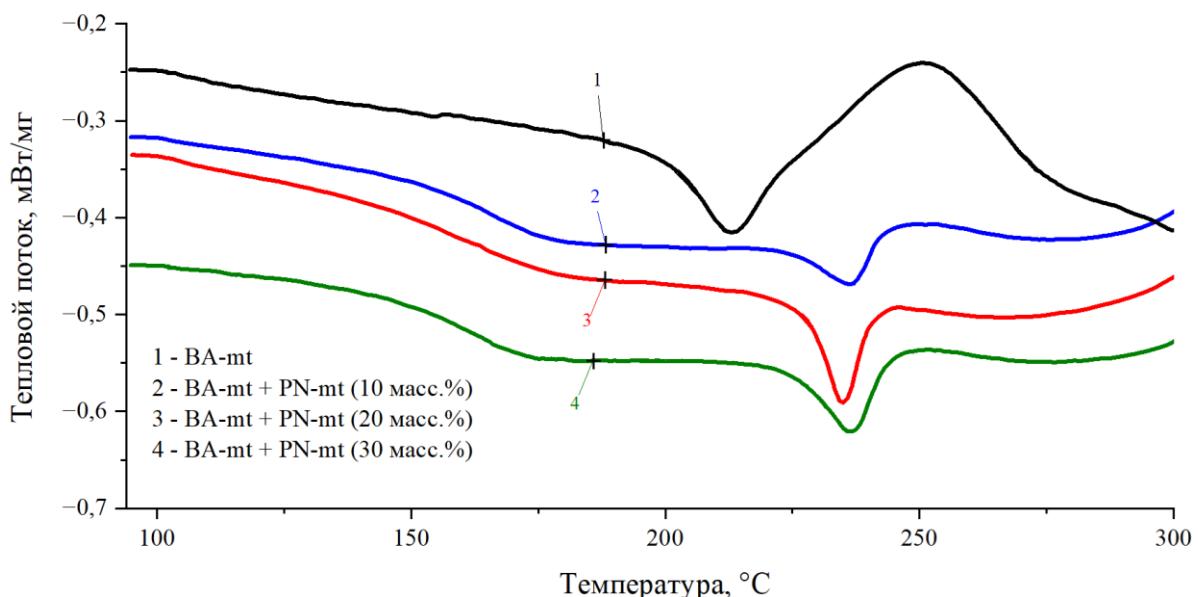


Рисунок 3.9 – Термограммы отверженных систем ВА-мт – PN-мт.

Введение ГХФ в композицию привело к значительному снижению температуры начала и пика отверждения. Процесс отверждения характеризуется сложным механизмом, состоящим как минимум из двух стадий. Поэтому было проведено разделение пиков (рисунок 3.10). Соотношение площадей первого и второго пиков подряд для композиций ГХФ-5, ГХФ-10, ГХФ-15 составило 19:81, 72:28, 81:19 соответственно, то есть при увеличении содержания ГХФ начинает доминировать

низкотемпературная стадия. Мы предполагаем, что олигомерные фенольные примеси и формирующийся полибензоксазин, присутствующие в смоле ВА-*mt*, реагируют путем нуклеофильного замещения с ГХФ (рис. 3.11). Полимеризация, катализируемая HCl, соответствовала первому пику (рис. 3.10а). С повышением температуры автокатализический эффект становился более значительным, связанный с увеличением концентрации гидроксильных групп при полимеризации. Дальнейшее отверждение композиции приводит к снижению подвижности молекул и уменьшению концентрации HCl из-за исчерпания P-Cl-связей, стерических затруднений и фиксации HCl третичными атомами азота в образовавшихся мостиках Манниха. При большом содержании ГХФ выделяющийся хлороводород может быть легко обнаружен качественной реакцией. Это приводит к переходу отверждения ко второй стадии отверждения и к появлению второго широкого пика на кривой ДСК, соответствующего термической гомополимеризации бензоксазина. При увеличении содержания ГХФ первая стадия преобладает над второй, что сопровождается ростом количества выделяемого тепла.

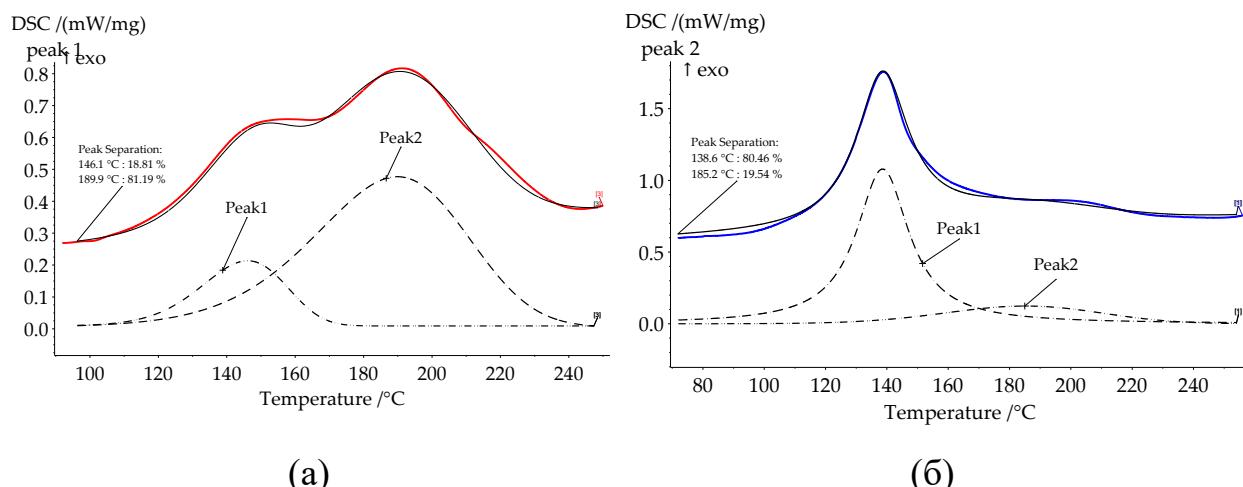


Рисунок 3.10 – Разделение пиков для составов ГХФ-5 (а) и ГХФ-15 (б).

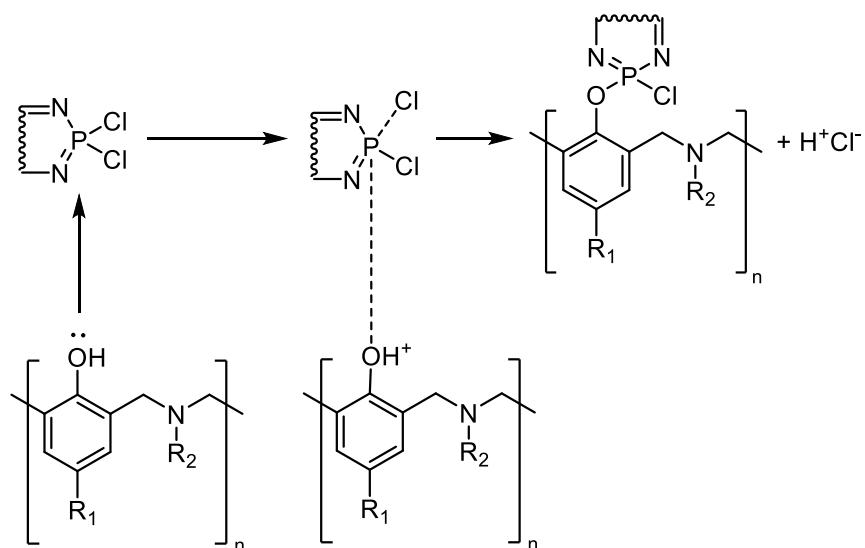


Рисунок 3.11 – Предполагаемая схема фенолиза хлорциклофосфазенов с образованием HCl , катализирующего полимеризацию.

Добавление даже минимальных количеств PN-mt4 приводило к полному отверждению. ГХФ способствовал значительному повышению T_c до 221,7°C, в то время как T_c состав с 15 м.ч. PN-mt4 достигал всего 160,5°C. Добавление PN-mt и ГФФ снижают T_c с 180,5°C и 195,9°C для 5 масс.ч. до 160,0°C и 176,3°C для 15 масс.ч. соответственно. Увеличение температуры стеклования композиций, содержащих ГХФ может быть связана с образованием жесткой полимерной сетки с большой плотностью поперечных сшивок из-за высокой реакционной способности ГХФ, обнаруженной с помощью ДСК. Остальные модификаторы снижают температуру стеклования. Этот эффект может быть вызван неполной совместимостью смолы и катализатора. Другой причиной был значительный размер молекул модификатора, сопоставимый с наночастицами диаметром 1–2 нм. Это вероятно привело к изменению пространственной регулярности образующейся полибензоксазиновой сетки и уменьшению количества водородных связей между атомами водорода в фенольных группах и азотом в полимеризованных бензоксазинах.

Добавление ГХФ и PN-mt4 по данным ТГА заметно снизило температуру начала термического разрушения, остальные модификаторы также снижали температуру начала потери массы, но несущественно.

В литературе предполагалось, что термическое разложение полибензоксазинов происходит ступенчато [93–95]. На первом этапе разрушения образовались ароматические соединения (бензол, производные фенола, анилин). На втором этапе образовывались низкомолекулярные соединения (углеводороды, диоксид углерода, алифатические амины и др.) с последующей карбонизацией. Отверженные композиции содержащие ГХФ, PN-mt4 и PN-mt демонстрировали схожее термическое поведение. При этом в системах с ГФФ наблюдалась только одна ступень.

Морфологию отверженных композиций изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [83,84]. Структура отверженного чистого ВА-mt (рис. 3.12а) выявила гомогенную глобулярную структуру. Отверженные композиции с добавками характеризовались структурой матрица-дисперсия фаз (рис. 3.12б-и). Матрица состоит из глобулярной фазы размером 20–100 нм. Дисперсная фаза распределена в матрице неравномерно и состоит из глобул размером 130–350 нм. В некоторых случаях глобулы дисперсной фазы образуют ассоциаты. Такая фазовая структура была типичной для всех исследуемых систем независимо от реакционной способности добавок и их концентрации. Мы предположили, что в процессе полимеризации происходит формирование структуры дисперсной фазы, что приводит к ухудшению термодинамической совместимости фаз. В результате образовалась гетерогенная фазовая структура. Для системы ГФФ-15 можно было увидеть незначительное количество второй фазы, поэтому в основном эта система была совместимой, и добавка сильно влияла на T_c . Хорошо известно, что на T_c влияют два основных фактора. Первый – совместимость матрицы и модификатора. Если система совместима, ее температура стеклования сместится до температуры стеклования модификатора. Второй фактор – влияние модификатора на

плотность сетки за счет сополимеризации матрицы и модификатора. Таким образом, температура стеклования систем с ГХФ, PN-mt (4) и PN-mt (6) зависела от преобладания одного из этих факторов.

Воспламеняемость отверженных композиций оценивалась по стандарту UL-94 [83,84]. Результаты испытаний на горючесть приведены в таблице 3.2. Отверженный чистый ВА-mt достиг только категории воспламеняемости V-1 стандарта UL-94. Для всех используемых антипиренов общее время горения уменьшалось с увеличением концентрации добавки из-за увеличения содержания фосфазена. Концентрация ГФФ более 10 масс.ч. позволяет достичь категории огнестойкости V-0. ГХФ влияет на воспламеняемость бензоксазиновой смолы при содержании 5 масс.ч. и более. Концентрация 10 масс.ч. ГХФ и более привела к получению пластика с категорией воспламеняемости V-0. Отличные огнезащитные свойства ГХФ были связаны с введением фосфазенового кольца в полимерную матрицу и высоким содержанием фосфора из-за низкой молекулярной массы ГХФ (по сравнению с другими добавками). Однако общее время горения для композиций, содержащих PN-mt(4) и PN-Xt больше, чем для композиций с ГФФ. Для первых только в присутствии 15 м.ч. удалось достичь полной негорючести. Все композиции могут быть отнесены к категории негорючих, так как их кислородный индекс превышает 28 (вычислен по уравнению Ван Кревелена–Ховтизера). Таким образом, можно сделать вывод, что все представленные добавки улучшают огнестойкость бензоксазиновой смолы за счет увеличения содержания фенильных остатков и структуры фосфазена, обладающих синергетическим действием введенных в смесь фосфора и азота [83,84].

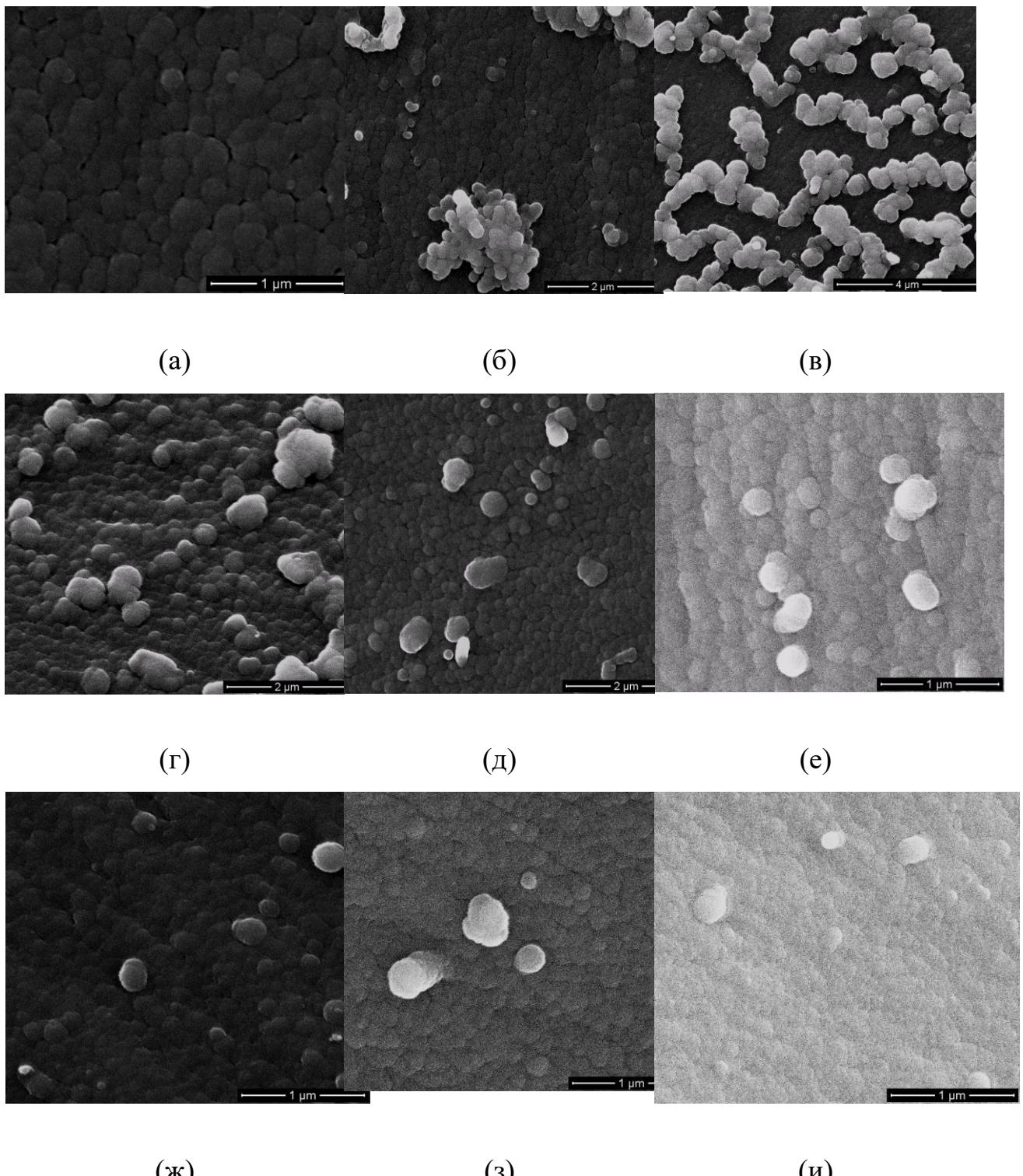


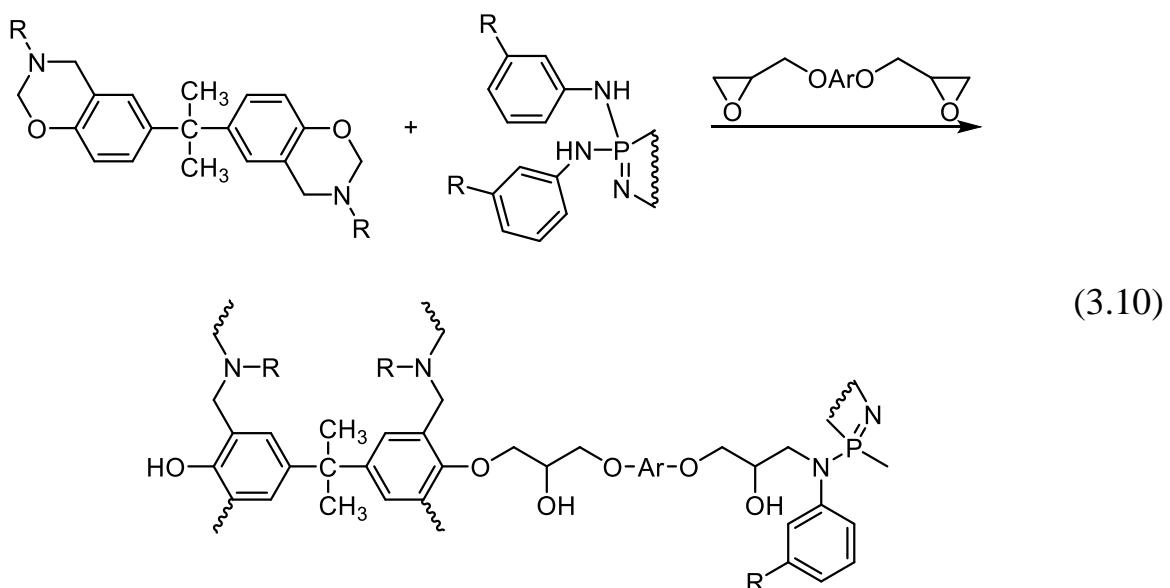
Рисунок 3.12 – Морфология отверженного ВА-мт (а) и композиций ГХФ-5 (б), ГХФ-15 (в), PN-мт(4)-5 (г), PN-мт(4)-15 (д), PN-мт(6)-5 (е), PN-мт(6)-15 (ж), ГФФ-5 (з), ГФФ-15 (и).

3.3 Полимеризация трехкомпонентной системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен

На основании результатов, полученных в предыдущем разделе, для дальнейших исследований был выбран модификатор PN-mt, продемонстрировавший наилучший баланс между понижением температуры отверждения и сохранением высоких значений температуры стеклования полибензоксазина на основе ВА-mt. Однако при увеличении содержания PN-mt в двойной системе наблюдается постепенное снижение температуры стеклования, что может быть связано с ограниченной совместимостью между бензоксазиновой матрицей и фосфазеном. Было предположено, что ариламинофосфазен не образует ковалентных связей с матрицей, что ухудшает физико-механические свойства получаемого полимера. Для компенсации этого эффекта и обеспечения взаимодействия всех компонентов системы в состав композиции была введена низкомолекулярная эпоксидная смола на основе бисфенола А, аналогичная марке ЭД-20. В такой трёхкомпонентной системе возможны реакции полимеризации бензоксазина, взаимодействие эпоксидной фазы с аминогруппами и с фенольными группами полибензоксазина. Таким образом, эпоксидный олигомер обеспечивает дополнительную сшивку и включение ариламинофосфазенового модификатора в трехмерную сетку по схеме (3.10).

Для проверки этой гипотезы была проведена серия экспериментов по определению температуры стеклования в двойной и тройной композициях при различных режимах отверждения:

Режим отверждения (ч/град С)	6/160	6/180	6/180+2/200	6/220
T_c для систем (град С):				
ВА-mt + PN-mt (10 м.ч.)	—	167	177	—
ВА-mt + PN-mt + ЭД-20	71	129	187	196



Низкие значения T_c при отверждении при 160-180°C свидетельствуют о недостаточной глубине протекания реакции полимеризации. Максимальная температура стеклования (196°C) была зафиксирована при отверждении при 220°C, что свидетельствует о достижении наивысшей степени сшивки в тройной системе. Однако такой температурный режим может быть не всегда технологически реализуем. Наиболее сбалансированным с практической точки зрения оказался двухстадийный режим отверждения (6 ч при 180°C + 2 ч при 200°C), при котором температура стеклования достигла 187°C. Анализ изотермических и неизотермических калориметрических данных двух- и трехкомпонентных систем позволяет сделать вывод о последовательности реакций в тройной композиции. Сравнение образцов двойной и тройной композиций с различными режимами термообработки показывает, что при умеренных температурах (до 180°C) преимущественно протекают реакции между бензоказиновыми циклами и аминогруппами ариламинофосфазена, приводящие к формированию начальной сетки. Введение эпоксидной смолы на этой стадии не даёт значительного вклада в сшивку, что отражается на умеренном увеличении T_c . Однако при повышении температуры до 200-220°C эпоксидные группы начинают вступать в химическое взаимодействие с остаточными аминогруппами PN-mt, что приводит к дополнительной сшивке полимерной структуры. В

результате формируется более плотная и термостойкая пространственная сетка, что подтверждается увеличением температуры стеклования до 196°C.

Для подтверждения предполагаемой схемы отверждения трехкомпонентных систем были проанализированы ИК-спектры исходных веществ и полученной композиции (рисунок 3.13).

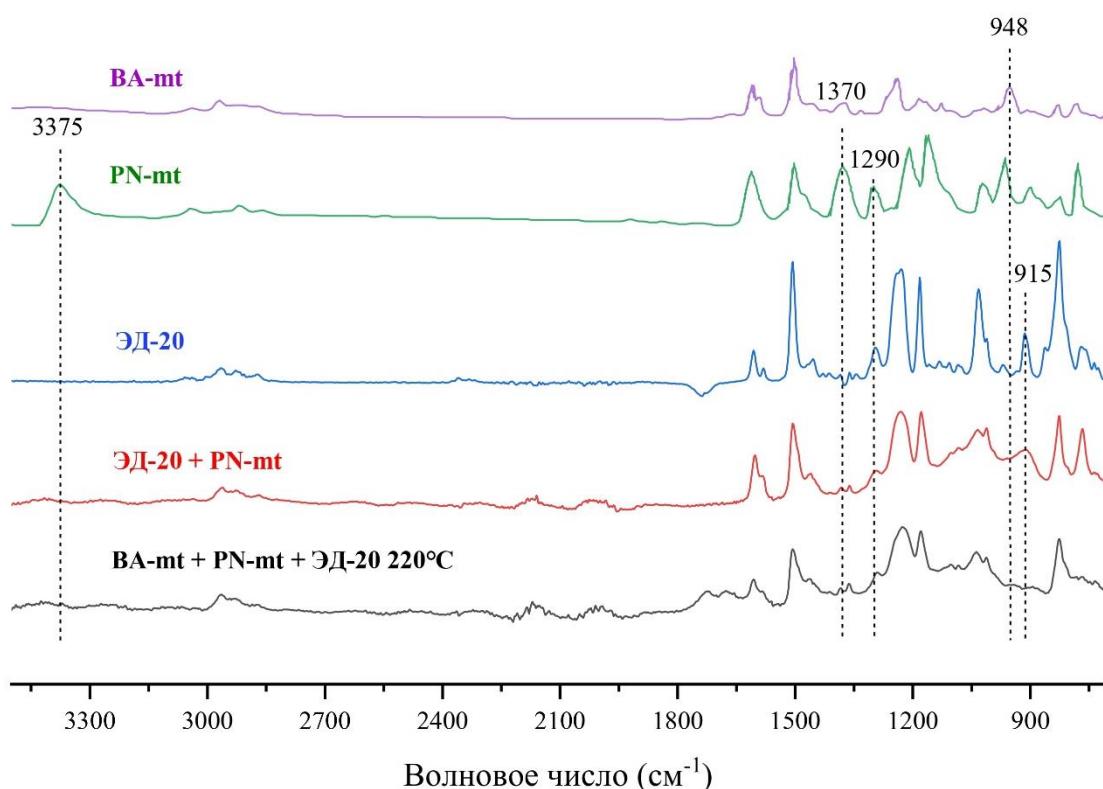


Рисунок 3.13 – ИК-спектры отвержденных композиций ЭД-20+PN-mt и BA-mt+ЭД-20+PN-mt и их неотверженных компонентов.

На спектре фосфазена (PN-mt) наблюдается широкая полоса при 3375 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям –NH вторичных аминогрупп. Исчезновение данной полосы в спектре тройной композиции указывает на участие этих групп в реакции с эпоксидными или бензоксазиновыми фрагментами, что приводит к образованию третичных аминов. Характерный пик при 1370 см⁻¹, присутствующий в спектре PN-mt, также полностью исчезает после отверждения композиции, что подтверждает изменение химической среды аминогрупп и возможное образование новых связей. Полоса при 1290 см⁻¹, интенсивная в спектре PN-mt, существенно

ослабевает в тройной композиции, что также свидетельствует о перераспределении электронного окружения, вызванном протеканием реакции. Для эпоксидной смолы ЭД-20 характерен интенсивный пик при 915 см^{-1} , обусловленный деформационными колебаниями эпоксидного цикла. В спектре отверждённой тройной композиции данная полоса полностью исчезает, что указывает на раскрытие эпоксидного кольца и его участие в химическом взаимодействии с другими компонентами. Для бензоксазина (ВА-mt) характерен пик при 948 см^{-1} , связанный с наличием оксазинового кольца. Его полное исчезновение в спектре тройной композиции указывает на раскрытие оксазинового цикла в процессе отверждения и вовлечение бензоксазина в формирование полимерной сетки.

Таким образом, анализ ИК-спектров подтверждает образование химически сплошной структуры, в которой эпоксидная смола выступает в роли мостикового звена между бензоксазиновыми и фосфазеновыми фрагментами.

При эквивалентном соотношении компонентов (по функциональным OH, NH, эпоксидным группам, ВА-mt:PN-mt : ЭД-20 = 1:0,33:2 моль) система является горючей. Однако в указанной системе при 180°C преимущественно происходит только полимеризация бензоксазина, а менее реакционно способные пары эпоксид-ариламинофосфазен и эпоксид-полибензоксазин взаимодействуют только при 200°C и выше. Поэтому количество эпоксидного олигомера не оказывает существенного влияния на начальную стадию полимеризации, а на завершающей стадии даже при его малых количествах все равно происходит ковалентное включение ариламинофосфазена в полимерную сетку.

С использованием данного принципа могут быть получены негорючие композиции на основе мономеров ВА-mt и др., содержание 10-20 м.ч. PN-mt и 5-30 м.ч. активного эпоксидного разбавителя.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Основные физико-химические свойства используемых в работе веществ

Бисфенол А (дифенилолпропан) $C_{15}H_{16}O_2$

Представляет собой твердые гранулы белого цвета (1-2 мм). Молярная масса $M = 228,29$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.ст имеет плотность $\rho = 1037,6$ кг/м³, температура плавления $T_{n\perp} = 156\text{-}157^{\circ}\text{C}$. Растворимость в воде — низкая. Растворим в этиловом спирте, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, дихлорэтане, диизопропиловом эфире, бензоле. Вещество использовалось без дополнительной очистки. Регистрационный номер CAS 80-05-7.

Анилин (аминобензол, фениламин) $C_6H_5NH_2$

Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. Молярная масса $M = 93,127$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.ст имеет плотность $\rho = 1,022$ г/см³, температура кипения $T_{k\perp} = 184,4^{\circ}\text{C}$, температура плавления (затвердевания) $T_{n\perp} = -5,89^{\circ}\text{C}$. Плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит. Перед использованием перегоняли при атмосферном давлении при температуре кипения. Регистрационный номер CAS 62-53-3.

o-Толуидин (2-метилбензоламин, 2-метиланилин) C_7H_9N

Представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость с характерным аминовым запахом. Молярная масса $M = 107,15$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.ст имеет плотность $\rho = 0,9984$ г/см³, температура кипения $T_{k\perp} = 200,3^{\circ}\text{C}$, температура плавления (затвердевания) $T_{n\perp} = -24,4^{\circ}\text{C}$. Плохо растворяется в воде, хорошо — в этаноле, диэтиловом

эфире и бензole. На воздухе постепенно окисляется, темнея до красно-коричневого цвета. Ядовит, токсичен при вдыхании и контакте с кожей. Перед использованием перегоняли при атмосферном давлении при температуре кипения. Регистрационный номер CAS 95-53-4.

м-Толуидин (3-метилбензоламин, 3-метиланилин) C₇H₉N

Представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с характерным запахом. Молярная масса $M = 107,15$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.мт имеет плотность $\rho = 0,9891$ г/см³, температура кипения $T_{kun} = 203^\circ\text{C}$, температура плавления (затвердевания) $T_{nl} = -30,4^\circ\text{C}$. Плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях, таких как этанол, диэтиловый эфир и бензол. На воздухе может окисляться, особенно под действием света, приобретая желтоватую или коричневатую окраску. Ядовит. Перед использованием перегоняли под вакуумом. Регистрационный номер CAS 106-49-0.

п-Толуидин (4-метилбензоламин, 4-метиланилин) C₇H₉N

Бесцветные или светло-жёлтые кристаллы (при комнатной температуре) с аминовым запахом. Молярная масса $M = 107,15$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.мт имеет плотность $\rho = 0,9619$ г/см³, температура кипения $T_{kun} = 200,5^\circ\text{C}$, температура плавления (затвердевания) $T_{nl} = 44,5\text{--}45^\circ\text{C}$. Практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, эфире и бензоле. На свету и воздухе окисляется, приобретая красновато-коричневый оттенок. Токсичен, обладает канцерогенными свойствами. Перед использованием перегоняли при атмосферном давлении при температуре кипения. Регистрационный номер CAS 108-44-1.

Гексахлорциклотрифосфазен P₃N₃Cl₆

Бесцветные ромбические кристаллы, хорошо растворяется в органических растворителях, реагирует с водой. Продукт компании «Sigma-

Aldrich», чистота 99%. Очистка: стандартная перекристаллизация из насыщенного раствора н-гексана. $M = 347,7$ г/моль, $T_{n,i} = 113^\circ\text{C}$, $\rho = 1,98$ г/см³ (20°C). Регистрационный номер CAS 940-71-6.

Триэтиламин C₆H₁₅N

Прозрачная, бесцветная жидкость, имеет сильный рыбный запах, граничащий с аммиачным. Ограниченно растворим в воде, хорошо растворим в ацетоне, бензоле, хлороформе, диоксане, тетрагидрофуране. Очистка: простая перегонка. $M = 101,19$ г/моль, $T_{kun} = 89,4^\circ\text{C}$, $\rho = 0,728$ г/см³ (20°C). Регистрационный номер CAS 121-44-8.

Параформальдегид (параформ) OH(CH₂O)_nH (n = 8 – 100)

Продукт полимеризации формальдегида, состоящий из 8 – 100 мономеров — остатков формальдегида. Параформальдегид имеет легкий запах формальдегида. При температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.ст имеет плотность $\rho = 1,42$ г/см³, температура кипения $T_{kun} = 120^\circ\text{C}$. Параформальдегид при хранении выделяет небольшое количество формальдегида и, возможно, является канцерогеном. Использовали без дополнительной очистки. Регистрационный номер CAS 30525-89-4.

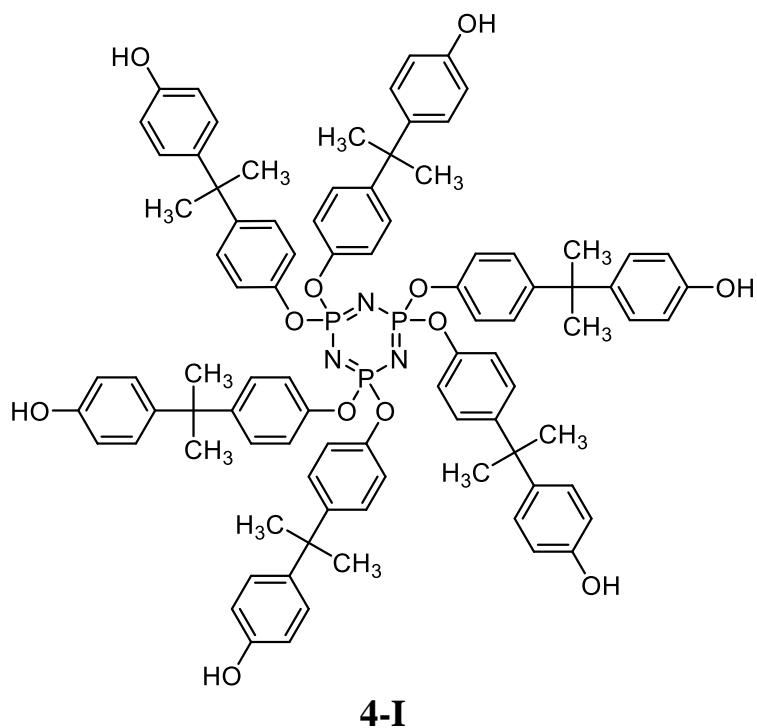
Этанол (этиловый спирт, этилгидроксид) C₂H₅OH

Представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным спиртовым запахом. Продукт компании «Sigma-Aldrich», чистота 98%. $M = 46,07$ г/моль, $T_{kun} = 78,37^\circ\text{C}$, $\rho = 0,789$ г/см³ (20°C). Смешивается с водой, эфирами, ацетоном и большинством органических растворителей. Легковоспламеняющийся, образует взрывоопасные пары с воздухом. Очистка: перегонка с осушающими агентами. Регистрационный номер CAS 64-17-5.

Дихлорметан (хлористый метилен) CH₂Cl₂

Представляет собой бесцветную летучую жидкость со сладковатым запахом, напоминающим хлороформ. Продукт компании «Merck», чистота 98%. $M = 84,93$ г/моль, $T_{кип} = 39,6^\circ\text{C}$, $\rho = 1,326$ г/см³ (20°C). Плохо растворяется в воде, но хорошо смешивается с большинством органических растворителей (этанолом, эфиром, ацетоном). Обладает наркотическим действием, токсичен при вдыхании, возможен канцерогенный эффект. Очистка: промывка концентрированной серной кислотой с последующей перегонкой над P_2O_5 или молекулярными ситами. Регистрационный номер CAS 75-09-2.

Смеси гидроксиарилоксифосфазена 4-I и бисфенола А в мольных соотношениях 1:18, 1:10 и 1:6, соответственно.



Смеси представляют собой белый порошок. Получены взаимодействием избытка бисфенола А и гексахлорциклотрифосфазена.

Толуол (метилбензол) C_7H_8

Бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом, проявляет слабое наркотическое действие. Молярная масса $M = 92,14$ г/моль, при температуре 20°C и давлении 760 мм.рт.мт имеет плотность $\rho = 0,867$ г/см³, температура кипения $T_{\text{кип}} = 110,6^{\circ}\text{C}$, температура плавления $T_{\text{пл}} = -95^{\circ}\text{C}$. Смешивается в неограниченных количествах с углеводородами, многими спиртами, простыми и сложными эфирами, не смешивается с водой, горюч. Продукт фирмы «Компонент реактив». Перед использованием перегоняли при атмосферном давлении и температуре кипения. Регистрационный номер CAS 108-88-3.

Бис(2-метоксиэтил) эфир (диглил) C₆H₁₄O₃

Бесцветная жидкость с легким эфирным запахом. Смешивается с водой, спиртом, циклическими простыми эфирами. С водой образует азеотропную смесь. Продукт компании «Sigma-Aldrich», чистота 99%. Очистка не проводилась. $M = 134,17$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 162^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,944$ г/см³ (20°C). Регистрационный номер CAS 111-96-6.

1,4-Диоксан C₄H₈O₂

Бесцветная жидкость с эфирным запахом. Смешивается с водой, спиртом, циклическими простыми эфирами. С водой образует азеотропную смесь. Продукт компании ООО «Компонент-Реактив, ЧДА. Очистка: к заданному объему диоксана добавляли 5% (об.) концентрированной серной кислоты и кипятили с обратным холодильником 1 час для разрушения пероксидов. После добавляли металлический натрий и снова кипятили с обратным холодильником 1 день и затем перегоняли. $M = 88,11$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 101^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,033$ г/см³ (20°C). Регистрационный номер CAS 123-91-1.

Сульфат магния (сернокислый магний, эпсомная соль) MgSO₄

Представляет собой белый гигроскопический порошок. Молярная масса $M = 120,37$ г/моль, температура плавления $T_{\text{пл}} = 1137^{\circ}\text{C}$. Растворим в

этаноле, глицерине и диэтиловом эфире. Не растворим в ацетоне. Использовали без дополнительной очистки. Регистрационный номер CAS 7487-88-9.

Петролейный эфир (нефтяной эфир, лигроин) C₅–C₇

Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом бензина. Продукт компании «Acros Organics», чистота 98%. $M = 70$ -100 г/моль (зависит от состава), $T_{kip} = 40\text{--}60^\circ\text{C}$, $\rho = 0,65 \text{ г/см}^3$ (20°C). Нерастворим в воде, смешивается с эфиром, бензолом, хлороформом. Легко воспламеняется, пары образуют взрывоопасные смеси с воздухом. Очистка: перегонка в инертной атмосфере. Регистрационный номер CAS 8032-32-4.

4.2 Методики синтезов

4.2.1 Синтез соединения ВА-а

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 10 г (0,0438 моль) бисфенола А, 8,159 г (0,0876 моль) анилина и 16 мл толуола. Раствор нагревали до 60°C до полного растворения бисфенола А, затем загружали 6,071 г (0,184 моль) параформальдегида. Реакцию проводили при температуре 80°C в течение 6 часов, далее реакционную массу растворили в 50 мл толуола, нижний водный слой отделяли на делительной воронке, а верхний толуольный раствор продукта 2 раза промывали дистиллированной водой. Раствор олигомеров в толуоле сушили прокаленным сульфатом магния и далее отфильтровали, отгоняли толуол под вакуумом, продукт сушили при 100°C . Выход светло-желтого порошкообразного вещества составил 97 %.

4.2.2 Синтез соединения ВА-mt

В круглодонную колбу объёмом 50 мл, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, загрузили 10 г (0,0438 моль) бисфенола А, 8,159 г (0,0876 моль) м-толуидина и 16 мл толуола. Раствор нагревали до 60°C, пока бисфенол А полностью не растворился. Затем загрузили 6,071 г (0,184 моль) параформальдегида. Реакцию проводили при температуре 80°C в течение 6 ч; затем реакционную массу растворили в 50 мл толуола, нижний водный слой отделили на делительной воронке, а верхний толуольный раствор продукта дважды промыли дистиллированной водой. Раствор олигомеров в толуоле высушивали прокалённым сульфатом магния, затем отфильтровали, толуол отогнали под вакуумом, а продукт высушивали при 100°C. Выход светло-желтого порошкообразного вещества составил 97%.

4.2.3 Получение гексakis-(2-метиланилин)циклотрифосфазена

В двугорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную мешалкой с верхним приводом и обратным холодильником, загружали 10 г (0,0287 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 18,76 мл о-толуидина (0,1751 моль, $\rho = 0,9984$ г/мл), 24,4 мл триэтиламина (0,1751 моль, $\rho = 0,726$ г/мл) и растворяли компоненты в 40 мл 2-метоксиэтилового эфира. Синтез проводился в течении 5 часов при температуре кипения растворителя. По окончанию реакции с помощью вакуум-роторного испарителя отгоняли растворитель, промывали дважды дистиллированной водой. Затем полученный продукт растворяли в 20 мл этанола и кипятили с обратным холодильником 1 час. После чего с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера отделяли маточный раствор, разбавляли 10 мл дистиллированной воды и отправляли на кристаллизацию. После кристаллизации повторяли процедуру кипячения в этаноле до получения белого с тонким розовым оттенком порошка. Затем сушили полученный порошок в вакуум-сушильном

шкафу до постоянной массы. Продукт представляет собой белый кристаллический порошок с розоватым оттенком на свету. Выход составил 83%.

4.2.4 Получение гексakis-(3-метиланилин)циклотрифосфазена

В двугорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную мешалкой с верхним приводом и обратным холодильником, загружали 10 г (0,0287 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 18,93 г м-толуидина (0,1751 моль, $\rho = 0,9891$ г/мл), 24,4 мл триэтиламина (0,1751 моль, $\rho = 0,726$ г/мл) и растворяли компоненты в 40 мл 2-метоксиэтилового эфира. Синтез проводился в течении 4 часов при температуре кипения растворителя. По окончанию реакции с помощью вакуум-роторного испарителя отгоняли растворитель, промывали дважды дистиллированной водой. Затем полученный продукт дважды промывали в смеси дихлорметана и петролейного эфира с соотношением компонентов 1:1 соответственно. После чего с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера отделяли маточный раствор. Затем сушили полученный порошок в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт представляет собой белый кристаллический порошок. Выход составил 88%.

4.2.5 Получение гексakis-(4-метиланилин)циклотрифосфазена

В двугорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную мешалкой с верхним приводом и обратным холодильником, загружали 10 г (0,0287 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 18,73 г пара-толуидина (0,1751 моль), 24,4 мл триэтиламина (0,1751 моль, $\rho = 0,726$ г/мл) и растворяли компоненты в 40 мл 2-метоксиэтилового эфира. Синтез проводился в течении 4 часов при температуре кипения растворителя. По окончанию реакции с помощью вакуум-роторного испарителя отгоняли растворитель, промывали дважды дистиллированной водой. Затем полученный продукт дважды

промывали в смеси дихлорметана и петролейного эфира с соотношением компонентов 1:1 соответственно. После чего с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера отделяли маточный раствор. Затем сушили полученный порошок в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт представляет собой белый кристаллический порошок с желтоватым оттенком на свету. Выход составил 89%.

4.2.6 Синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов на основе смесей гидроксиарилоксициклотрифосфазенов и бисфенола А

В круглодонную колбу объемом 50 мл загрузили смесь из гидроксиарилоксициклотрифосфазена и избытка бисфенола А (общая масса 5 г), анилин 2,91 г и растворитель – толуол (30 мл), включили перемешивание и нагрев. Сначала нагревали до температуры равной 110°C, после растворения смеси, понизили температуру до 80°C, и по достижении этой температуры, загрузили в колбу 2,15 г параформальдегида. Далее температуру поднимали до 90°C и вели синтез в течение 8 часов. После чего реакционную смесь разбавляли толуолом (100 мл) и промывали водой и насыщенным раствором хлорида натрия на делительной воронке. Далее раствор продукта в толуоле сушили над прокаленным сульфатом магния для удаления остаточной воды, отфильтровывали от сульфата магния и отгоняли толуол на роторном испарителе. После сушки при 100°C выход светло-желтого порошкообразного продукта составлял 88-90% от рассчитанного.

4.2.7 Отверждение фосфазенсодержащих бензоксазинов на основе смесей гидроксиарилоксициклотрифосфазенов и бисфенола А

Фосфазенсодержащие бензоксазины на основе гидроксиарилоксициклотрифосфазенов и бисфенола А отверждали по 2 часа при 180 и 200°C и затем 1 час при 210°C, перед отверждением образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 30 мин.

4.2.8 Получение композиций на основе ВА-mt

Для определения влияния синтезированного фосфазенового соединения на воспламеняемость и термические свойства бензоксазина были приготовлены и исследованы композиции. Бензоксазиновый мономер ВА-mt расплавляли при 140°C и добавляли в расплав мономера соответствующие модификаторы и перемешивали до равномерного распределения ариламиноциклотрифосфазена в ВА-mt. По окончании процесса полученные композиции использовали в том виде, в каком они были получены, для исследования отверждения, и отверждали при температуре 180°C в течение 6 ч для измерения температуры стеклования.

Таблица 4.1 – Рецептуры загрузок ВА-mt с ариламиноциклотрифосфазеном.

ВА-mt + PN-ot		
Масса мономера, г	Масса PN-ot, г	Масс.% модификатора от массы мономера, %
1,52	0,16	10
1,56	0,31	20
1,47	0,44	30
ВА-mt + PN-mt		
Масса мономера, г	Масса PN-mt, г	Масс.% модификатора от массы мономера, %
1,5	0,15	10
1,5	0,30	20
1,5	0,45	30
ВА-mt + PN-pt		
Масса мономера, г	Масса PN-pt, г	Масс.% модификатора от массы мономера, %
1,5	0,15	10
1,62	0,31	20
1,55	0,46	30

4.2.9 Получение композиций на основе ЭД-20

Для исследования возможности ступенчатой полимеризации в гибридных системах были приготовлены композиции на основе эпоксидной

смолы ЭД-20 с ААФ. Модификаторы вводили в смолу в стехиометрических количествах, рассчитанных на полное замещение всех шести NH-групп катализатора (в соответствии с таблицей загрузок), и тщательно перемешивали до получения однородной системы. Полученные композиции использовали для исследования отверждения.

Таблица 4.2 – Рецептуры загрузок ЭД-20 с ариламиноциклотрифосфазеном.

ЭД-20 + 6PN-ot		
Масса мономера, г	Масса PN-ot, г	Количество замещённых групп NH в фосфазене
0,70	0,51	6
ЭД-20 + PN-mt		
Масса мономера, г	Масса PN-mt, г	Количество замещённых групп NH в фосфазене
0,70	0,52	6
ЭД-20 + PN-pt		
Масса мономера, г	Масса PN-pt, г	Количество замещённых групп NH в фосфазене
1,61	1,14	6

4.2.10 Получение связующего на основе ВА-mt, PN-mt, ЭД-20

Для создания гибридной полимерной системы с улучшенными свойствами был разработан тройной состав на основе бензоксазинового мономера ВА-mt, фосфазенового катализатора PN-mt и эпоксидной смолы ЭД-20. Оптимальные стехиометрические соотношения компонентов были рассчитаны на основании предыдущих экспериментов, которые показали наибольшую эффективность катализатора PN-mt.

Таблица 4.3 – Рецептуры загрузок ВА-mt, PN-mt, ЭД-20.

1 ВА-mt + 0,33 PN-mt + 2 ЭД-20			
Масса мономера, г	Масса PN-mt, г	Масса смолы, г	Масса образца, г
1,50	0,50	3,00	5

4.3 Методы анализа

4.3.1 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

^1H и ^{13}C ЯМР – спектры регистрировали на спектрометре Bruker AV600 на частоте 600 и 151 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , а в качестве внутреннего стандарта TMS. ^{31}P ЯМР – спектры регистрировали на спектрометре Bruker CXP-200 на частоте 81 МГц, растворитель d -ДМСО, внутренний стандарт 85 %-ная фосфорная кислота.

4.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) осуществляли на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в атмосфере азота (20 мл/мин) со скоростью нагревания 10 град/мин.

4.3.3 Гельпроникающая хроматография

ГПХ проводили на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), оснащенном каскадом последовательно соединенных колонок Styragel Precolumn (4.6*30 мм, 20 мкм) + Styragel HR 4 (4.6*300 мм, 5 мкм) + Styragel HR 1 (4.6*300 мм, 5 мкм) и рефрактометрическим детектором. Температура элюирования 60°C, рефрактометрическое детектирование, элюент диоксан, скорость потока 0,35 мл/мин, объем образца 5 мкл. Калибровку проводили по полистирольным стандартам молекулярных масс в диапазоне молекулярных масс 350-200 000 Да. Расчет ММР и молекулярных масс проводили с помощью опции GPC для программы LC Solution / Lab Solutions (Shimadzu, Япония).

4.3.4 Матричная лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия (MALDI-TOF)

Матричная лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия (MALDI-TOF) выполнена на приборе «Bruker Auto Flex II».

4.3.5 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе Netzsch STA Jupiter в корундовых тиглях без крышки на воздухе и в потоке аргона со скоростью 70 мл/мин в интервале температур 50-900°C со скоростью нагревания 20 град/мин, массы образцов составляли 10-16 мг.

4.3.6 Хроматомасс-спектрометрия

Жидкостную хроматографию с масс-спектрометрией методом электроспрея (LC-MS) выполняли на приборе Agilent 1100 градиентным элюированием в системе ацетонитрил-вода на колонке Reprosil-Pur Basic C18 250 4,6 мм, с ионной ловушкой «LC-MSD-Trap-SL».

4.3.7 Элементный анализ

Элементный анализ был осуществлен в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН методом спектрофотометрии.

4.3.8 ИК-спектроскопия

Для определения структуры полученной композиции использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали на спектрометре Nicolet 380 в спектральном диапазоне 4000–500 см^{-1} с точностью по волновому числу 0.01 см^{-1} , используя приставку нарушенного полного внутреннего отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные методики синтеза бензоксазиновых мономеров типа А на основе бисфенола А и анилина, а также их фосфазеновых аналогов на основе гидроксиарилоксифосфазенов ($\Gamma\text{Ar}\Phi$) и проведенный анализ продуктов позволяет сделать выводы о том, что:

- 5%-й избыток параформальдегида способствует уменьшению побочных олигомеров со свободными NH и OH-группами, что позволяет на стадии выделения продукта отказаться от трудоемкой стадии промывки реакционной смеси щелочным раствором для удаления указанных примесей;
- на основе предварительно синтезированных гидроксиарилоксифосфазенов могут быть получены негорючие бензоксазины с содержанием гексафункционального фосфазенового компонента до 50%.

Рассмотренная возможность применения фосфазенов в качестве катализатора полимеризации и антипирена одновременно при получении полимеров на основе ВА-mt с введенным ГХФ или продуктам его взаимодействия с анилином (PN-a) и *o*, *m*, *n*-толуидинами (PN-ot, PN-mt, PN-pt соответственно), а также тетразамещенного геминального производного PN-mt(4) и ГФФ позволяет сделать следующие выводы:

- PN-a оказался неприменим из-за плохой совместимости с матрицей, а ГФФ не влиял на полимеризацию, но проявлял свойства антипирена аддитивного типа. PN-(*o*, *m*, *p*)t, PN-mt(4) и особенно ГХФ понижали тепловой эффект и температуру полимеризации до 180-150°C, которая в их присутствии приобретала выраженный двухстадийный характер;
- каталитическая активность фосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазина снижалась в ряду: **ГХФ > PN-mt(4) > PN-mt ≈ PN-ot > PN-pt > PN-a > ГФФ** (не активен). Введение 10 м.ч. и более любого из фосфазенов позволяло достичь категории негорючести V-0 по стандарту UL-94;

– получены полностью негорючие ковалентно-связанные трехкомпонентные системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен.

Дальнейшими направлениями исследования является разработка связующих каталитического отверждения и полимерных композиционных материалов на основе разработанных композиций. Реализация данных направлений позволит расширить область применения исследуемых композиций и повысить их эксплуатационные свойства.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

ВА-а – бензоксазин на основе бисфенола-А и анилина

ВА-м – бензоксазин на основе бисфенола-А и меламина

ВНРР-м – бензоксазин на основе бис(4-гидроксифенил) фенилфосфиноксида

ВНРРР-м – бензоксазин на основе бис (4-гидроксифеноксифенил) фенилфосфиноксида

ВНРРО-м – бензоксазин на основе бис (4-гидроксифенокси) фенилфосфиноксида

DGEBA – диглицидиловый эфир бисфенола-А

DOPO – 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфазен-10-оксид

DOPO-2Me – 9,10-дигидро-9-окса-10- (1-гидрокси-1-метилэтил) фосфазен-10-оксид

DPA-а – 4,4-бис (4-гидроксифенил) валериановая кислота

d – ДМСО – дейтерированный диметилсульфоксид

ESI⁺ – ионизация распылением в электронном поле

M – молекулярная масса, г/моль

MALDI – TOF – матричная лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия

M_n – среднечисловая молекулярная масса

M_w – среднемассовая молекулярная масса

m/z – отношение массы к заряду иона

а.е.м. – атомная единица массы

ГАрФ – гидроксиарилоксифосфазен

ГПХ – гельпроникающая хроматография

ГХФ – гексахлорциклогексифосфазен

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

KI – кислородный индекс

KO – коксовый остаток

м.д. – миллионная доля

ПБз – полибензоксазин

$T_{5\%}$ – температура 5-% потери массы, °C

$T_{10\%}$ – температура 10-% потери массы, °C

T_{kup} – температура кипения, °C

$T_{пл}$ – температура плавления, °C

T_c – температура стеклования, °C

ТГА – термогравиметрический анализ

ЯМР – ядерная магнитный резонанс

δ_H – химический сдвиг протона, м.д.

δ_C – химический сдвиг углерода, м.д.

δ_P – химический сдвиг фосфора, м.д.

ρ – плотность, г/см³

44О-а – бензоксазин на основе 4,4'-дигидроксибензофенона и анилина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 560 р.
2. Bowers D.J. et al. Structure and conformation of the medium-sized chlorophosphazene rings // Inorg Chem. 2014. Vol. 53, № 17. P. 8874–8886.
3. Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Elsevier, 2017. 1128 р.
4. Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров: кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 159 р.
5. Allcock H.R. et al. A new route to the phosphazene polymerization precursors, Cl₃P=NSiMe₃ and (NPCl₂)₃ // Inorganic chemistry. 1999. Vol. 38, № 2. P. 280–283.
6. Stokes H. On the chloronitrides of phosphorus // Journal of the American Chemical Society. Vol. 19. P. 782–796.
7. Phosphorus-Nitrogen Compounds. 1972.
8. Gleria M., de Jaeger R. Aspects of phosphazene research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. Springer Verlag, 2001. Vol. 11. P. 1–45.
9. Terekhov I.V. et al. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // Russ J Appl Chem. 2013. Vol. 86, № 10. P. 1600–1604.
10. Dirè S. et al. Hydroxylated Cyclophosphazene/Silica Hybrid Materials: Synthesis and Characterization | Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials [Electronic resource]. 2002. URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021254228525> (accessed: 01.05.2025).
11. Medici A. et al. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // Macromolecules. 1992. Vol. 25. P. 2569–2574.

12. Киреев В.В. et al. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-дигидроксидифенил-2,2-пропана // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. 2011. Vol. 53, № 7. P. 1142–1149.
13. Gu X. et al. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin // European Polymer Journal. 2011. Vol. 47, № 5. P. 903–910.
14. Zhu L. et al. Fully Crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] Microspheres via Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties // Marcomolecular Reaction Engineering. 2007. Vol. 1, № 1. P. 45–52.
15. Mathew D., Nair R., Ninan K. Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal- and flame-retardant characteristics // Polymer International. 2000. Vol. 49, № 1. P. 48–56.
16. Terekhov I.V. et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2017. Vol. 192, № 5. P. 544–554.
17. Sirotin I.S. et al. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // Polymer Science, Series B. 2013. Vol. 55. P. 241–251.
18. Mark J.E., Allcock H.R., West R. Inorganic Polymers, Second Edition. Oxford university press. Oxford, 2005. 335 p.
19. Terekhov I.V. et al. Hexa-Para-Aminophenoxy-cyclo-Triphosphazene as a Curing Agent/Modifier for Epoxy Resins // International Polymer Science and Technology. 2015. Vol. 42, № 7. P. 31–34.
20. Аракелян А., Христофорова И. Биоразлагаемые полимеры // Сборник статей Международной научно-практической конференции 28 мая 2017 г. Екатеринбург, 2017. Vol. 3. P. 37–39.

21. Holly F.W., Cope A.C. J. Am. Chem. Soc // Condensation products of aldehydes and ketones with oaminobenzyl alcohol and o-hydroxy benzylamine. 1944. Vol. 66. P. 1875–1879.
22. Burke W.J. J. Am. Chem. Soc // 3,4-Dihydro-1,3,2H-benzoxazines. Reaction of psubstituted phenols with N,N-dimethylolamines. 1949. Vol. 71. P. 609–612.
23. Ishida H., Agag T. Handbook of benzoxazine resins. Elsevier, 2011.
24. Reiss G., et al. Advances in Polymer Synthesis. 1985. P. 27–49.
25. Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Sciene and Technology. Elsevier, 2017.
26. Burke W.J., Hammer C.R., Weatherbee C. J. Org. Chem // Bis-m-oxazines from hydroquinone. 1961. Vol. 26. P. 4403–4407.
27. Fields D.L., Miller J.B. J. Am. Chem. Soc // Reynolds D.D. Mannich-type condensation of hydroquinone, formaldehyde, and primary amines. 1962. Vol. 27. P. 2749–2753.
28. Bilman J.H., Dorman L.C. J.Med. Chem. // 2-Substituted 1,3-bis-(ohydroxybenzyl)-imidazolidines. 1963. Vol. 6. P. 701–705.
29. Комагоркина А.В. Успехи в химии и химической технологии // Синтез бензоказинов на основе дифенолов и гидроксиарилоксифосфазенов. 2017. Vol. XXXI, № 11. P. 52–54.
30. Lin C.H., et al. J. Polym. Sci. A Polym. Chem // Synthesis of a benzoxazine with precisely two phenolic OH linkages and the properties of its high-performance copolymers. 2013. Vol. 51. P. 2686–2694.
31. Tang Z. Molecules // . Synthesis and fungicidal activity of novel 2,3-disubstituted-1,3-benzoxazines. 2012. Vol. 17. P. 8174–8185.
32. Richers M.T. J. Am.Chem. Soc // Redox-neutral a-oxygenation of amines: reaction development and elucidation of the mechanism. 2014. Vol. 136. P. 6123–6135.

33. Wu Y. RSC Adv // Brønsted acid-promoted [3+3] cycloaddition of azomethine ylides with quinone monoimine: a practical method towards dihydrobenzoxazine. 2015. № 5. P. 84290–84294.
34. Sugimoto H., Nakamura S., Ohwada T. Adv. Synth. Catal // Generation and application of oquinone methides bearing various substituents on the benzene ring. 2007. Vol. 349. P. 669–679.
35. Belostotskaya I.S., et al. Russ. J. Org. Chem // New opportunities for Duff reaction. 2005. Vol. 41. P. 703–706.
36. Vengatesan M.R. Polym. Int // Ultrasound-assisted synthesis of benzoxazine monomers: thermal and mechanical properties of polybenzoxazines. 2013. Vol. 62. P. 127–133.
37. Ramaiyan M., Muthusubramanian S. Indian J. Chem // Synthesis and biological activity of 6- alkyl/chloro-3-{4-(6-alkyl/chloro-2H-benzo [e][1, 3]oxazin-3 (4H)-yl) phenyl}- 3, 4-dihydro-2H-benzo [e][1, 3] oxazines. 2010. Vol. 49. P. 1083–1087.
38. Masesane I.B., Muriithi E., Tabane T.H. Bull. Chem. Soc. Ethiop // Simple grinding-induced reactions of 2-aminobenzyl alcohol and benzaldehyde derivatives: a rapid synthetic route to 3,1-benzoxazines. 2014. Vol. 28. P. 301–304.
39. Lin C.H. Polym. Chem // . Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies. 2012. Vol. 3. P. 935–945.
40. Takeichi T., Kano T., Agag T. Polymer // Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets. 2005. Vol. 46. P. 12172–12180.
41. Wu X., et al. Polymer // Well-defined organic–inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: Synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines. 2011. Vol. 52, № 19. P. 4235–4245.
42. Lin C.H., et al. J. Polym. Sci. A Polym. Chem // Synthesis and properties of flame-retardant benzoxazines by three approaches. 2006. Vol. 44. P. 344–3468.

43. Zu'n'iga C., et al. Polym. Degrad. Stab // Phosphorus flame retardant polybenzoxazine foams based on renewable diphenolic acid. 2013. Vol. 98. P. 2617–2626.
44. Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S.P. Self termination of ring opening reaction of p-substituted phenol-based benzoxazines: An obstructive effect via intramolecular hydrogen bond // Journal of Heterocyclic Chemistry. Vol. 46, № 4. P. 714–721.
45. Laobuthee A. et al. Asymmetric Mono-oxazine: An Inevitable Product from Mannich Reaction of Benzoxazine Dimers // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2001. Vol. 123, № 41. P. 9947–9955.
46. Sudo A. et al. Selective Formation of Poly(N,O-acetal) by Polymerization of 1,3-Benzoxazine and Its Main Chain Rearrangement // Macromolecules. American Chemical Society, 2008. Vol. 41, № 23. P. 9030–9034.
47. Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C. Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: Electronic effects // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2008. Vol. 46, № 10. P. 3353–3366.
48. Ishida H., Sanders D.P. Regioselectivity of the ring-opening polymerization of monofunctional alkyl-substituted aromatic amine-based benzoxazines // Polymer. 2001. Vol. 42, № 7. P. 3115–3125.
49. Wang M.W., Jeng R.J., Lin C.H. Study on the Ring-Opening Polymerization of Benzoxazine through Multisubstituted Polybenzoxazine Precursors // Macromolecules. American Chemical Society, 2015. Vol. 48, № 3. P. 530–535.
50. Soto M. et al. Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures: 8 // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 8, № 8. P. 278.
51. Phenolic Resins: A Century of Progress / ed. Pilato L. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.

52. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. Springer Science & Business Media, 2013. 584 p.
53. Chutayothin P., Ishida H. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds // Macromolecules. American Chemical Society, 2010. Vol. 43, № 10. P. 4562–4572.
54. Sini N.K., Endo T. Toward Elucidating the Role of Number of Oxazine Rings and Intermediates in the Benzoxazine Backbone on Their Thermal Characteristics // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. Vol. 49, № 22. P. 8466–8478.
55. Mukherjee S., Amarnath N., Lochab B. Oxazine Ring-Substituted 4th Generation Benzoxazine Monomers & Polymers: Stereoelectronic Effect of Phenyl Substituents on Thermal Properties // Macromolecules. American Chemical Society, 2021. Vol. 54, № 21. P. 10001–10016.
56. Ohashi S. et al. Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: the first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines // Polym. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 7, № 46. P. 7177–7184.
57. Martos A., Sebastián R.M., Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents // European Polymer Journal. 2018. Vol. 108. P. 20–27.
58. Ohashi S. et al. Quantitative studies on the p-substituent effect of the phenolic component on the polymerization of benzoxazines // Polym. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 9, № 31. P. 4194–4204.
59. Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C. Carboxylic acid-containing benzoxazines as efficient catalysts in the thermal polymerization of benzoxazines.
60. Lyu Y. et al. Electronic effects of asymmetric and meta-alkoxy substituents on the polymerization behavior of bis-benzoxazines // Polym. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 11, № 4. P. 800–809.

61. Rajasekar S., Hari N. Synthesis and polymerization of benzoxazine molecules with electron-withdrawing group substitution and ring-opening polymerization // High Performance Polymers. SAGE PublicationsSage UK: London, England, 2016.
62. Ishida H., Sanders D.P. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines.
63. Wang Y.-X., Ishida H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers.
64. Liu C. et al. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design // Macromolecules. American Chemical Society, 2011. Vol. 44, № 12. P. 4616–4622.
65. Zhang K. et al. Synthesis, polymerization kinetics and thermal properties of *para*-methylol functional benzoxazine // Reactive and Functional Polymers. 2018. Vol. 129. P. 23–28.
66. Baqar M. et al. Polymerization behavior of methylol-functional benzoxazine monomer // Reactive and Functional Polymers. 2013. Vol. 73, № 2. P. 360–368.
67. Wirasate S. et al. Molecular origin of unusual physical and mechanical properties in novel phenolic materials based on benzoxazine chemistry // Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol. 70, № 7. P. 1299–1306.
68. Ishida H., Allen D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy // Polymer. 1996. Vol. 37, № 20. P. 4487–4495.
69. Jubsilp C. et al. Curing kinetics of Benzoxazine–epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95, № 6.
70. Sudo A. et al. Benzoxazine-containing formulations polymerizable/curable at low temperature: pat. US8318878B2 USA. 2012.
71. Wang H. et al. The effect of curing cycles on curing reactions and properties of a ternary system based on benzoxazine, epoxy resin, and imidazole. 2013. Vol. 127, № 3. P. 2169–2175.

72. Ishida H., Krus C.M. Macromolecules // Synthesis and Characterization of Structurally Uniform Model Oligomers of Polybenzoxazine. 1998. Vol. 31, № 8. P. 2409–2418.
73. Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: pat. US5543516A USA. 1996.
74. Ning X., Ishida H. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry // Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. 1994. Vol. 32, № 6. P. 1121–1129.
75. Krishnadevi K., Selvaraj V. New J. Chem // Development of halogen-free flame retardant phosphazene and rice husk ash incorporated benzoxazine blended epoxy composites for microelectronic applications. 2015. Vol. 39, № 8. P. 6555–6567.
76. Sun J., Wang X., Wu D. ACS Appl. Mater. Interfaces // Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics. 2012. Vol. 4, № 8. P. 4047–4061.
77. Jun Ko Y. Advanced Materials Research // Structural Study of Bisphenol-A Benzoxazine by Tandem Mass Analysis. 2012. Vol. 560–561. P. 62–65.
78. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе: кандидат химических наук. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 129 p.
79. Sirotin I.S. et al. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines: 6 // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 12, № 6. P. 1225.
80. Onuchin D.V., et al. Polym. Sci. Ser. B // Features of Curing of a Diane Epoxy Oligomer Modified with Epoxyphosphazene. Vol. 60, № 2. P. 182–187.

81. Krevelen D.W. van, Krevelen D.W., Nijenhuis K. te. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Elsevier, 2009. 1004 p.
82. Сиротин И.С., Петракова Б.В., Киреев Б.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов: 5–6 // Пластические массы. 2022. Vol. 1, № 5–6. P. 4–12.
83. Bornosuz N.V. et al. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines: 2 // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 13, № 2. P. 263.
84. Bornosuz N.V. et al. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing: 18 // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 13, № 18. P. 3111.
85. Ishida H., Sanders D.P. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines. P. 13.
86. Bornosuz N.V. et al. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing // Polymers. 2021. Vol. 13, № 18. P. 3111.
87. Bornosuz N.V. et al. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines // Polymers. 2021. Vol. 13, № 2. P. 263.
88. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // J. polym. sci., C Polym. symp. 2007. Vol. 6, № 1. P. 183–195.
89. Stutz H., Mertes J., Neubecker K. Kinetics of thermoset cure and polymerization in the glass transition region // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1993. Vol. 31, № 7. P. 1879–1886.

90. Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data // *Thermochimica Acta*. 2002. Vol. 388, № 1–2. P. 289–298.
91. Salla J.M., Ramis X. Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures // *Polym. Eng. Sci.* 1996. Vol. 36, № 6. P. 835–851.
92. Wang P. et al. Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: Preparation, thermal stability, and flame retardance // *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 149. P. 69–77.
93. Li C. et al. Study on thermal degradation mechanism of a cured aldehyde-functional benzoxazine // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 29. P. 22593–22600.
94. Ran Q., Gu Y., Ishida H. Thermal Degradation Mechanism of Polybenzoxazines // *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* / ed. Ishida H., Froimowicz P. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 171–204.
95. Hemvichian K., Ishida H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC–MS // *Polymer*. 2002. Vol. 43, № 16. P. 4391–4402.