

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

На правах рукописи

**Петракова Виктория Вячеславовна**

**Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Сиротин И.С.

Научный консультант:

Доктор химических наук,

профессор

Киреев В.В.

Москва – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Получение бензоксазинов различными методами.....	9
1.2 Одностадийный синтез в массе.....	10
1.3 Синтез бензоксазина через структуру о-гидроксибензиламина.....	11
1.4 Бензоксазиновые мономеры на основе диаминов.....	13
1.5 Альтернативные источники энергии для проведения синтеза бензоксазиновых мономеров.....	21
1.6 Полимеризация 1,3-бензоксазинов с раскрытием цикла.....	22
1.7 Влияние структуры бензоксазиновых мономеров на способность их к полимеризации и на свойства полимера.....	30
1.8 Применение и свойства бензоксазинов.....	37
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1 Исходные реагенты.....	42
2.2 Методики синтезов.....	44
2.3 Методы анализа.....	48
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	50
3.1 Получение монобензоксазинов на основе фенолов и ароматических аминов различного строения.....	50
3.2 Получение дибензоксазинов на основе ароматических диаминов, фенола и параформальдегида.....	54
3.3 Исследование строения монобензоксазина и полимера на его основе методом рентгено-фотоэлектронного анализа.....	58
3.4 Термические и реологические свойства бензоксазиновых мономеров на основе диаминов.....	71
3.5 Термические свойства и огнестойкость полибензоксазинов на основе диаминов.....	74

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	80
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	83

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Развитие современной техники и таких ее отраслей как авиационно-космическая, электронная, машиностроительная и других требует создания новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенными механическими свойствами, долговечностью, термическими характеристиками и негорючестью. В то же время важна экономическая составляющая производства ПКМ – доступность исходных мономеров и олигомеров, и их стоимость; немаловажным фактором является также технологичность производства ПКМ.

В 40-60 гг. основными связующими для ПКМ были феноло- и аминоформальдегидные олигомеры, но после 60-х годов стали широко использовать эпоксидные смолы. В последнее время внимание исследователей все чаще привлекают полибензоксазины – «родственники» фенольных и аминоформальдегидных смол. Их получают из таких же исходных соединений – (аминов, фенолов, формальдегида) путем одновременного взаимодействия указанных веществ.

Отличительной особенностью моно- и олигобензоксазинов является их способность к термической полимеризации при температуре выше 200 °С без выделения побочных летучих продуктов, препятствующих образованию в ПКМ плотной однородной структуры.

Несмотря на обилие работ по синтезу и использованию бензоксазиновых мономеров, олигомеров и полимеров до сих пор точно не установлены механизм полимеризации бензоксазинового цикла и пути регулирования свойств образующихся полимеров.

### **Степень разработанности темы**

Первые бензоксазиновые мономеры были получены еще в 40-х годах XX века, хотя 1,3-бензоксазины в то время рассматривались только как объект органического синтеза. В 90-е годы XX века появились данные, что эти соединения

могут использоваться в качестве термореактивных полимеров и связующих при производстве полимерных композиционных материалов. К настоящему моменту накоплено значительное количество исследований по синтезу, свойствам, применению бензоксазиновых мономеров различных классов, а также продолжается поиск новых бензоксазиновых мономеров с целью улучшения их переработки и свойств.

### **Цель работы**

Общей целью настоящей диссертации является уточнение механизма полимеризации моно- и дибензоксазинов, установление строения образующихся полимеров, выявление их свойств и возможностей регулирования последних подбором исходных соединений и варьированием условий полимеризации.

### **Задачи работы**

1. Выявить особенности полимеризации модельного монобензоксазина, состав и строение образующегося полимера.
2. Оценить роль побочных превращений при термической полимеризации монобензоксазина.
3. Синтезировать дибензоксазины на основе диаминов, установить их строение и оптимальные условия полимеризации.
4. Оценить реологические, термические и другие характеристики полибензоксазинов и возможные пути их переработки в ПКМ.

### **Научная новизна**

На примере модельного соединения 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина с использованием методов ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, а также рентгено-фотоэлектронной спектроскопии установлено строение образующегося полибензоксазина, оказавшегося вопреки известным данным полимеризации циклических соединений, трехмерным, нерастворимым, неплавким полимером.

Найдено, что ответственными за образование трехмерного полимера являются побочные реакции активного центра с формированием метилольных групп и их участие в структурообразовании.

С использованием ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии установлены оптимальные условия синтеза и строение дибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенил-метана и его хлорпроизводного (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана).

На основании анализа термических и реологических характеристик дибензоксазинов выявлено наличие у них широкого температурного интервала между началом течения и образованием трехмерного полимера, что делает возможным их переработку современными методами.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Установление особенностей полимеризации соединений с бензоксазиновыми циклами расширяет существующие представления о полимеризации гетероциклов и протекающих при этом побочных реакциях.

В связи с доступностью, относительно невысокой стоимостью исходных компонентов, возможностью синтеза моно- и дибензоксазинов на стандартном оборудовании, они представляют интерес для использования в ПКМ различного назначения. Перспективность полибензоксазинов подтверждена возможностью их переработки в изделия современными методами.

### **Методология и методы исследования**

В настоящей работе синтезируемые бензоксазиновые мономеры, олигомеры были идентифицированы с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопии, ИК-спектрометрии, а их состав подтвержден рентгено-фотоэлектронной спектроскопией и химическими методами.

Термические и реологические свойства мономеров, олигомеров и полимеров были изучены с помощью современных измерительных приборов, в соответствии

ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009), ГОСТ 33403-2015, ГОСТ Р 57950-2017 (ИСО 6721-10:2015).

### **Положения, выносимые на защиту**

- Синтез модельного монобензоксазина 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина и исследование продуктов его полимеризации методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии.
- Синтез дибензоксазинов на основе ароматических диаминов различного строения, исследование их структуры, термических и реологических свойств.
- Подбор оптимальных условий для получения бензоксазинов на основе диаминов.
- Установление закономерностей образования полимеров при термической полимеризации бензоксазиновых мономеров и олигомеров с раскрытием оксазинового цикла.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность результатов подтверждена использованием ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  – спектроскопии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, калориметрии и масс-спектрометрии.

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ в том числе 4 статьи в высокорейтинговых журналах и 5 тезисов докладов в сборниках научных конференций: XV Международный Конгресс по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, Россия, 2019 г.), XXVI Международный научный молодежный форум «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019 г.), XXVII Международный научный молодежный форум «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020 г.), 4th International Symposium on Polybenzoxazines 2021 (Luxemburg, 2021 г.), II Зезинская школа конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, Россия, 2022 г.).

### **Личный вклад соискателя**

Соискатель разработал методы синтеза исследуемых соединений и принял непосредственное участие в обработке первичных экспериментальных данных и интерпретации результатов, подготовил материалы для публикаций.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 4 научные работы, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах, данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 95 страниц, включая 18 рисунков, 9 таблиц, библиографию из 118 наименований.

Автор выражает огромную признательность кандидату физико-математических наук Наумкину Александру Васильевичу за помощь, оказанную при получении и описании данных по рентгено-фотоэлектронной спектроскопии.

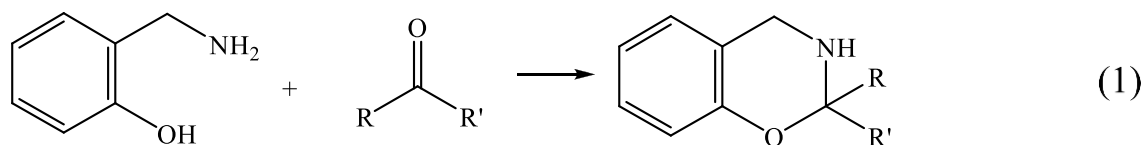


## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Бензоксазины (BZ) представляют собой гетероциклические соединения, содержащие атомы кислорода и азота в шестичленном оксазиновом кольце и могут быть синтезированы путем реакции конденсации фенолов, первичных аминов и формальдегида [1]. Бензоксазины рассматриваются как идеальный и экономически конкурентоспособный новый класс термореактивных материалов, обладающих хорошими механическими, тепловыми, термомеханическими свойствами, низким поглощением влаги, высоким содержанием углерода, огнезащитными и отличными диэлектрическими свойствами [2]. Все это дает возможность использовать бензоксазиновые соединения в качестве герметиков в электронных устройствах, матрицах и препрегах для современных композитов, клеев и покрытий в различных промышленных, инженерных и аэрокосмических областях. Однако, несмотря на их отличные физико-химические, термические, механические, диэлектрические свойства и низкую усадку, они все же требуют улучшения характеристик отверждения при низких температурах, ударной вязкости, стабильности, чтобы расширить их широкий спектр применения. Обычно бензоксазины отверждают в диапазоне 220-260 °С, что ограничивает их применение во многих областях. В последние годы были предприняты различные подходы по получению низкотемпературного отверждения бензоксазина с помощью катализаторов и структурной модификации бензоксазина [3].

### 1.1 Получение бензоксазинов различными методами

Первый бензоксазиновый мономер был получен по реакции Манниха Холли и Коупом [4] с использованием о-гидроксибензиламина и формальдегида и других альдегидов в растворе вода/бензол (1):

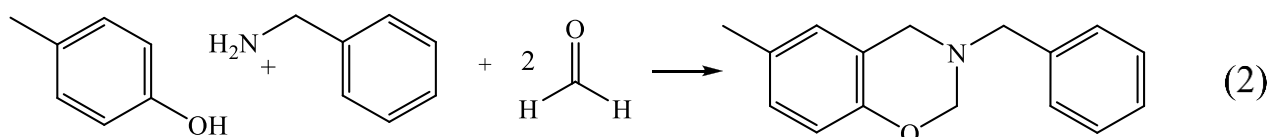


где R, R': -H, -CH<sub>3</sub>, n-Pr, n-Bu, n-Hex, Ph.

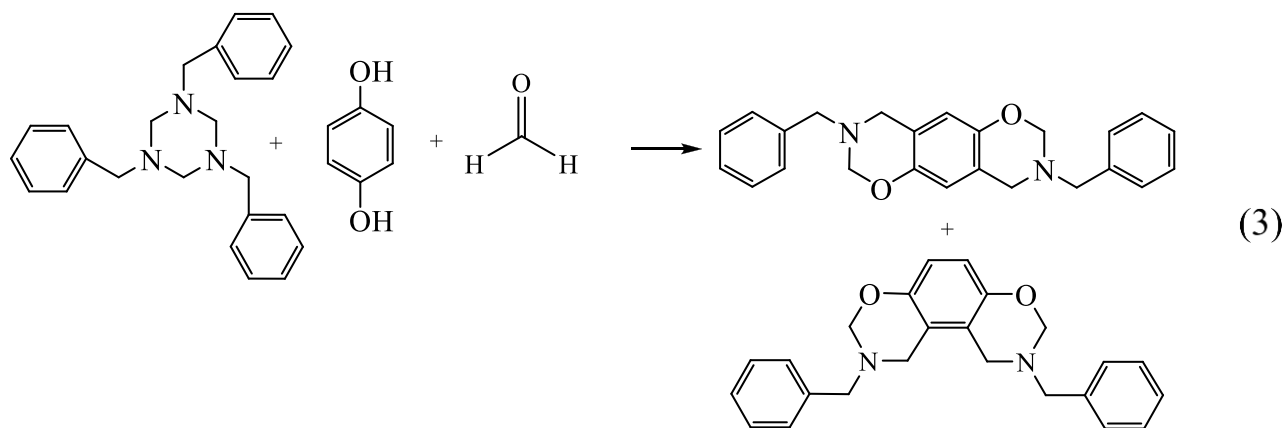
Конденсация Манниха включает аминоалкилирование кислотного протона (например, протон на углероде альдегида и кетона, протон фенолов, гетероциклических соединений и ацетиленов и т. д.) формальдегидом и амином, имеющим активные протоны [5].

## 1.2 Одностадийный синтез в массе

В 1949 году Берк [6] предложил новую и простую методику синтеза бензоксазина в одну стадию, смешением трех основных компонентов: фенола, амина и формальдегида в молярном соотношении 1:1:2, согласно уравнению (2). Этот метод был изучен в течение последних 30 лет из-за его простоты и разнообразия заместителей. Например, алкенил- [7], галоген [8,9], нитро- [9], альдегидные [9,10], циано- [11], карбоксильные [12], малеимидные [13] группы и т. д. могут быть присоединены к бензольному кольцу с использованием функциональных фенолов. Как алифатические, так и ароматические амины могут быть использованы для синтеза огромного количества бензоксазинов с различными функциональными группами. Кроме того, при использовании бисфенола А и/или диамина могут быть получены бифункциональные бензоксазины, полимеры которых имеют более высокие термические и механические свойства, чем полимеризованные монофункциональные бензоксазины. Еще одним преимуществом этого метода является синтез без использования растворителей в расплавленном состоянии [5].



Еще одним синтезом в одну стадию является метод, в котором используются реакционноспособные соединения вместо первичных аминов и формальдегида. В 1961 году Берк и его коллеги представили синтез дифункционального бензоксазина на основе гидрохинона с 1,3,5-трибензил-1,3,5-триазином, полученного по реакции формальдегида с бензиламином (3) [14,15].

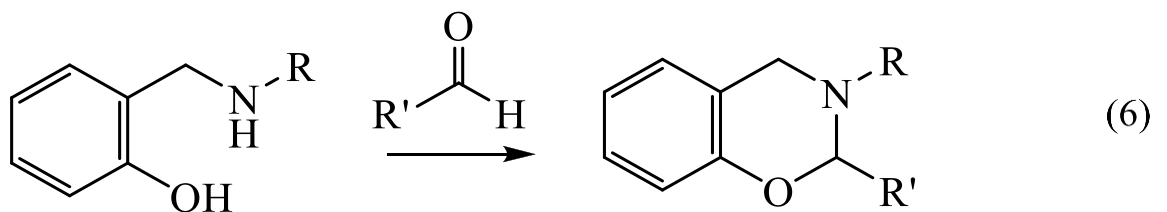
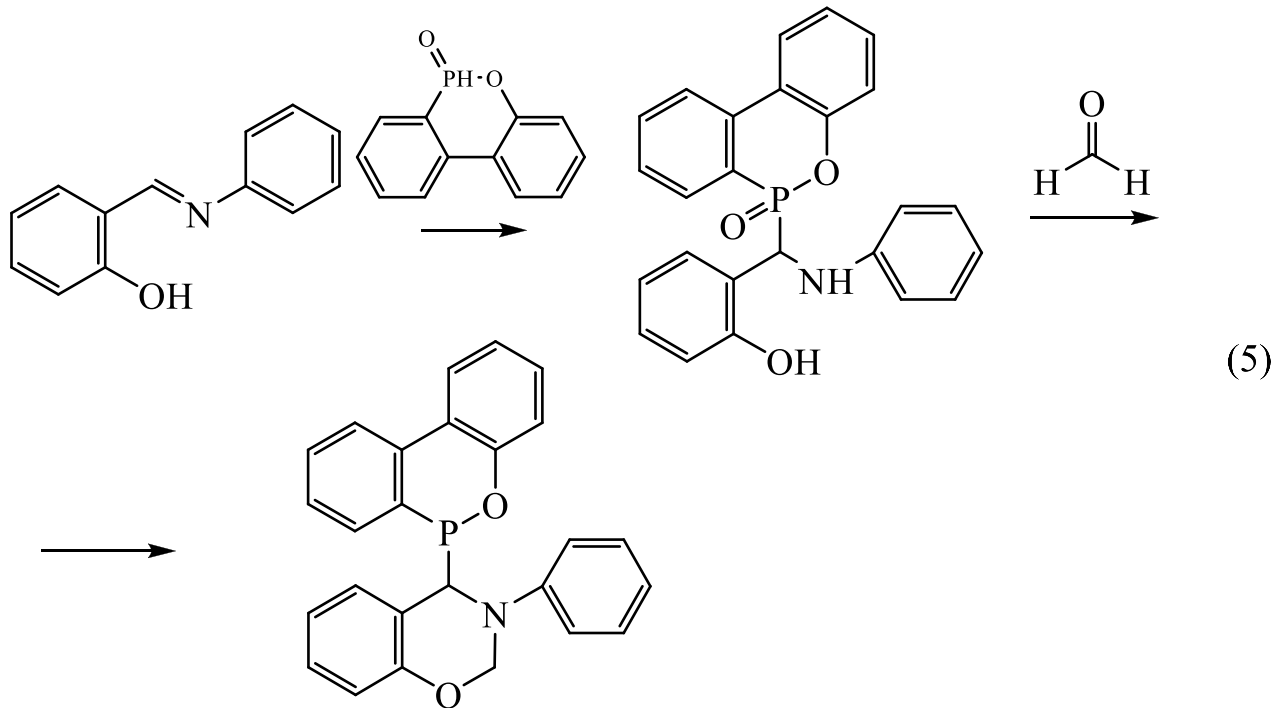
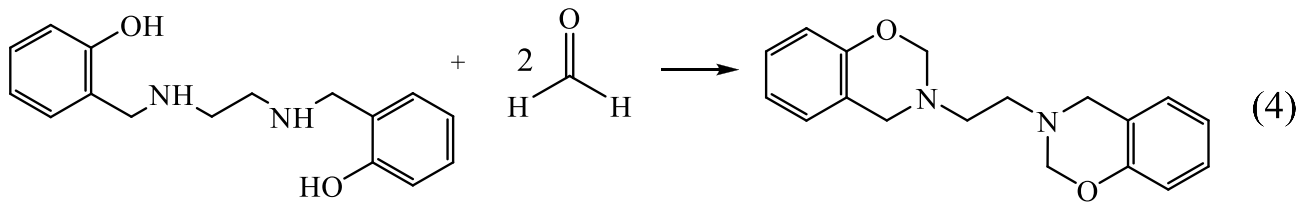


Этот метод не может быть использован в присутствии первичного амина и отличается от простой конденсации Манниха. Таким образом, этот способ пригоден в случаях, когда используются реакционноспособные фенольные соединения, такие как гидроксibenзальдегиды и изомеры гидроксibenзойной кислоты, которые своими функциональными группами реагируют с первичным амином. Данные методы расширяют выбор исходных фенолов при использовании одностадийного синтеза, давая возможность наиболее легко синтезировать бензоксазины с различными функциональными группами.

### 1.3 Синтез бензоксазина через структуру о-гидроксибензиламина

Согласно уравнению (4), бифункциональный бензоксазин был получен с помощью бис-(о-гидроксибензиламино)этана и формальдегида Биллменом и Дорманом в 1963 году [16]. Этот N-замещенный о-гидроксибензиламин широко используется в качестве исходного соединения в синтезе бензоксазинов. Как правило, о-гидроксибензиламин получается с высоким выходом за счет восстановления основания Шиффа, синтезированного из о-гидроксибензальдегида (салицилового альдегида) и первичного амина [17,18]. Значимым преимуществом этого синтеза является гибкая замена функциональных групп на оксазиновое кольцо. Например, нуклеофильная атака 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфенантрен-10-оксида (DOPO) на имино-углерод приводит к DOPO-орто-гидроксибензиламину, который был описан как исходное соединение для получения огнестойких полибензоксазинов (5) [19]. Реакция Бетти с фенолом, первичным амином и

бензальдегидом также пригодна для синтеза о-гидроксибензиламина, который является исходным соединением замещения фенильной группы бензоксазина [20]. Согласно уравнению (6), введение заместителя в оксазиновое кольцо может быть достигнуто путем замыкания кольца о-гидроксибензальдегида различными альдегидными соединениями вместо формальдегида и независимо от того какой альдегид применяется алифатический или ароматический.

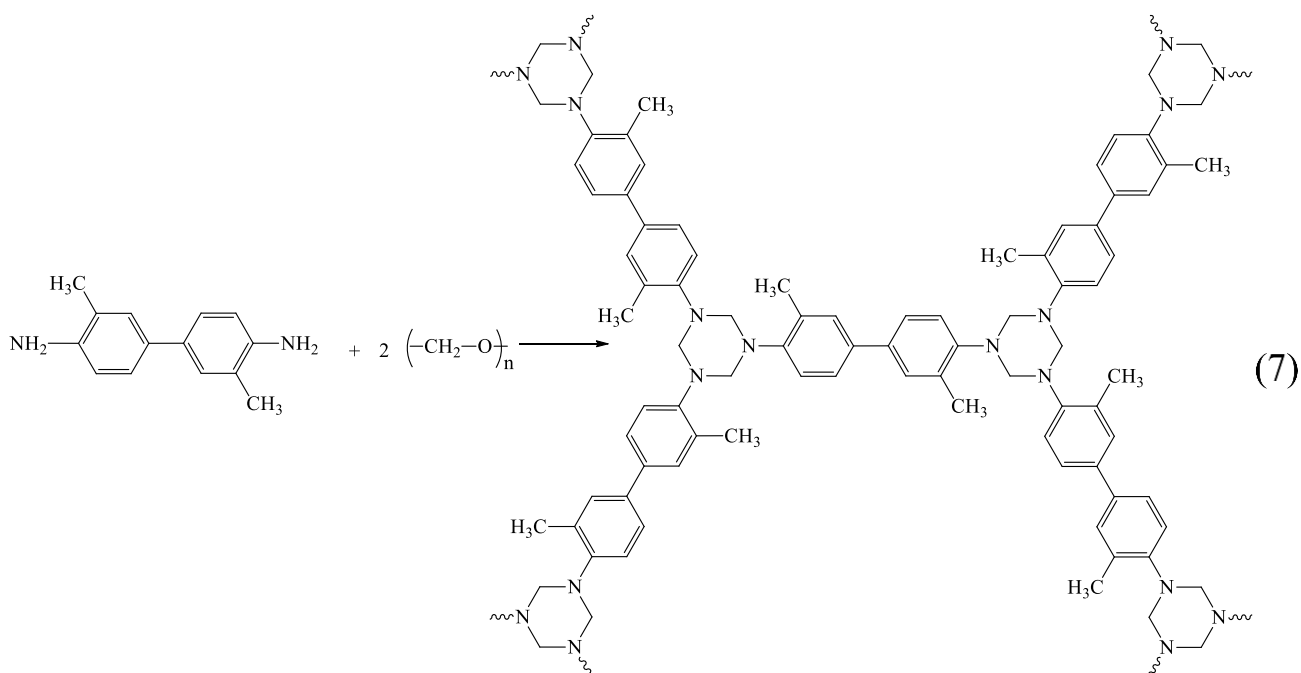


где R: Me, t-Bu, Ar; R': Me, Ar.

#### 1.4 Бензоксазиновые мономеры на основе диаминов

В сравнении с мономерами на основе дифенолов и моноаминов, бензоксазины на основе диаминов и фенолов характеризуются превосходными механическими свойствами и более высокой термо- и теплостойкостью.

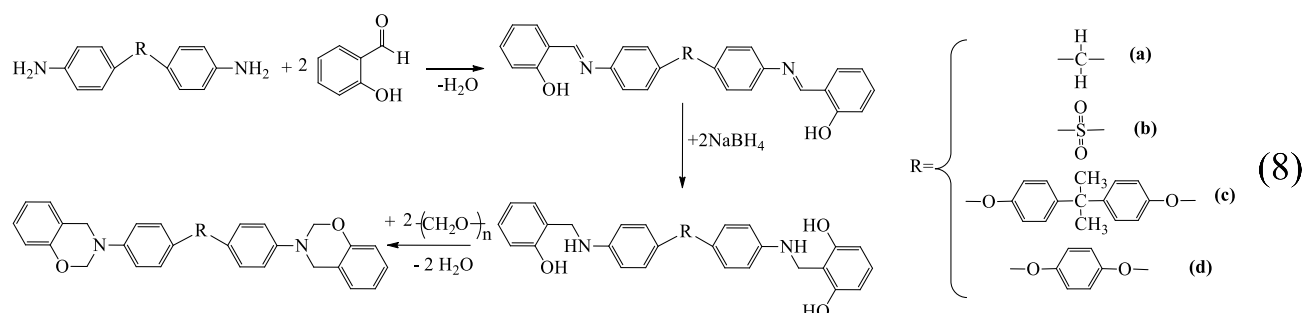
Однако, получение бензоксазинов на основе ди- и полиаминов осложнено особенностью протекания первой стадии реакции, а именно, образования сверх разветвлённых триазиновых цепей (7), которые могут приводить к гелеобразованию реакционной массы [5], что, либо ведет к снижению выхода основного продукта, либо делает полностью невозможным одностадийный синтез бензоксазинов на основе диаминов.



В работах [21,22] были получены бензоксазины на основе диаминов различного строения трехстадийным способом через основания Шиффа (8).

Для предотвращения гелеобразования следует избегать прямого контакта диамина и параформальдегида, поэтому на первой стадии реакции выбранный диамин реагирует с салициловым альдегидом с образованием основания Шиффа. Реакция протекает при комнатной температуре без катализатора, и выход продукта зависит от нуклеофильной способности ароматического диамина. Амины со слабой

электронодонорной метиленовой группой (a) или сильной электронодонорной эфирной группой (c, d) дают высокий выход продукта.



На втором этапе реакции происходит восстановление основания Шиффа натрий боргидридом при комнатной температуре (8). Далее, после очистки от натрий боргидрида проводили реакцию конденсации полученного вторичного амина с параформальдегидом при постепенном повышении температуры (8). Данную реакцию можно проводить как в среде хлороформа, так и в толуоле или 1,4-диоксане [21].

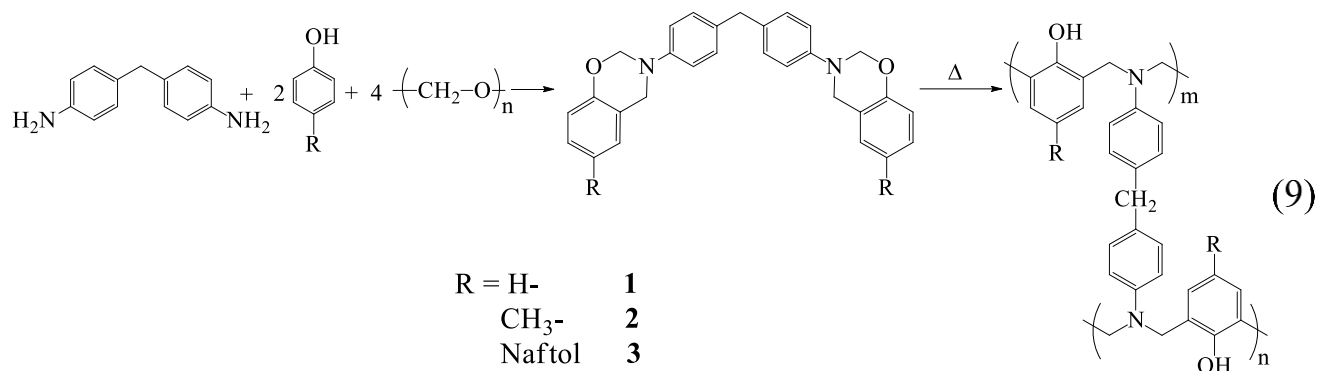
Полученные новые бензоксазины на основе ароматических диаминов могут быть полимеризованы аналогично традиционным бензоксазинам на основе ароматических дифенолов и имеют тенденцию давать структуры с более высокими  $T_g$  и лучшей термостабильностью. На данный момент требуется трехэтапная процедура получения данных бензоксазинов с целью обеспечения высокой чистоты конечного продукта, однако такой метод экономически не выгоден и достаточно трудоемок, данный способ подходит скорее для фундаментальных исследований.

Однако эту реакцию возможно упростить до одностадийного метода. Большое разнообразие ароматических диаминов позволяет получать различные структуры бензоксазинов [21]. Также имеются данные по одностадийному синтезу бензоксазиновых мономеров на основе диаминов различного строения в среде смеси растворителей толуол/этанол [23–28].

В результате гелеобразования на первом этапе реакции конденсации о бензоксазинах на основе полиаминов очень мало литературных данных и

существует лишь одна коммерческая марка бензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана, выпускаемая Shikoku Chemicals [29,30].

Бензоксазины на основе 4,4'-диаминодифенилметана (DDM) были получены по реакции (9) в среде 1,4-диоксана.



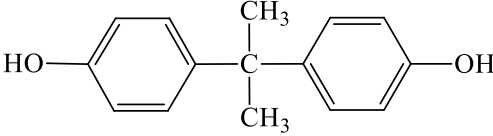
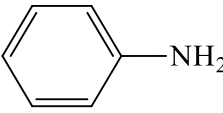
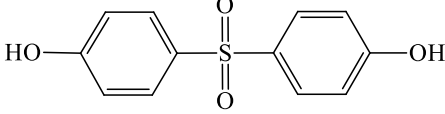
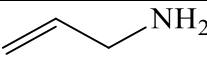
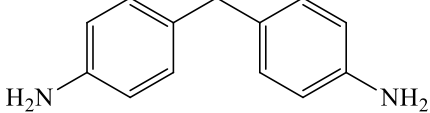
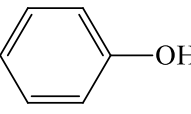
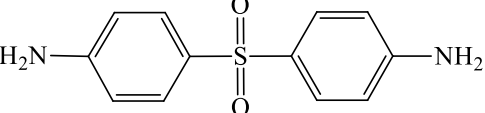
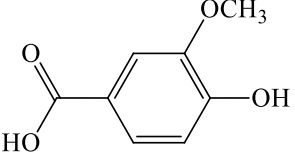
В результате температура отверждения на кривой ДСК бензоксазина на основе DDM и фенола оказалась более широкой и низкой (226 °С), чем температуры бензоксазинов на основе п-крезола (265 °С) и нафтола (256 °С) соответственно. Это связано с тем, что бензоксазин на основе фенола представлял собой смесь, содержащую фенольные структуры со свободными орто-положениями, что инициирует реакцию полимеризации бензоксазинов с раскрытием кольца, тем самым уменьшая время полимеризации и увеличивая ее скорость [31].

В работе [32] доказано, что при проведении одностадийного синтеза бензоксазинов на основе диаминов различного строения в среде смеси растворителей толуол/этанол наблюдается уменьшение содержания триазиновых структур по сравнению с проведением синтеза в толуоле. Это связано с тем, что молекулы этанола сольватируют гидроксигруппы аминспиртов на первой стадии реакции конденсации Манниха, тем самым затрудняя образование разветвленных триазиновых цепей.

Преимуществом полибензоксазинов на основе диаминов является то, что они обладают более высокими  $T_{ст}$ , по сравнению, с бензоксазинами на основе бисфенола А (Таблица 1).

Причиной может быть то, что движение сегментов в полибензоксазинах на основе диаминов более затруднено, чем в полибензоксазинах на основе бисфенола А, поскольку сшивающие структуры между ними различны [31]. Кроме того, полибензоксазины на основе диаминов обладают более высоким выходом кокса при 800 °С в атмосфере азота, а также более термостойки, в отличие от полибензоксазинов на основе дифенолов.

Таблица 1 – Сопоставление свойств бензоксазинов на основе дифенолов и диаминов

Бензоксазин	Исходные вещества		T <sub>ст</sub> , °С
ВА-а		Бисфенол А	150
		Анилин	
BS-ala		Бисфенол-S	244
		Аллиламин	
P-pd		4,4'- Диаминодифенил- метан	230
		Фенол	
Va-dds		4,4'- Диаминодифенил- сульфон	255
		Ванилин	



Большинство химических веществ, используемых для синтеза дибензоксазина, основаны на нефтяных ресурсах, которые не возобновимы. Истощающиеся запасы ископаемого топлива, возникновение экологических и экономических проблем приводят к необходимости изучения альтернативного сырья, поэтому разработка зеленых мономеров/полимеров из легко возобновляемых сырьевых материалов в последние несколько лет вызвала значительный интерес.

В работах [33,34] несколько дибензоксазиновых мономеров (Va-BBz) были получены с использованием встречающегося в природе ванилина и различных диаминов, таких как этилендиамин (EDA), 4,4'-диаминодифенилсульфон (DDS), 4,4'-диаминодифениловый эфир (DDE), 4,4'-диаминодифенилметан (DDM), 2,2'-бис[4-(4-аминофенокси)фенил]пропан (BAPP) и параформальдегида (10). Влияние структуры на поведение при отверждении и тепловые свойства оценивали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Полибензоксазины, полученные из ванилина, имеют высокую  $T_{ст}$  (202-255 °С), высокий выход кокса (52-76%) и превосходную термостабильность, благодаря высоко сшитой структуре полимера (Таблица 2).

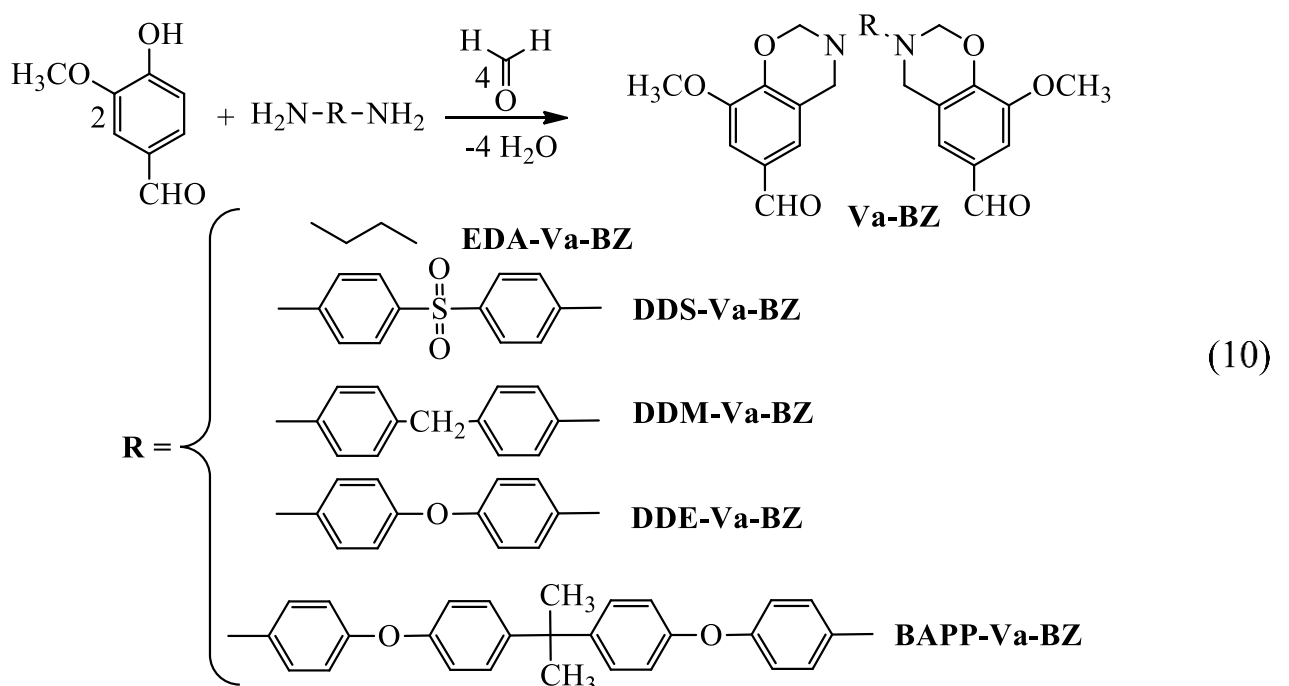
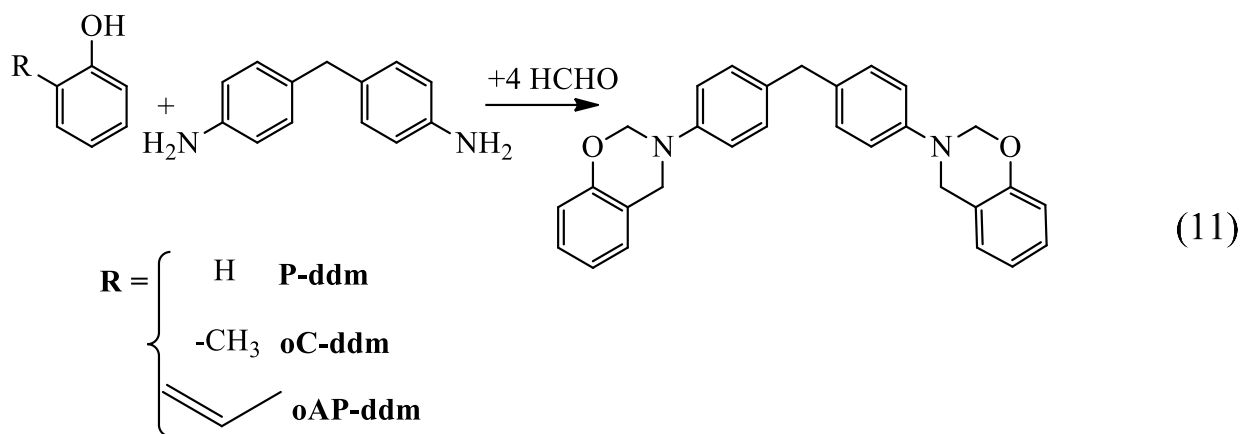


Таблица 2 – Результаты ТГА и ДСК анализа полибензоксазинов на основе ванилина и аминов различного строения

Полибензоксазин	Термические свойства отвержденных смол			
	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C	Выход кокса при 800°C, %	T <sub>ст</sub> , °C
EDA-Va-Bz	283	330	52	-
DDE-Va-Bz	322	376	54	227
DDM-Va-Bz	352	395	68	231
BAPP-Va-Bz	488	546	76	202
DDS-Va-Bz	339	391	52	255
BA-a	310	327	32	150

Полимеризация мономеров на основе ванилина происходила через раскрытие оксазинового кольца, а также декарбоксилирование формильной группы. Включение ванилина в основную цепь привело к образованию сильно сшитой структуры с лучшей термостабильностью по сравнению с бензоксазином на основе бисфенола А и анилина [35].

Введение некоторых специальных функциональных групп в молекулы бензоксазина может улучшить свойства получаемых полибензоксазинов, что обычно достигается с помощью фенол содержащего или аминосодежащего сырья [36]. Например, введение аллильной группы может эффективно повысить T<sub>ст</sub> и термическую стабильность получаемого полибензоксазина, благодаря тому, что аллильная группа может подвергаться радикальной полимеризации, что приводит к более плотной полимерной сетке при отверждении такого бензоксазина. В работе [37] был получен дифункциональный бензоксазин на основе 4,4'-диаминодифенилметана и монофенолов различного строения: фенола (P-ddm), о-аллилфенола (oAP-ddm) и о-крезола (oC-ddm) (11).



Полученные бензоксазиновые мономеры на основе 4,4'-диаминодифенилметана были отверждены под вакуумом при нагревании по 1 часу при 100, 120, 140, 160 и 180 °С, а затем при 200 °С в течение 6 часов.

Термические и механические свойства полибензоксазинов исследовали с помощью динамического механического анализа (ДМА), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Таблица 3).

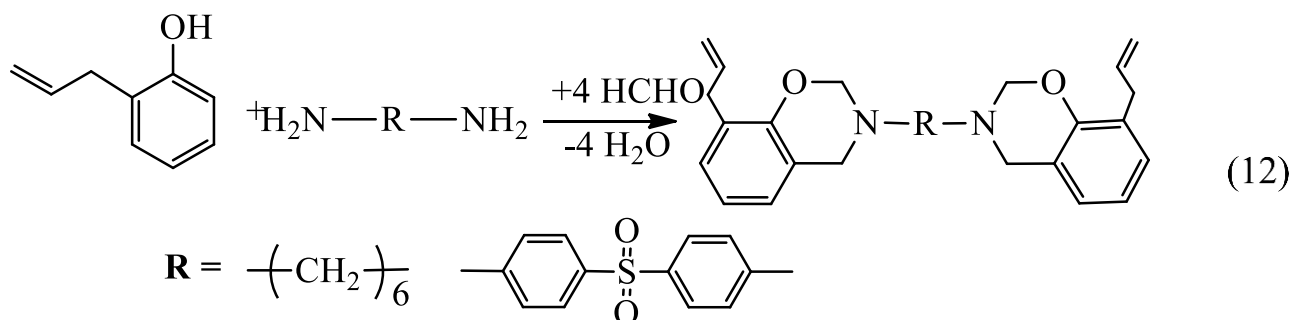
Таблица 3 – Результаты анализа ДМА, ТГА и ДСК полибензоксазинов на основе диаминодифенил метана, о-аллилфенола, фенола и о-крезола

Бензоксазиновый мономер	Модуль упругости, ГПа	$\tan \delta$	$T_{ст}$ , °С	$T_{5\%}$ , °С	Выход кокса при 800°С, %
oAP-ddm	2,1	1,37	139	324	38
oC-ddm	3,2	1,96	166	333	41
P-ddm	2,9	1,09	198	386	46

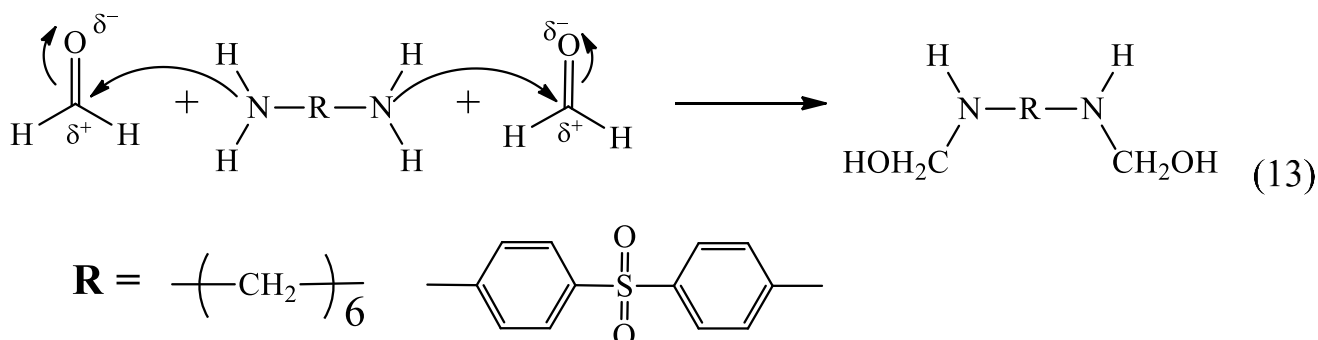
Температура стеклования и термическая стабильность полибензоксазинов с орто-заместителями ниже, чем у их аналогов без заместителей. Термическое окисление повышает начальную температуру потери веса и ускоряет деградацию полибензоксазина на основе oAP-ddm [37].

В работе [38] показано структурное влияние диаминов на синтез, полимеризацию и свойства бензоксазинов на основе о-аллилфенола.

Два аллилсодержащих бифункциональных бензоксазина (oAP-hda и oAP-dds) были синтезированы из о-аллилфенола, формальдегида и двух диаминов 1,6-гексаметилендиамина (HDA) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (DDS) по реакции (12). Реакционная способность HDA выше, чем у DDS в реакции образования бензоксазинов, а температура полимеризации oAP-hda ниже, чем у oAP-dds. Термическая стабильность поли(oAP-dds) намного выше, чем у поли(oAP-hda).



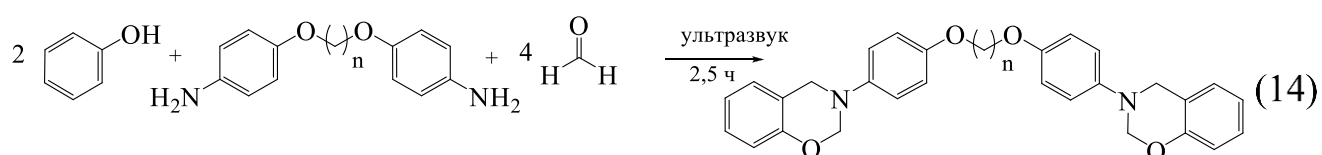
Несомненно, что разница в реакционной способности между HDA и DDS обусловлена различием в стерических и электронных эффектах, оказываемых заместителями на атом азота. С одной стороны, подвижность объемной молекулы DDS относительно ниже, чем у HDA при той же температуре, что приводит к более низкой вероятности столкновения молекул в системе о-аллилфенол/DDS/формальдегид, чем в о-аллилфенол/HDA/формальдегид. С другой стороны, электронное влияние N-заместителя играет важную роль в реакционной способности (нуклеофильности и основности) диаминов. Аминогруппа может реагировать с формальдегидом в качестве нуклеофила путем атаки электрон-дефицитного карбонильного углерода с образованием промежуточного соединения карбиноламина (13).

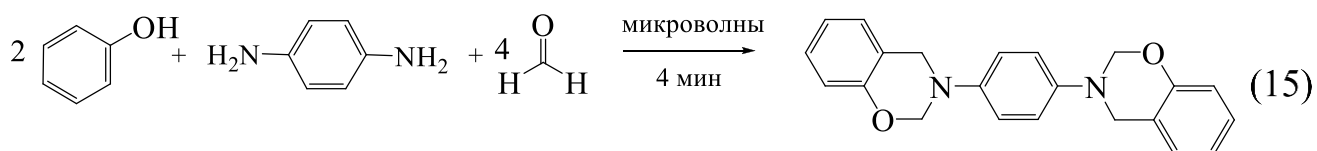


Скорость реакции также зависит от нуклеофильности аминогруппы. Основность ароматических аминов ниже, чем у алифатических, и сульфоновая группа значительно снижает электронную плотность на атоме азота в DDS. Следовательно, DDS является более слабым нуклеофилом, чем HDA, и образование оксазинового кольца в системе о-аллилфенол/DDS/формальдегид ингибируется по сравнению с реакцией системы о-аллилфенол/HDA/формальдегид. Для ароматических диаминов нуклеофильность DDS ниже, чем у DDM из-за сильного эффекта удаления электронов сульфоновой группы [38].

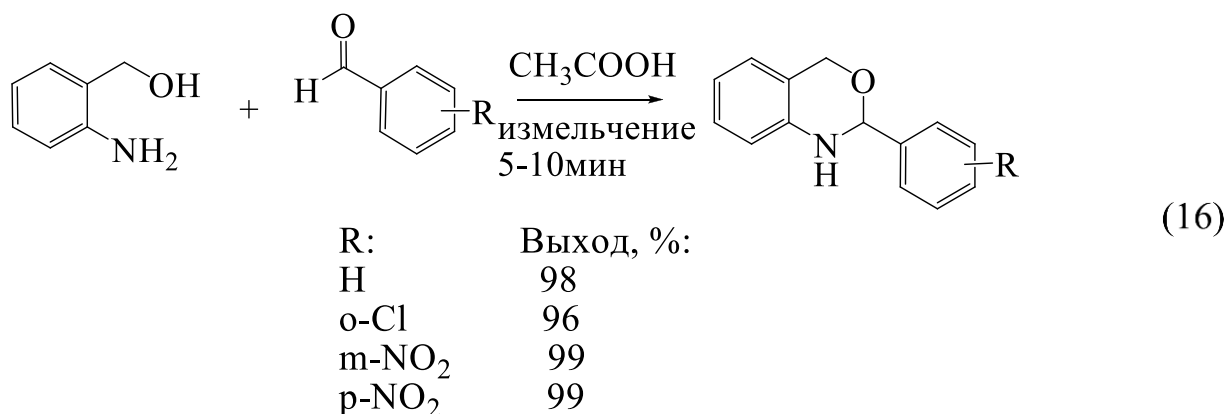
### 1.5 Альтернативные источники энергии для проведения синтеза бензоксазиновых мономеров

Для получения бензоксазинов могут быть использованы альтернативные способы нагрева, которые, как сообщается, более эффективны, чем традиционный метод нагрева. Этими альтернативными источниками энергии является ультразвуковое и микроволновое облучение, механическое шлифование. Наиболее важной проблемой синтеза бензоксазина является протекание побочных реакций при повышенной температуре. Однако альтернативные способы могут предотвратить побочные реакции путем взаимодействия при комнатной температуре или путем сокращения времени реакции, при использовании микроволнового облучения. Например, линейный алифатический эфир (14), связанный с бензоксазином, может быть синтезирован при действии ультразвуком при комнатной температуре, в отличие от метода, где реакция проходит при температуре 65 °С в течение 5 ч [39]. Микроволновое облучение может значительно сократить время реакции. Например, продолжительность реакции (15) может быть сокращена от нескольких часов до нескольких минут [40].





Хотя механическое измельчение не применяли к синтезу 1,3-бензоксазинов, но оно было успешно применено к синтезу 3,1-бензоксазина при комнатной температуре с использованием уксусной кислоты в качестве катализатора (16) [41]. Этот метод привел к значительному выходу целевого продукта за короткое время реакции при комнатной температуре. Таким образом, существует высокая вероятность того, что такой подход также может быть применим для синтеза 1,3-бензоксазина.



### 1.6 Полимеризация 1,3-бензоксазинов с раскрытием цикла

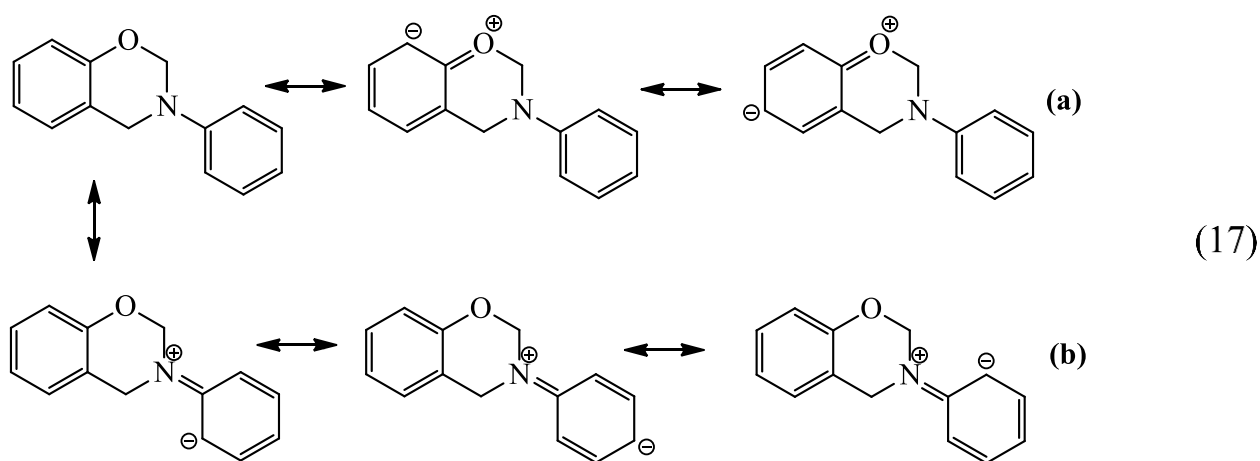
На сегодняшний день полимеризация бензоксазинов хорошо изучена, так как степень отверждения и структура бензоксазина оказывают непосредственное влияние на свойства получаемых терморезистивных материалов.

Некоторые свойства бензоксазинов, такие как высокая температура полимеризации, и ее низкая скорость накладывают определенные ограничения на использование данных соединений в промышленности. Экспериментально установлено, что с ростом температуры полимеризации, вследствие разности плотностей исходного и конечного соединений, растут и показатели усадки полимеров [42]. Именно поэтому использование методов, снижающих температуру процесса и увеличивающих его скорость и степень полимеризации –

первостепенная задача, стоящая перед исследователем. Для решения этих задач необходимо разобраться в механизме полимеризации и факторах, которые влияют на раскрытие оксазиновых циклов.

Бензоксазиновые мономеры способны полимеризоваться при повышенных температурах по катионному механизму без использования вспомогательных веществ. Как и любая другая реакция полимеризации, данный механизм имеет стадии активации, инициирования, роста и обрыва цепи.

Долгое время считали, что раскрытие оксазиновых циклов начинается из-за присутствия различных примесей после синтеза (побочные продукты реакции конденсации, остатки непрореагировавшего фенола, наличие остаточных количеств воды). Однако возможно и автокаталитическое протекание реакции отверждения [43], но для этого необходимо, чтобы соединение имело, по крайней мере, два различных положения, подходящих и достаточно активированных, для взаимодействия между собой, что и показано в резонансных структурах на схеме (17).



На схеме (17) показаны положения бензоксазинов, которые обогащены отрицательной электронной плотностью, вызванной электронной делокализацией вдоль молекулы. Можно ясно видеть, что все эти положения не только активируются, но и вступают в реакцию.

В работе [43] удалось выделить чистый бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (Р-а) и по результатам дифференциальной сканирующей

калориметрии выяснить, что возможно проведение автокаталитической реакции полимеризации, но при более высокой температуре (272 °С). Тогда как присутствие незначительных количеств *p*-метоксифенола уменьшает температуру отверждения до 266 °С.

На рисунке 1 показано различие этих двух механизмов. В случае (а) наличие примеси вызывает значительное смещение равновесия в сторону цепочечных таутомеров при более низких температурах и, следовательно, полимеризация протекает при более низкой температуре. Подобное равновесие присутствует и в механизме (b), хотя на этот раз равновесие гораздо менее благоприятно, чем в предыдущем случае, поэтому для активации кольца требуются высокие температуры.

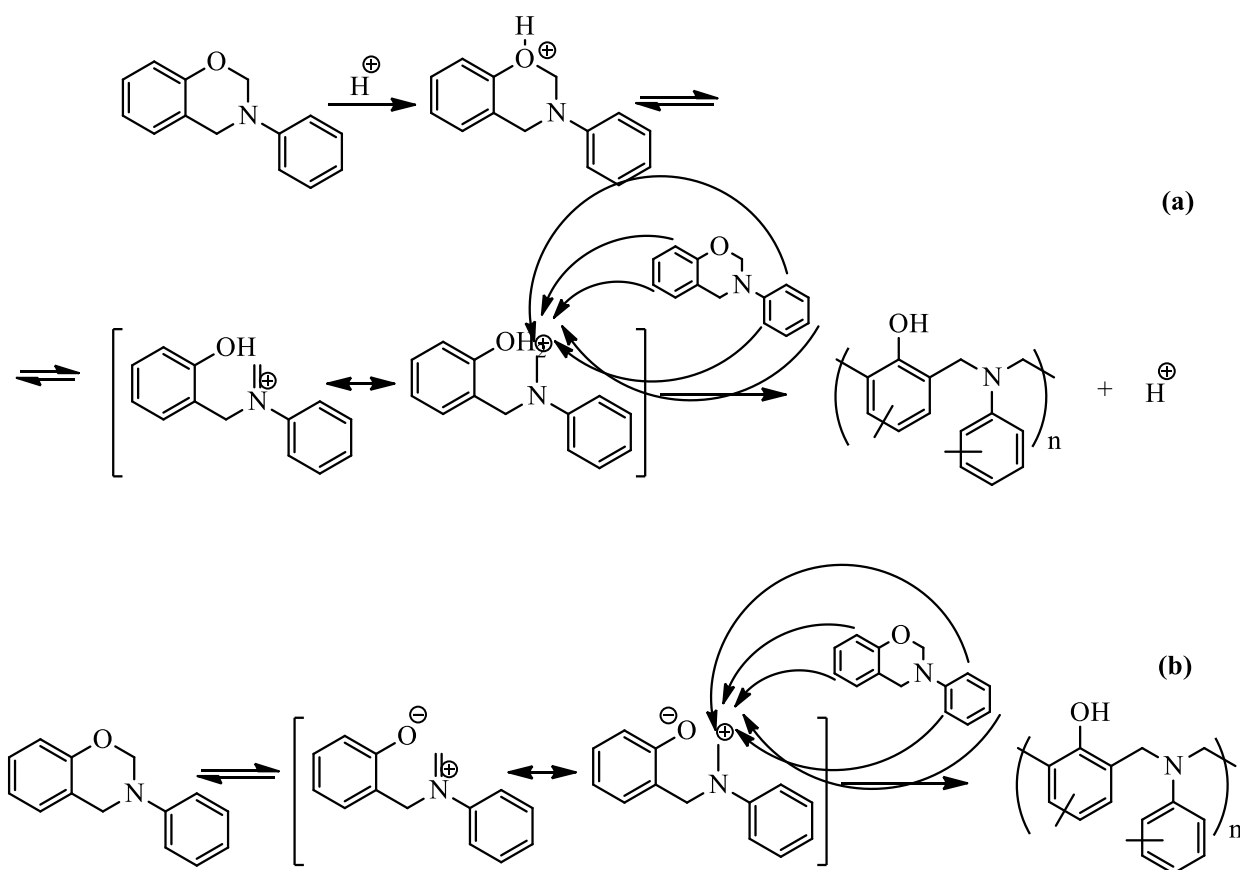


Рисунок 1 – Упрощенные механизмы полимеризации: а – классической активированной (ускоренной) полимеризации с участием вспомогательных частиц и нагревания; б – механизм только термической полимеризации



Также полимеризация бензоксазиновых мономеров может идти и по анилиновому фрагменту (Рисунок 2). Вонг и соавторы в работе [44] в ходе исследования получили бензоксазины на основе бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметана (I), о-диметилбисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметана (II) и о-диметилбисфенола А и о-тетраметилдиаминодифенилметана (III).

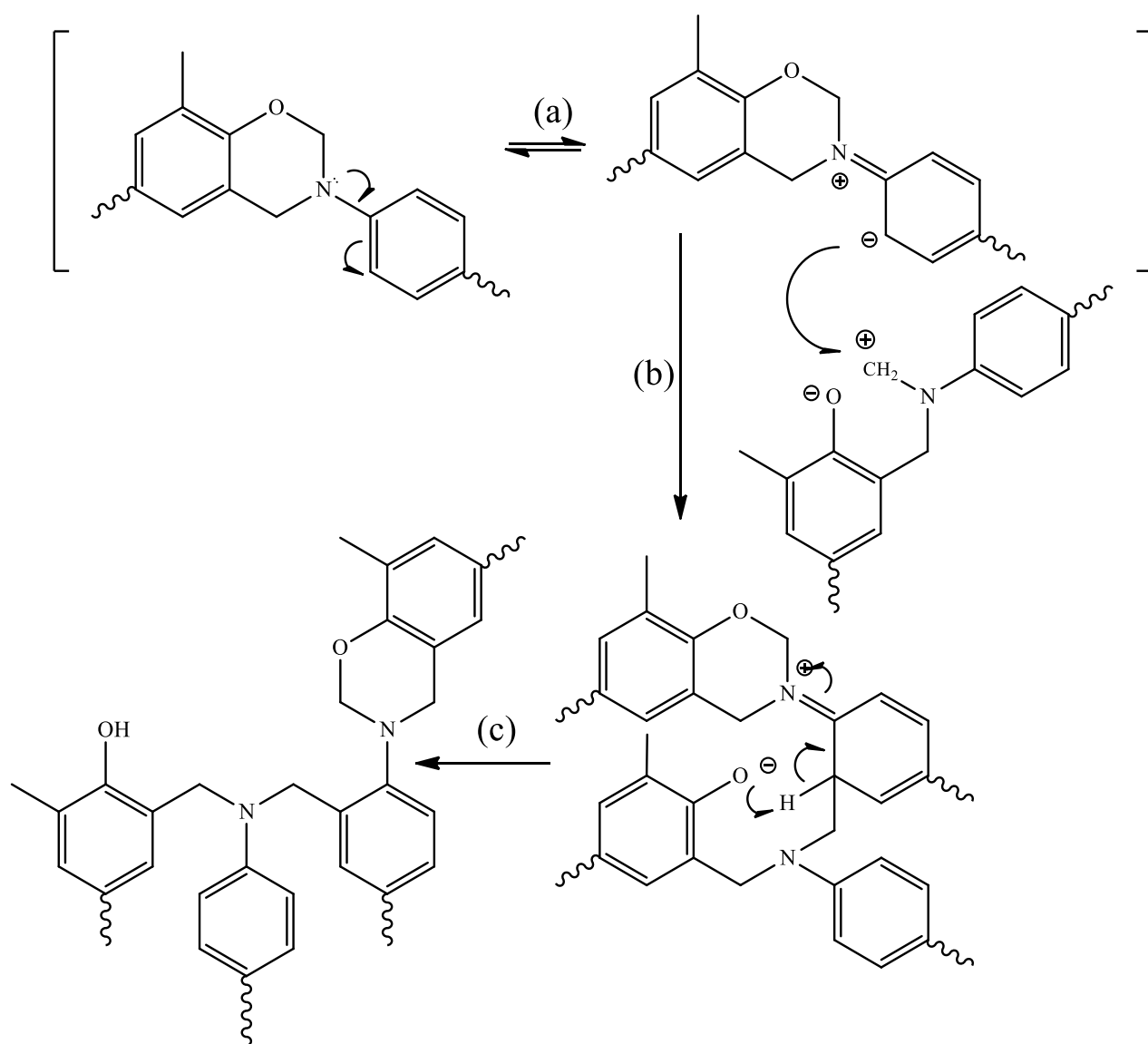
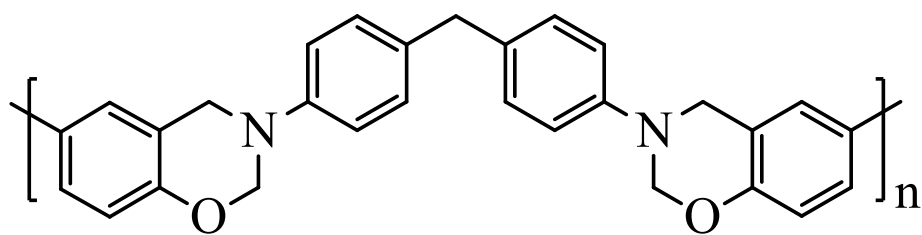
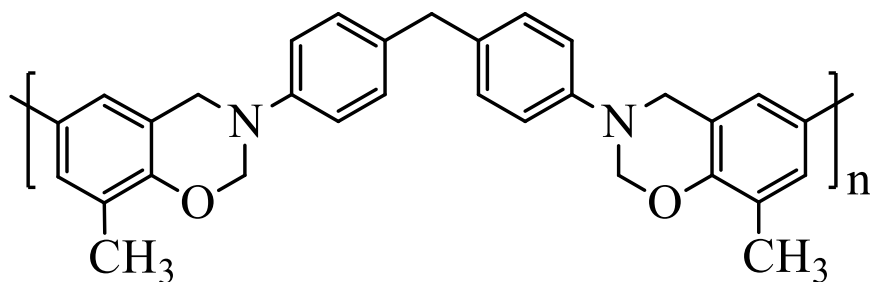


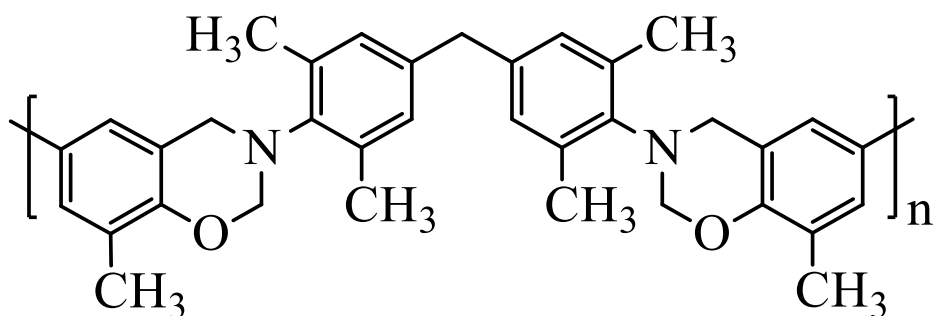
Рисунок 2 – Механизм полимеризации бензоксазинового мономера по фрагменту ароматического амина



I



II



III

Полученные бензоксазины отверждались при повышенных температурах и обнаружили, что полимеризация с раскрытием оксазинового кольца происходит даже при отсутствии свободных орто- и пара-положений в О-оксазине (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Исходя из этого был сделан вывод, что полимеризация бензоксазиновых мономеров происходит через орто-положение N-оксазина, которое является электроно-обогащенным.

В работах [45,46] показано, что раскрытие оксазинового кольца может протекать не только с образованием продукта с фенольным фрагментом (Рисунок 3а), а также с фенокси-структурами (Рисунок 3б). Причем на образование того или иного продукта влияет не только температура и используемый катализатор, но и полярность среды. Для образования фенокси-структур необходим низкотемпературный режим и низкая полярность среды, а для образования фенольных фрагментов необходимы полярные растворители и

достаточно высокая температура ( $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Также было отмечено, что с точки зрения термических свойств, фенокси-структуры являются нестабильными и при продлении времени реакции полимеризации или увеличении температуры, могут перейти в фенольные.

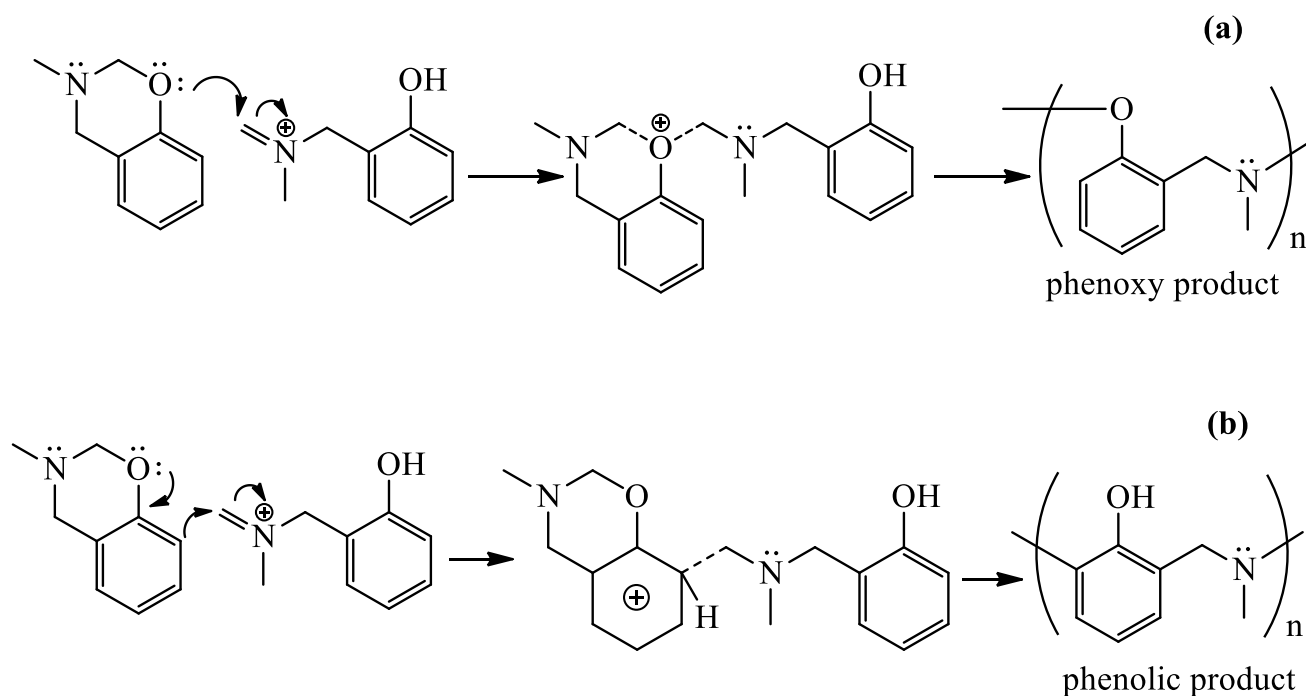


Рисунок 3 – Два типа механизма полимеризации бензоксазиновых мономеров: а – с образованием фенокси-фрагмента; б – с образованием фенольного фрагмента

Внутримолекулярные водородные связи также оказывают огромное влияние не только на температуру начала полимеризации, но и на температуру стеклования полибензоксазина. В работах [47,48] были получены бензоксазиновые мономеры на основе анилина и о-, м- и п-метилолфенола и было обнаружено, что метилольная группа в орто-положении облегчает раскрытие оксазинового цикла (температура отверждения  $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), тогда как бензоксазин без метилольного заместителя отверждался при  $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Соответственно механизм отверждения выглядит несколько иначе (Рисунок 4):

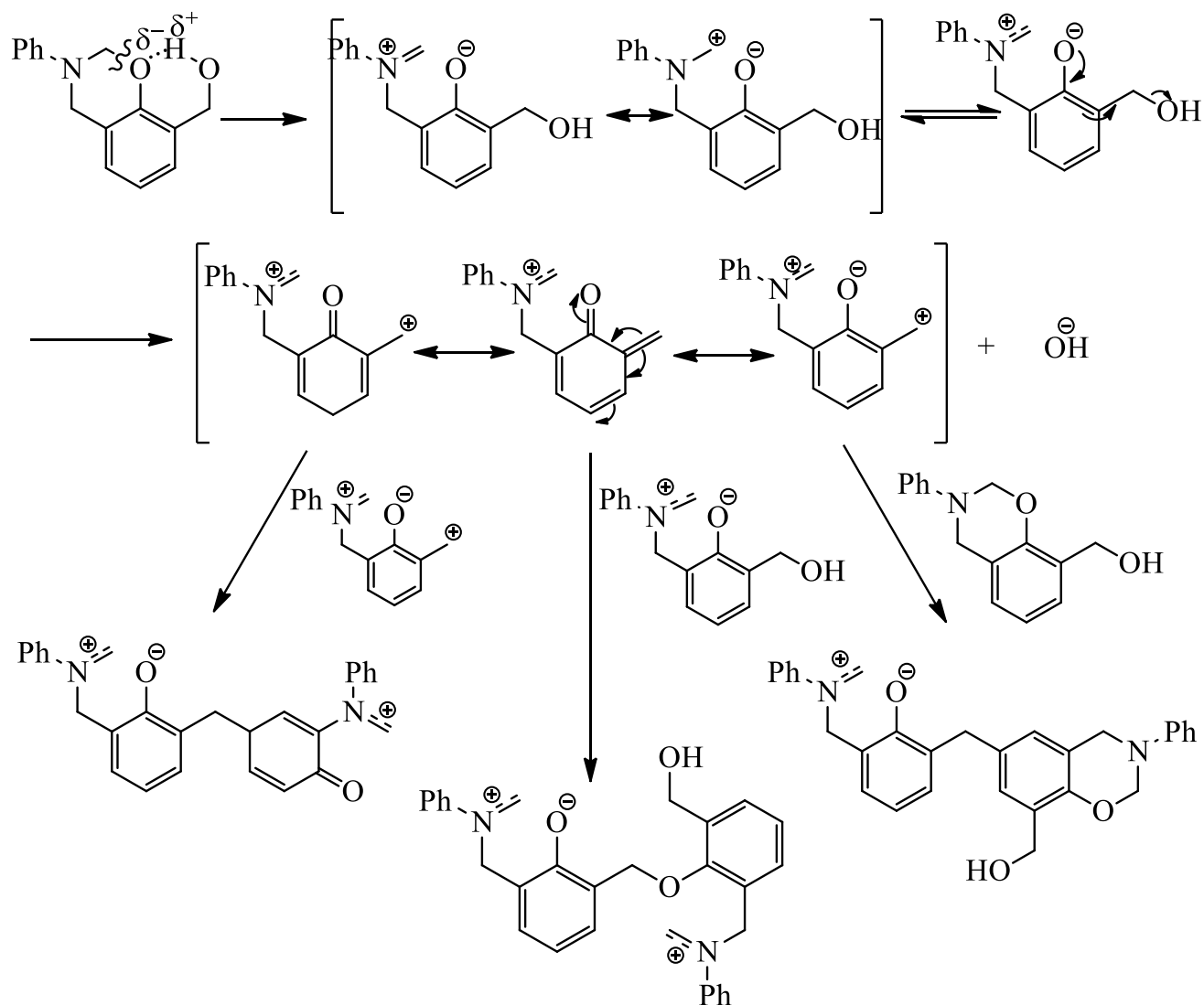


Рисунок 4 – Влияние метилольного заместителя на раскрытие оксазинового цикла

Подготовка замещенных мономеров представляет собой важнейший этап получения полибензоксазинов, предопределяющий особенности как самого процесса полимеризации, так и свойства образующегося полимера [49].

Природа заместителя также влияет на механизм полимеризации бензоксазиновых мономеров. В работе [50] было использовано уравнение Гаммета для изучения влияния электронных эффектов электронодонорных (GDE) и электроноакцепторных групп (GWE) на раскрытие оксазинового цикла. В соответствии с этим уравнением было установлено, что электроноакцепторные группы инициируют спонтанное или нуклеофильное раскрытие оксазинового

цикла. В этом случае высокие температуры привели бы к стадии раскрытия кольца с сопутствующим формированием отрицательного заряда на атоме кислорода. В результате образуется цвиттер-ионное промежуточное соединение (Рисунок 5А). С другой стороны, если полимеризация происходит благодаря нуклеофильной атаке, например, в присутствии воды, то наблюдается ступенчатый рост цепи (Рисунок 5В). Такие механизмы предлагались и ранее, но только в исследованиях с использованием инициаторов и катализаторов [51].

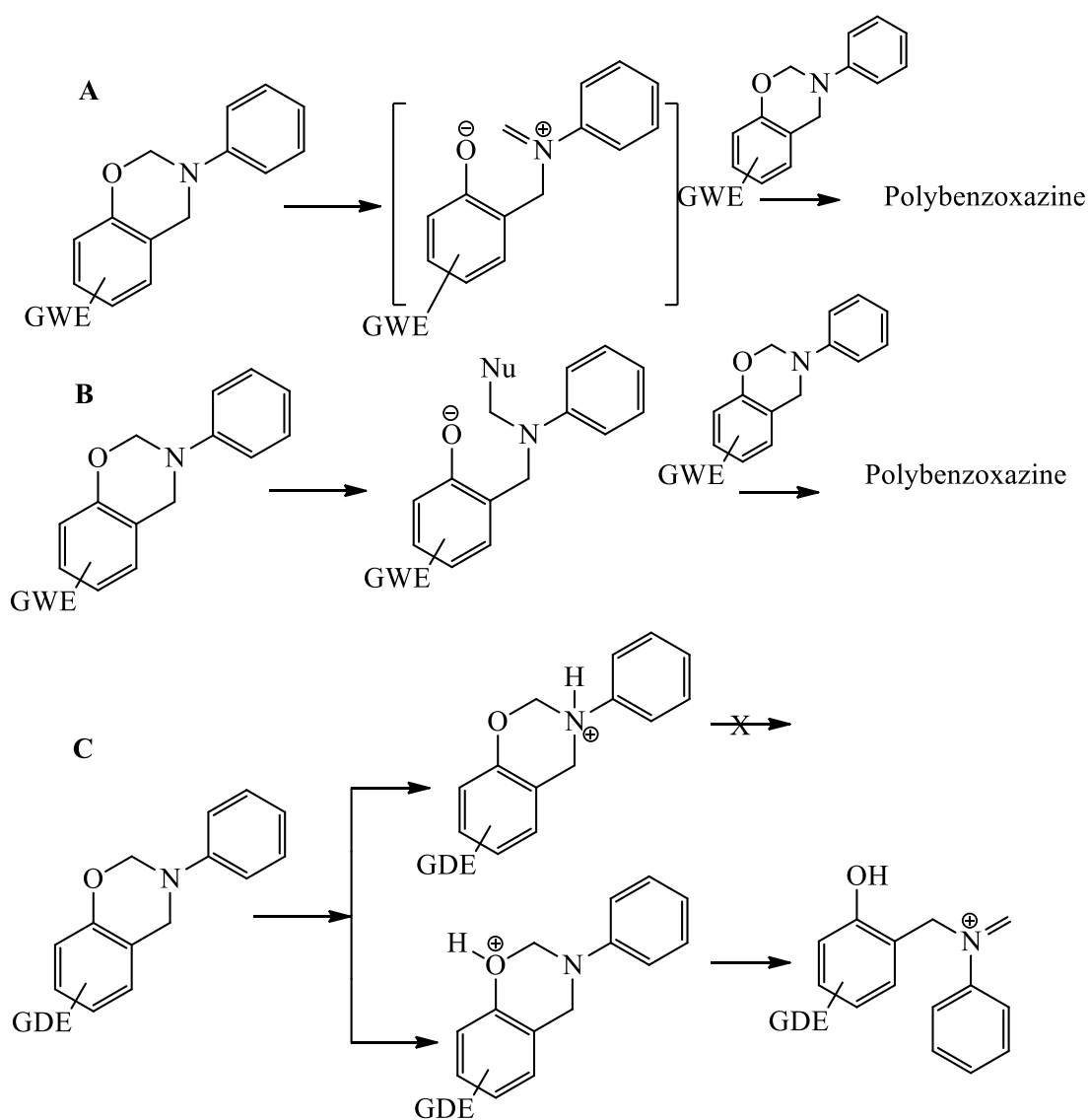


Рисунок 5 – Возможные механизмы раскрытия оксазинового цикла в зависимости от природы заместителя

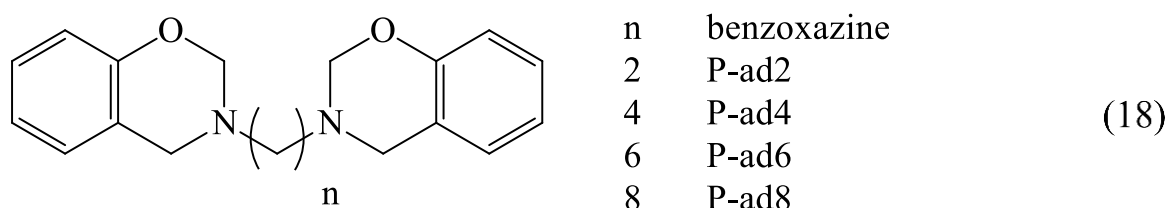
В случае электронодонорных заместителей наблюдается противоположный эффект, оксазиновый цикл будет менее склонен к самопроизвольному раскрытию (низкая поляризация связи O-C в структуре [O-CH<sub>2</sub>-N]). Однако, в таком бензоксазиновом мономере атом кислорода будет обладать большей основностью по сравнению с бензоксазинами с электроноакцепторными заместителями. Анализ с помощью уравнения Гаммета показывает, что сначала происходит протонирование атома кислорода до раскрытия оксазинового цикла (Рисунок 5С).

Таким образом, наблюдается цепной механизм с раскрытием катионного цикла, который рассматривается в большинстве публикаций как стандартный механизм полимеризации бензоксазиновых мономеров [52].

### 1.7 Влияние структуры бензоксазиновых мономеров на способность их к полимеризации и на свойства полимера

Для понижения температуры полимеризации прибегают к различным методам, в том числе и путем введения гидроксильной группы [53,54], ацетильной [55,56], N-аллильной [57], карбоксильной группы [58] к бензоксазиновым соединениям, тем самым увеличивая плотность сшивки за счет включения групп, способных к полимеризации [59–61].

В работах [62,63] Аллен и Ишида исследовали влияние природы амина, используемого в качестве исходного сырья для синтеза бензоксазиновых мономеров, на температуру полимеризации мономеров. В ходе исследований были получены бифункциональные бензоксазиновые мономеры на основе фенола, параформальдегида и диаминов, в частности, этилендиамина (P-ad2), 1,4-диаминобутана (P-ad4), 1,6-диаминогексана (P-ad6) и 1,8-диаминооктана (P-ad8) (18).

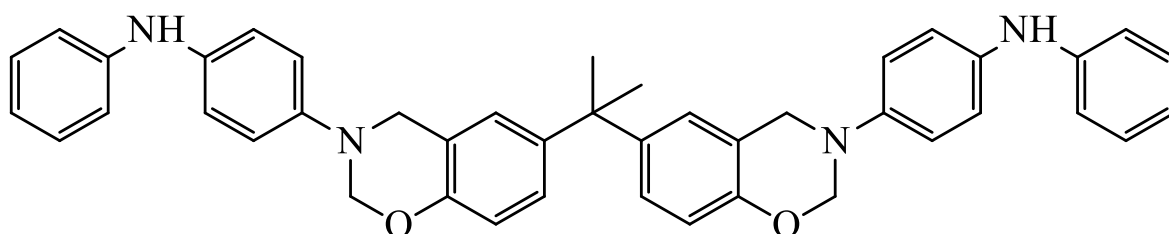


В результате обнаружено, что с увеличением длины цепи диамина, увеличивается температура полимеризации бензоксазиновых мономеров (Таблица 4). При этом, температура полимеризации бензоксазина на основе этилендиамина значительно ниже, чем у большинства бифункциональных бензоксазинов на основе дифенолов, для которых характерен диапазон температур полимеризации 225-250 °С. Предполагают, что очень короткая алифатическая цепь может создавать стерические помехи и приводить к дестабилизации оксазинового кольца, чем обусловлена низкая температура полимеризации бензоксазина P-ad2.

Таблица 4 – Температура полимеризации бифункциональных бензоксазиновых мономеров на основе алифатических аминов

Бензоксазиновый мономер	T <sub>полим</sub> , °С
P-ad2	185
P-ad4	225
P-ad6	225
P-ad8	236

Образование бензоксазиновых мономеров на основе электроноактивных групп позволяет снижать температуру полимеризации. Например, в работе [64] был получен бензоксазин на основе бисфенола А, п-аминодифениламина (ВА-PADPA) и параформальдегида (IV).



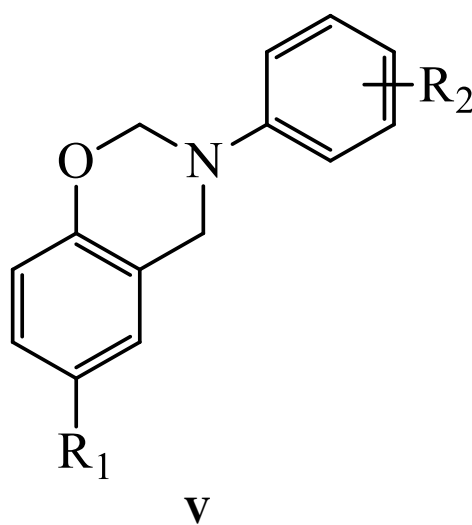
**ВА-PADPA**

**IV**

Такой мономер по сравнению с базовым бензоксазином на основе бисфенола А и анилина (ВА-а) на кривой ДСК показал два пика отверждения. Это

свидетельствует о том, что аминогруппа в остатке от п-аминодифениламина сначала катализирует раскрытие оксазиновых колец ( $T_{\text{пик1}} = 193 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а затем происходит автокатализ при более высокой температуре ( $T_{\text{пик2}} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (Мономер ВА-а отверждается при температуре  $242 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

В работах [9,65] синтезированы бензоксазиновые мономеры различного строения (V), в которых установлено влияние природы заместителя, а также положения в ароматическом кольце амина на температуру отверждения и свойства полученных полибензоксазинов (Таблица 5).



По результатам ДСК анализа температур отверждения бензоксазиновых мономеров различного строения видно, что бензоксазиновые мономеры с электроноакцепторными (ЭА) заместителями обладают более низкой температурой полимеризации, нежели бензоксазины с электронодонорными заместителями. Причем, важно расположение ЭА заместителя. В фенольном фрагменте бензоксазина нахождение ЭА заместителя позволяет снизить температуру отверждения на 20-90 градусов, по сравнению с бензоксазинами с ЭА заместителями в анилиновом фрагменте, из-за повышения кислотности фенольной группы при раскрытии оксазинового кольца [66,67].

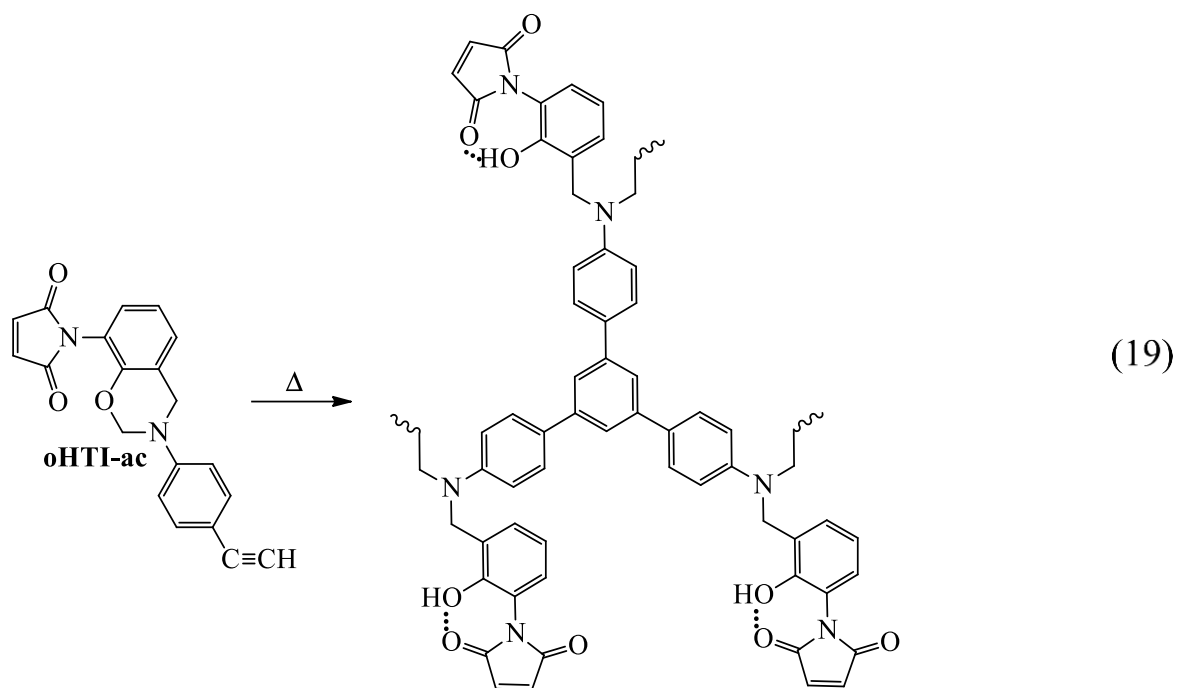


Таблица 5 – Результаты ДСК и ТГА мономеров и полимеров различного строения [66,67]

Образец		T <sub>отв</sub> , °C	T <sub>ст</sub> , °C	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C	Коксовый остаток, %
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>					
-NO <sub>2</sub>	-p-NO <sub>2</sub>	237	-	250	-	52
-NO <sub>2</sub>	-m-NO <sub>2</sub>	286	-	250	-	52
-COOH	-p-NO <sub>2</sub>	250	-	230	-	52
-NO <sub>2</sub>	-p-COCH <sub>3</sub>	249	-	220	-	66
-COCH <sub>3</sub>	-p-NO <sub>2</sub>	344	-	220	-	58
-H	-H	262	111	-	357	46
-OH		175	-	-	370	62
-OCH <sub>3</sub>		262	100	-	352	40
-CH <sub>3</sub>		273	75	-	348	30
-NO <sub>2</sub>		201	-	-	480	74
-CHO		232	-	-	490	72
-CH <sub>2</sub> OH		223	-	-	412	60
-Cl		246	132	-	328	57
-H		-p-OH	195	-	-	348
	-p-OCH <sub>3</sub>	266	78	-	335	66
	-p-NO <sub>2</sub>	289	-	-	375	68
	-p-Cl	274	100	-	333	55
-OCH <sub>3</sub>	-p-OCH <sub>3</sub>	254	64	-	315	40
	-p-Cl	274	60	-	302	39
-Cl	-p-Cl	269	92	-	300	47
	-p-OCH <sub>3</sub>	257	116	-	321	50

Также нахождение ЭА заместителей в бензоксазинах положительно влияет на плотность полимерной сетки. По результатам ТГА анализа (Таблица 5) видно, что коксовый остаток таких бензоксазиновых мономеров выше, чем базового монобензоксазина на основе фенола и анилина, а также с ЭД заместителями в фенольном и анилиновом фрагментах, кроме гидроксильных групп. Поэтому для увеличения плотности сшивки бензоксазиновых мономеров можно использовать ЭА заместители, а также заместители на основе галогенов (фтор, хлор, бром) [68].

Бензоксазиновые мономеры с ацетильным заместителем в ароматическом кольце амина, помимо основной реакции полимеризации с раскрытием оксазинового цикла, могут еще участвовать в реакции тримеризации (19) [69,70].



Влияние пространственного строения, а также присутствие других изомеров также наблюдали и в работе [34,71]. Здесь показано, что смесь бензоксазиновых мономеров на основе 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-бисфенола F полимеризуется при температуре на 10-20 градусов ниже, чем каждый мономер по отдельности (Рисунок 6). Термические свойства полученных полимеров сопоставимы между собой (Таблица 6).

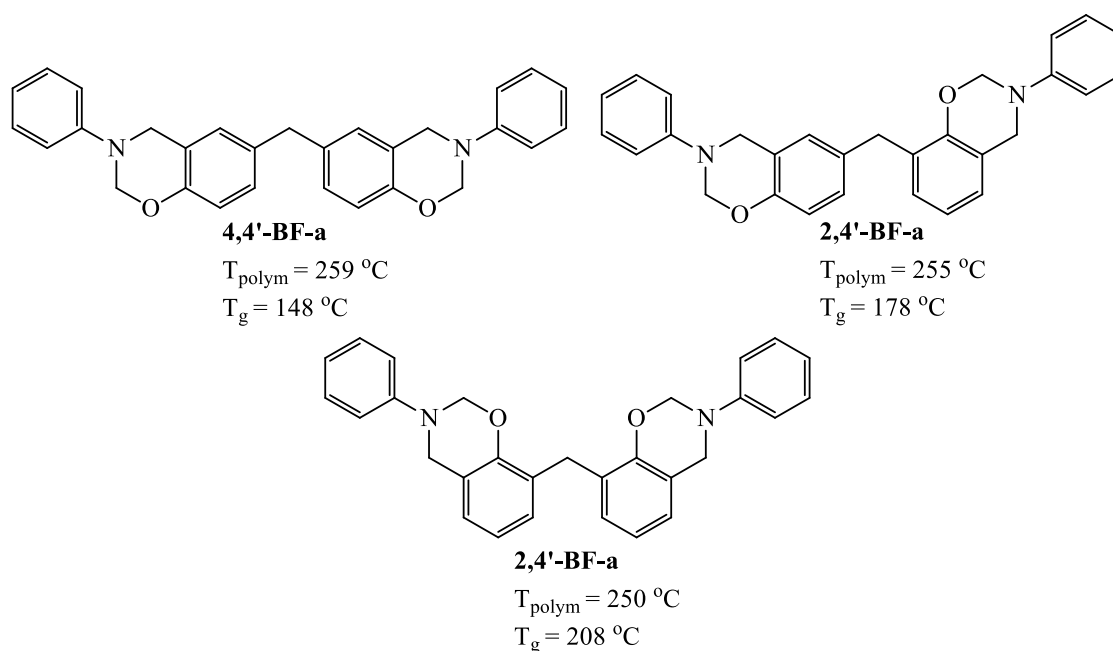


Рисунок 6 – Бензоксазиновые мономеры на основе изомеров бисфенола F, анилина и параформальдегида и их свойства

Таблица 6 – Результаты ДСК и ТГА полимеров различного строения на основе диаминов, и температура отверждения исходных мономеров

Образец	Температурные характеристики, °С				Коксовый остаток при 800 °С, %
	T <sub>отв</sub>	T <sub>ст</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	
4,4'-BF-a	260	148	264	341	53
2,4'-BF-a	255	178	294	349	51
2,2'-BF-a	250	208	353	403	61
Смесь изомеров BF-a	238	160	333	378	53

Температуры стеклования полученных изомеров составила 148, 178 и 208 °С для соответственно 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-бензоксазинов на основе бисфенола F. Такую большую разницу в температурах стеклования 4,4'- и 2,2'-бензоксазинов авторы объяснили тем, что 2,2'-изомер имеет более плотную «молекулярную упаковку» и, следовательно, более низкий свободный объем и более высокую T<sub>g</sub>, в то время как 4,4'-BF-a дает более рыхлую «молекулярную упаковку» и, следовательно, более высокий свободный объем и более низкую T<sub>g</sub>. Полученные данные были также подтверждены динамическим механическим анализом и моделью свободного объема Фокса [72].

Благоприятное влияние заместителей в фенольном фрагменте (VI) на температуру отверждения были подробно изучены в работах [50,73]. Свойства полученных полимеров, а также температура их отверждения приведены в таблице 7.

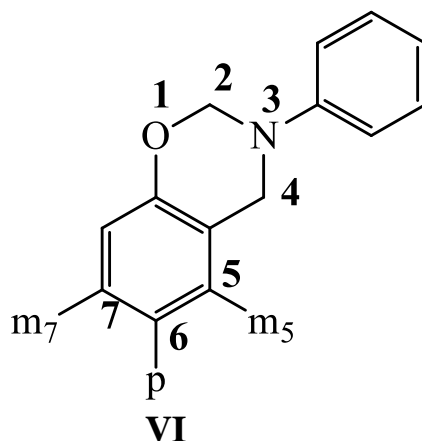


Таблица 7 – Результаты ДСК и ТГА мономеров и полимеров различного строения

Заместитель	Температурные характеристики, °С			Коксовый остаток, %
	T <sub>отв</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	
p-OCH <sub>3</sub>	259	317	354	37
p-CH <sub>3</sub>	265	261	298	33
p-F	276	340	372	42
m <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub>	255	322	352	41
смесь m <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> и m <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	257	328	362	32
m <sub>5</sub> -F	230	338	374	45
m <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub>	231	306	334	38
m <sub>7</sub> -F	237	353	383	46

По данным таблицы 7 наблюдается ситуация аналогичная, что и в таблице 5: ЭА заместители снижают температуру полимеризации, а также способствуют образованию более плотной полимерной сетке, однако в фенольном фрагменте, очень важно положение заместителя. ЭА заместители в мета-положении снижают температуру отверждения на 40-50 градусов, благодаря активации нуклеофильных центров, которые облегчают раскрытие оксазиновых циклов, а также способствуют более высокой степени сшивки (Рисунок 7).

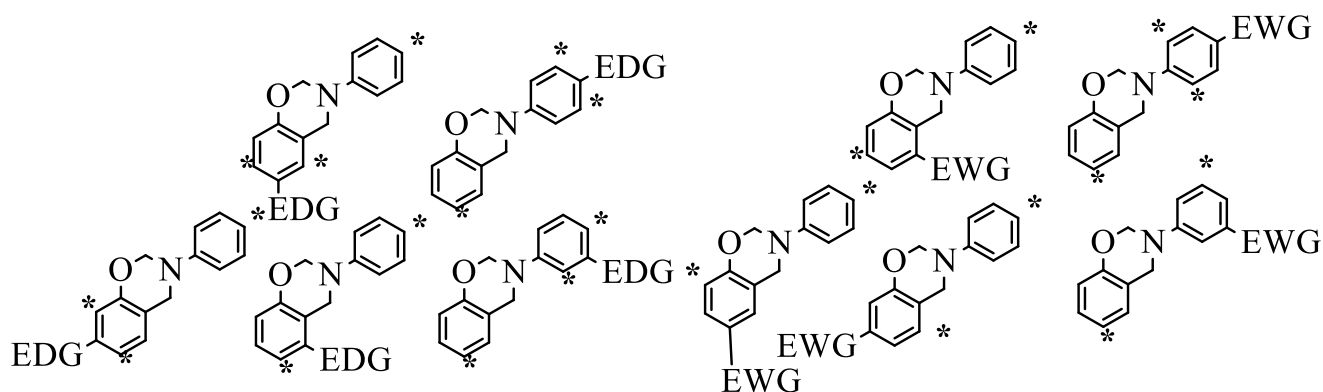


Рисунок 7 – Возможные центры полимеризации бензоксазиновых мономеров, активированных различными заместителями (\*). EDG – электроно-донорные заместители, EWG – электроно-акцепторные заместители

Внутримолекулярные водородные связи в бензоксазиновых мономерях оказывают огромное влияние на температуру стеклования, стабильность

полибензоксазина, а также на процесс отверждения [48,74]. Так, расположение групп, содержащих атомы водорода в ароматическом кольце могут оказывать влияние на механизм (Рисунок 8), а также на продолжительность полимеризации [48].

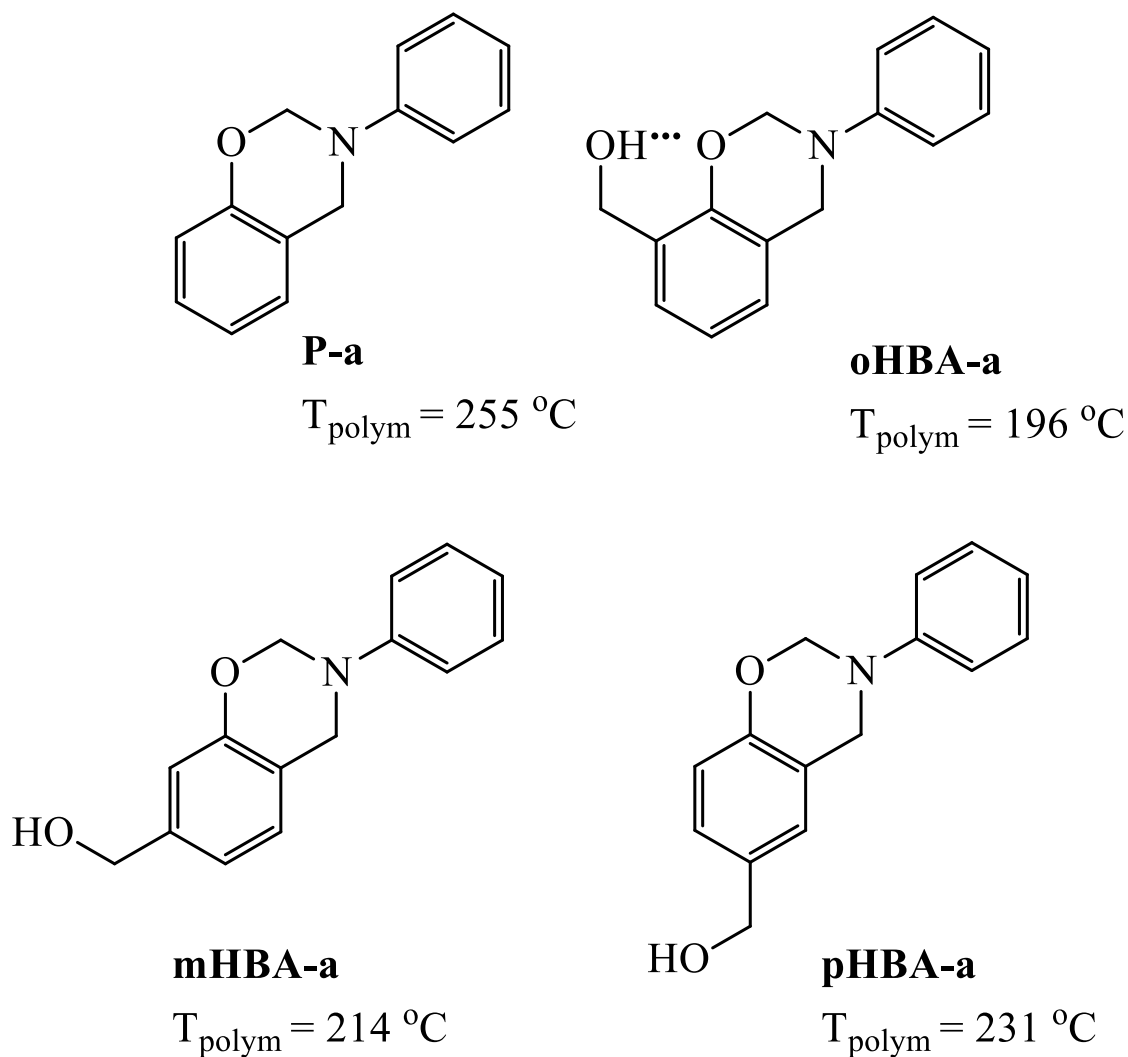


Рисунок 8 – Бензоксазиновые мономеры на основе о-, м-, п-гидроксibenзилового спирта, анилина и параформальдегида. Время начала полимеризации 45, 6, 20 и 32 минуты, соответственно, для P-a, oHBA-a, mHBA-a и pHBA-a

### 1.8 Применение и свойства бензоксазинов

Полибензоксазины – термореактивные полимеры, демонстрирующие универсальность в широком спектре применений, в том числе в электронике и аэрокосмической промышленности. Большая вариативность структур мономерных

бензоксазинов обеспечивает высокие конструктивные характеристики различных композитов на основе полибензоксазинов. В работах [75,76] рассмотрены последние разработки в области подготовки и термического отверждения композиций бензоксазина с рассмотрением структуры и свойств отвержденных материалов.

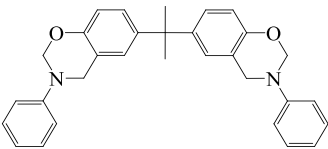
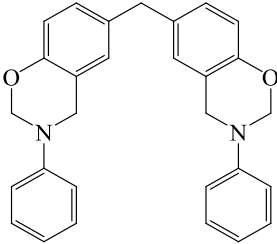
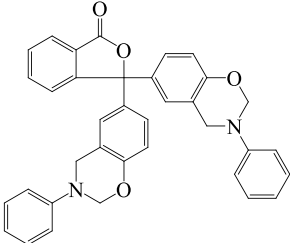
Композиционные материалы на основе полибензоксазина обладают превосходными свойствами, такими как: около нулевая усадка при отверждении, низкое водопоглощение, для некоторых полибензоксазинов температура стеклования намного выше температуры отверждения, для отверждения не требуются катализаторы, большое количество полибензоксазинов обладают высокой тепло- и огнестойкостью [77].

Однако они обладают и рядом недостатков, из-за которых полибензоксазины, на данный момент, не получили широкое распространение в промышленности: потребность в высоких температурах отверждения, большинство мономеров для синтеза являются твердыми, что осложняет их переработку для получения пленок и композитов привычными технологическими режимами.

Для улучшения механических свойств и технологии получения полибензоксазинов используют несколько методов: синтез мономеров с различной функциональностью, включение бензоксазинов в структуру других полимеров, использование композиций на основе бензоксазинов.

В таблице 8 приведено сравнение свойств основных типов бензоксазиновых смол фирмы Huntsman [78].

Таблица 8 – Свойства бензоксазиновых смол

Продукт	XU3560 CH	LMB6493	LMB6490
	На основе бисфенола А	На основе бисфенола F	На основе фенолфталеина
Внешний вид	желтая смола	желтая смола	желтая смола
Температура размягчения, °С	40-50	20-30	55-60
Температура плавления, °С	55-65	50-60	98-103
Вязкость, мПа·с, при 125 °С	80-180	50-150	1400-1600
			

Все они представляют собой твердые смолы, температура размягчения которых начинается от 50 – 60 °С. XU3560 CH представляет собой бензоксазиновую смолу на основе бисфенола А с низкой температурой плавления и вязкостью 80 – 180 мПа·с при 125 °С. LMB6493 представляет собой бензоксазиновую смолу на основе бисфенола F, которая также имеет низкую температуру размягчения и вязкость при 125 °С. Третий тип – фенолфталеиновый бензоксазин (запатентованный Hunstman) имеет более высокую температуру размягчения и вязкость, пониженную по сравнению с двумя предыдущими типами бензоксазинов [79].

Как отмечено выше, полибензоксазины благодаря своим свойствам могут стать отличной заменой многим термореактивным смолам, которые широко используют во многих отраслях промышленности [80]. В таблице 9 сопоставлены свойства полибензоксазинов и наиболее распространенных термореактивных смол.

Таблица 9 – Сравнение свойств полибензоксазинов (ПБз) с другими терморезистивными связующими

<b>Свойства</b>	<b>Эпоксидные смолы</b>	<b>Фенольные смолы</b>	<b>Циановые эфиры</b>	<b>ПБз</b>
<b>Температура отверждения, °С</b>	25-180	15-190	180-250	160-220
<b>Температура эксплуатации, °С</b>	180	200	150-200	130-280
<b>Усадка при отверждении, %</b>	>3	0,002	~3	~0
<b>T<sub>ст</sub>, °С</b>	150-220	170	250-270	170-340
<b>Предел прочности на разрыв, МПа</b>	90-120	24-45	70-130	100-125
<b>Модуль упругости при растяжении, ГПа</b>	3,1-3,8	3-5	3,1-3,4	3,8-4,5
<b>Относительное удлинение, %</b>	3-4,3	0,3	2-4	2,3-2,9
<b>Температура деструкции, °С</b>	260-340	300-360	400-420	380-400

Одним из основных недостатков полибензоксазинов является высокая температура, необходимая для раскрытия оксазинового кольца и образования атакующей частицы. В настоящее время ведутся работы по получению и исследованию возможных катализаторов отверждения, чтобы понизить температуру полимеризации [5].

Как отмечено ранее, бензоксазины могут применять в аэрокосмической промышленности благодаря хорошим механическим и огнезащитным свойствам. Образцы бензоксазина на основе фенолфталеина и смесей бензоксазина с использованием катализатора и фенольной смолы, используемой для внутренних деталей, были испытаны в Airbus Bremen на воспламеняемость, токсичность и плотность дыма. Оказалось, что плотность дыма, токсичность и скорость выделения тепла для образцов обоих бензоксазиновых препрегов ниже пределов, обозначенных в нормативных актах [78].

Из всего приведенного выше можно сделать вывод о том, что бензоксазины являются превосходным материалом для аэрокосмической промышленности [81–



83] благодаря своим превосходным свойствам таким как высокая температура стеклования, хорошие механические свойства чистых смол. Однако они имеют один недостаток – высокая температура отверждения. Этого можно избежать, применяя катализаторы или варьируя структуру исходного мономерного бензоксазина, за счет различных заместителей в используемых для конденсации фенолов и аминов; это позволяет проводить полимеризацию получаемых бензоксазинов при более низких температурах. По результатам испытаний препрегов на основе бензоксазинов на плотность дыма, токсичность и воспламеняемость можно сделать вывод, что они могут стать прекрасной альтернативой для замены фенол- и аминокформальдегидных смол.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные реагенты

#### **Фенол $C_6H_6O$**

Белое гигроскопичное кристаллическое вещество. Малорастворим в воде, хорошо – в органических растворителях. На свету и при хранении окисляется, приобретая светло-коричневую окраску; токсичен. Продукт фирмы «Русхим», CAS №: 108-95-2.  $T_{пл} = 40,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 181,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 94,11 \text{ г/моль}$ . Очищали вакуумной перегонкой.

#### **п-Крезол (4-метилфенол) $C_7H_8O$**

Белое гигроскопичное кристаллическое вещество. Малорастворим в воде, хорошо – в органических растворителях. На свету и при хранении окисляется, приобретая светло-коричневую окраску; токсичен. Продукт фирмы «Sigma-Aldrich», CAS №: 106-44-5.  $T_{пл} = 35,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 201,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 108,14 \text{ г/моль}$ . Очищали вакуумной перегонкой.

#### **Анилин $C_6H_7N$**

Бесцветная маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, смешивающаяся с органическими растворителями. На свету и при хранении окисляется, приобретая темно-красную окраску; токсичен. Продукт фирмы «Русхим», CAS №: 62-53-3.  $T_{кип.} = 184 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,0217 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 93,13 \text{ г/моль}$ . Очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали в свежеперегнанном виде.

#### **м-Толуидин $C_7H_9N$**

Желтая маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, смешивающаяся с органическими растворителями. На свету и при хранении окисляется, приобретая темно-коричневую окраску; токсичен. Продукт фирмы «Русхим», CAS №: 108-44-1.  $T_{кип.} = 203 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0,9891 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 107,15 \text{ г/моль}$ . Очищали вакуумной перегонкой и использовали в свежеперегнанном виде.

**3,5-Диметиланилин (3,5-ксилидин) C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N**

Бесцветная маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, смешивающаяся с органическими растворителями. На свету и при хранении окисляется, приобретая темно-коричневую окраску; токсичен. Продукт фирмы «Sigma-Aldrich», CAS №: 108-69-0.  $T_{\text{кип}} = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 0,9796 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 121,18 \text{ г/моль}$ . Очищали вакуумной перегонкой и использовали в свежеперегнанном виде.

**Параформальдегид HO-(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H (*параформ*)**

Белое гранулированное вещество с резким запахом, растворимое в воде при нагревании. Продукт фирмы «ERCROS», содержание основного вещества 91%. CAS №: 30525-89-4.  $T_{\text{пл}} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (с разложением),  $M = 30,03 \text{ г/моль}$ . Использовали без дополнительной очистки.

**4,4'-Диаминодифенилметан C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>**

Светло-желтое гранулированное вещество, растворимое в органических растворителях, нерастворим в воде; высокотоксичен. Продукт фирмы «Alfa Aesar», содержание основного вещества 97 %. CAS №: 101-77-9.  $T_{\text{пл}} = 88-92 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 198,27 \text{ г/моль}$ . Использовали без дополнительной очистки.

**3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенилметан C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*диамет X, куамин*)**

Светло-желтое гранулированное вещество. Умеренно растворяется в неполярных органических растворителях, нерастворим в воде; высокотоксичен. Продукт фирмы «Химэкс-лимитед», CAS №: 101-14-4.  $T_{\text{пл}} = 103-107 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 267,18 \text{ г/моль}$ . Использовали без дополнительной очистки.

**Гидроксид натрия NaOH**

Белое гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Малотоксичен. Продукт фирмы «Русхим», CAS №: 1310-73-2.  $M = 39,997 \text{ г/моль}$ ;  $T_{\text{пл}} = 323 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 2,13 \text{ г/см}^3$ . Использовали без дополнительной очистки.

## **Сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

Белое гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; малотоксичен. Продукт фирмы «Русхим», б/в, CAS №: 7757-82-6.  $M = 142,04$  г/моль;  $T_{\text{пл}} = 883$  °С,  $\rho = 2,68$  г/см<sup>3</sup>. Использовался без дополнительной очистки.

**Растворители**, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [84].

## **2.2 Методики синтезов**

### **2.2.1 Синтез монобензоксазина на основе фенола, анилина и параформальдегида**

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 27,84 г (0,296 моль) фенола, 27,55 г (0,296 моль) анилина и 150 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 20,5 г 91%-ного параформальдегида (0,621 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 6 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия для избавления от остаточного фенола, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 56,25 г.

### **2.2.2 Синтез монобензоксазина на основе фенола, м-толуидина и параформальдегида**

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 30 г (0,319 моль) фенола, 34,157 г (0,319 моль) м-толуидина и 160 мл толуола. Исходные вещества растворяли при

температуре 70 °С, а затем добавляли 22,09 г 91%-ного параформальдегида (0,669 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 6 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 63,96 г.

### **2.2.3 Синтез монобензоксазина на основе фенола, 3,5-диметиланилина (3,5-ксилидина) и параформальдегида**

В круглодонную колбу объёмом 500 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 30 г (0,319 моль) фенола, 38,629 г (0,319 моль) 3,5-ксилидина и 160 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 22,09 г 91%-ного параформальдегида (0,669 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 7 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 70,23 г.

### **2.2.4 Синтез монобензоксазина на основе п-крезола, анилина и параформальдегида**

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 10 г (0,092 моль) п-крезола, 8,62 г (0,092 моль) анилина и 50 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 6,42 г 91%-ного параформальдегида (0,195 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 80-90 °С. По истечении 10 часов

колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали 1N-ным раствором гидроксида натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 80 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 14,5 г.

### **2.2.5 Синтез дибензоксазина на основе 4,4'-диаминодифенилметана, фенола и параформальдегида**

#### *Метод 1*

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 20 г (0,102 моль) 4,4'-диаминодифенилметана, 19,29 г (0,204 моль) фенола, 200 мл толуола и 100 мл изопропанола (соотношение 2:1). Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 14,204 г 91%-ного параформальдегида (0,430 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 85-95 °С. По истечении 8 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в круглодонную колбу и отгоняли смесь толуол/изопропанол при температуре не выше 70 °С на вакуумном роторном испарителе. Затем полученный продукт растворяли в 200 мл толуола, переносили в делительную воронку и промывали дистиллированной водой для избавления от избытка параформальдегида. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу отгоняли толуол при температуре не выше 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 37,67 г.

#### *Метод 2*

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 20 г (0,102 моль) 4,4'-диаминодифенилметана, 19,29 г (0,204 моль) фенола и 250 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 14,204 г 91%-ного параформальдегида (0,430 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали

температуру до 85-95 °С. По истечении 8 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали дистиллированной водой для избавления от избытка параформальдегида. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 38,56 г.

### **2.2.6 Синтез дибензоксазина на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина), фенола и параформальдегида**

#### *Метод 1*

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 20 г (0,0749 моль) куамина, 14,09 г (0,149 моль) фенола, 200 мл толуола и 100 мл изопропанола (соотношение 2:1). Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 10,38 г 91%-ного параформальдегида (0,312 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 85-95 °С. По истечении 8 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в круглодонную колбу и отгоняли смесь толуол/изопропанол при температуре не выше 70 °С на вакуумном роторном испарителе. Затем полученный продукт растворяли в 200 мл толуола, переносили в делительную воронку и промывали дистиллированной водой для избавления от избытка параформальдегида. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу отгоняли толуол при температуре не выше 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 30,16 г.

#### *Метод 2*

В круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, обратным холодильником, загружали 20,017 г (0,0749 моль) куамина, 14,102 г (0,149 моль) фенола и 250 мл толуола. Исходные вещества растворяли при температуре 70 °С, а затем добавляли 10,385 г 91%-ного параформальдегида (0,315 моль), взятого с 5%-ным избытком, и поднимали температуру до 85-95 °С. По

истечении 8 часов колбу охлаждали, реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали дистиллированной водой для избавления от избытка параформальдегида. Раствор переносили в коническую колбу, добавляли осушитель для избавления от воды. Далее раствор переносили в круглодонную колбу и отгоняли толуол при температуре не выше 90 °С на вакуумном роторном испарителе. Выход 32,81 г.

### 2.3 Методы анализа

Для исследования строения полученных образцов мономеров использовали ЯМР спектроскопию.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР – спектры регистрировали на спектрометре Bruker AV600 на частоте 600 и 151 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ , а в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилан. Полученные спектры были обработаны с помощью программного обеспечения MestReNova Lab (версия 12.0.4, MESTRELAB RESEARCH, S.L, Сантьяго-де-Компостела, Испания).

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

Для получения данных по элементному составу мономера и полимера использовали элементный анализатор углерода, водорода и азота Multi EA 5000. Возможное содержание кремния оценивали методом спектрофотометрии.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического  $\text{Al K}_\alpha$  излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300x700 мкм<sup>2</sup>. Образцы, закрепленные на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты исследовали при комнатной температуре и остаточном давлении в камере спектрометра не превышающем 10<sup>-8</sup> Торр. Проведенная предварительно



калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au  $4f_{7/2}$  – 83,96 эВ, Cu  $2p_{3/2}$  – 932,62 эВ, Ag  $3d_{5/2}$  – 368,21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состояниям C-C, C-H, выделенным в спектре C 1s, которым была приписана энергия 285,0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли. Расчет концентраций элементов осуществляли с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности по данным фирмы производителя, входящих в программное обеспечение спектрометра.

Совмещенный термогравиметрический анализ (ТГА) с квадрупольным масс-спектрометром (QMS) проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris и QMS 403 D Aeolos соответственно. ТГА проводили при скорости нагрева 20 град/мин и расходе инертной атмосферы 50 мл/мин. Температура транспортного капилляра составляла 230 °С. Кривые обрабатывали с помощью Netzsch Proteus Thermal Analysis версии 6.1.0. СМК проводили в аналоговом режиме сканирования на детекторе CH-TRON и в массовом режиме SCAN-F. Напряжение детектора составляло 1200 В. Время выдержки измерения составляло 0,5, 1 и 2 с. Кривые обрабатывали с помощью Inficon AG QUADSTAR v7.02.

Испытания на воспламеняемость проводились в соответствии с UL-94, размеры образцов составляли 127 x 12,7 x 2 мм.

Исследования реологических свойств проводили на ротационном вискозиметре Brookfield CAP 2000+ и реометре AR 2000 EX фирмы TA Instruments при постоянной скорости сдвига 200 об/мин.

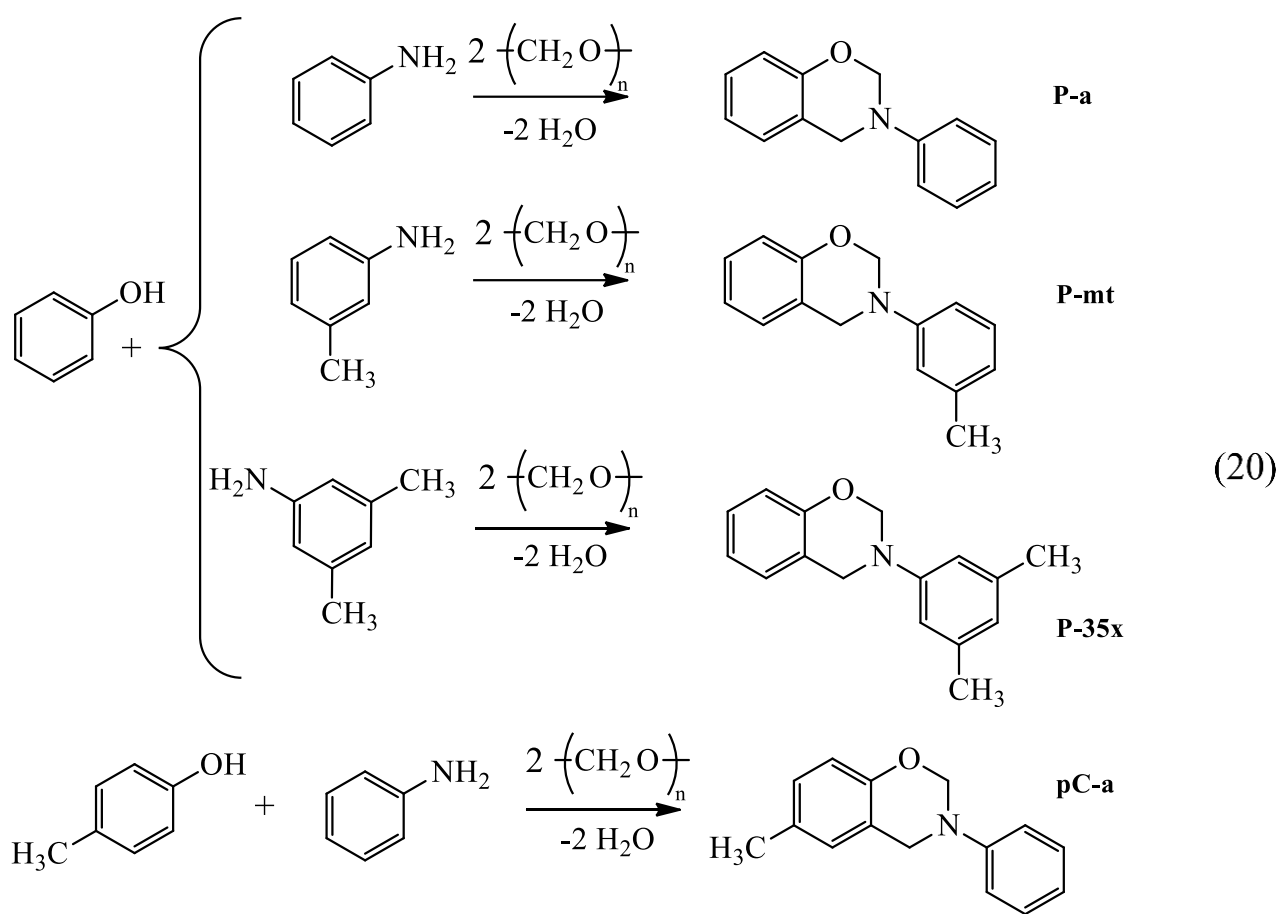
ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрофотометре Nicolet 380 с приставкой НПВО.

Морфологию образцов polyP-q и коксовый остаток исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6510 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Получение монобензоксазинов на основе фенолов и ароматических аминов различного строения

Для исследования полимеризации бензоксазиновых мономеров с раскрытием оксазинового цикла для синтеза последних были выбраны ароматические амины различного строения: анилин, м-толуидин, 3,5-ксилидин (3,5-диметиланилин), а также фенол и его гомолог – п-крезол по схеме (20).



Исходные мономеры были получены в среде толуола при температуре 80 °С в течение 8 часов, после чего были перекристаллизованы из ацетона. Строение полученных бензоксазинов было охарактеризовано с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (Рисунки 9, 10, 11, 12).

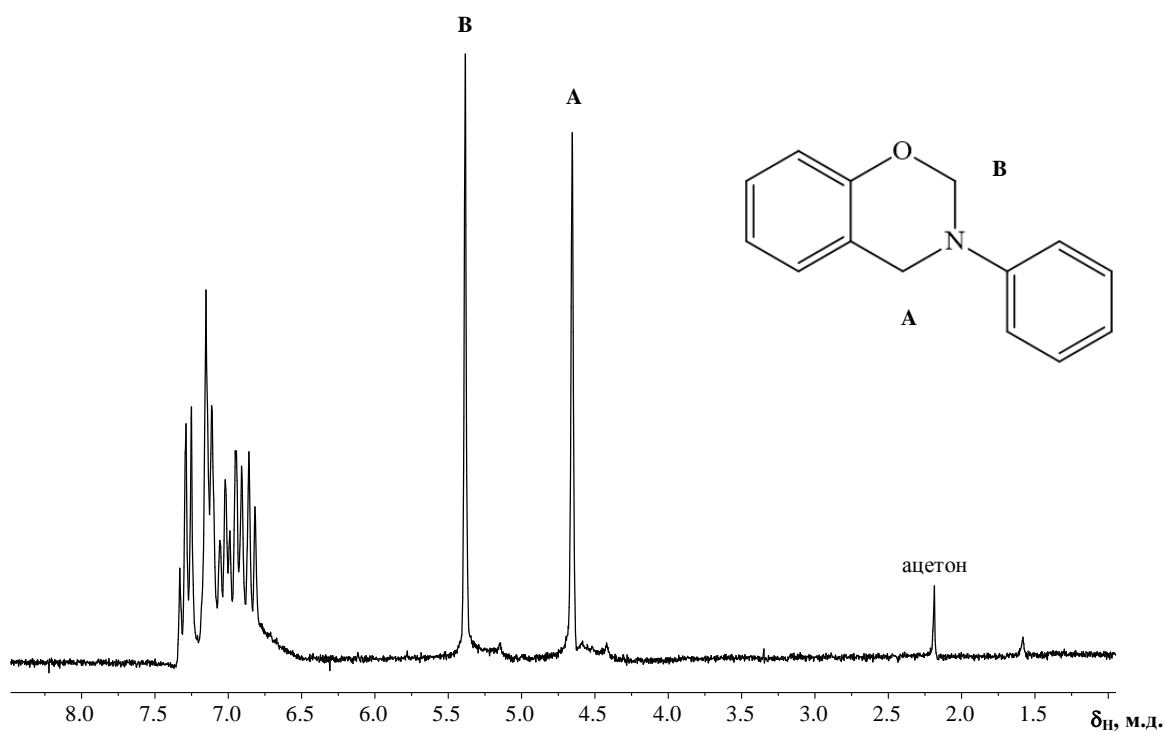


Рисунок 9 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе фенола и анилина (P-a)

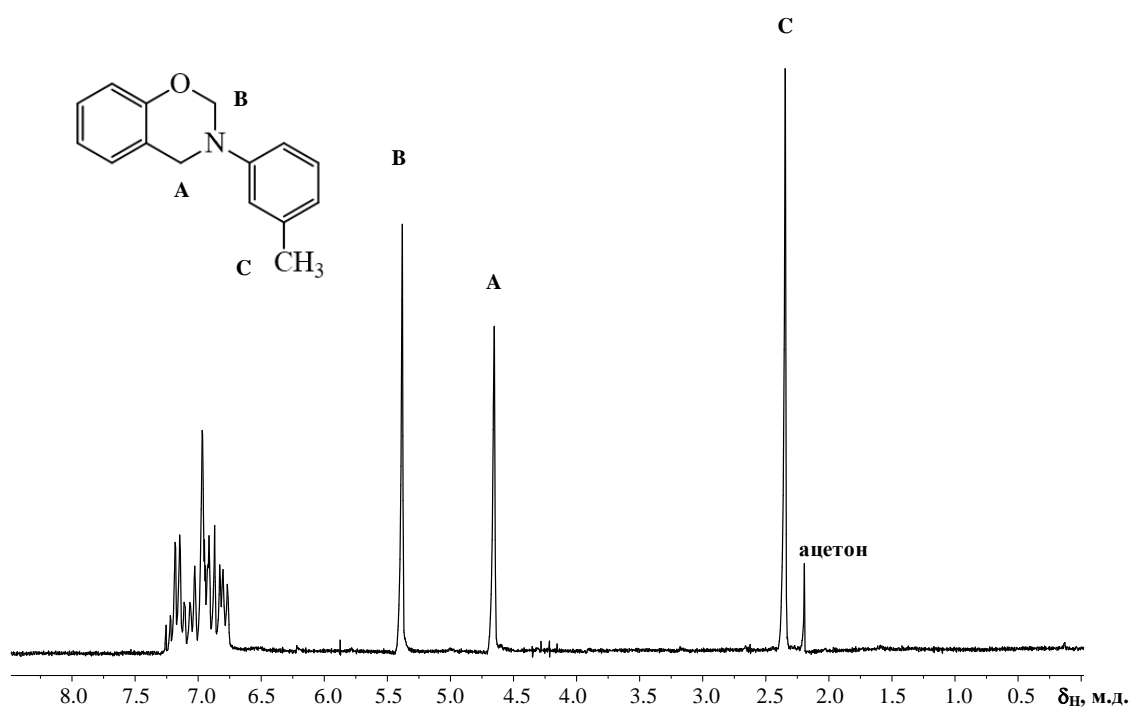


Рисунок 10 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе фенола и м-толуидина (P-mt)

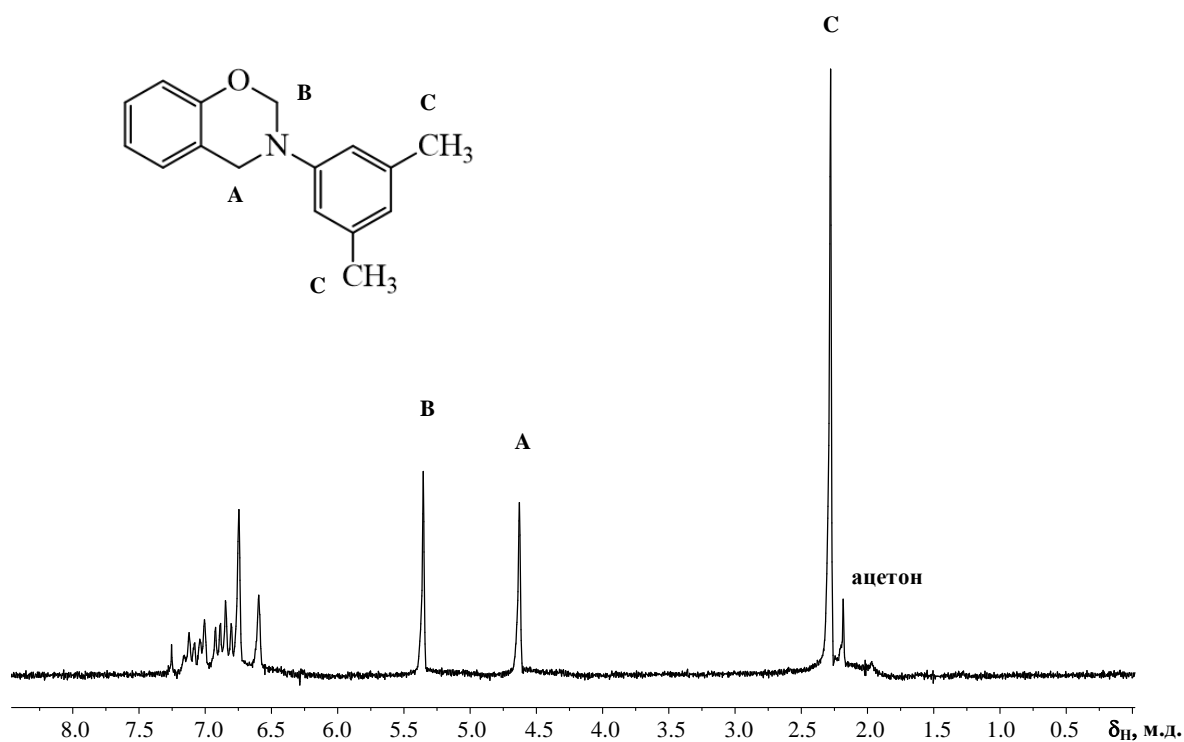


Рисунок 11 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе фенола и 3,5-ксилидина (P-35x)

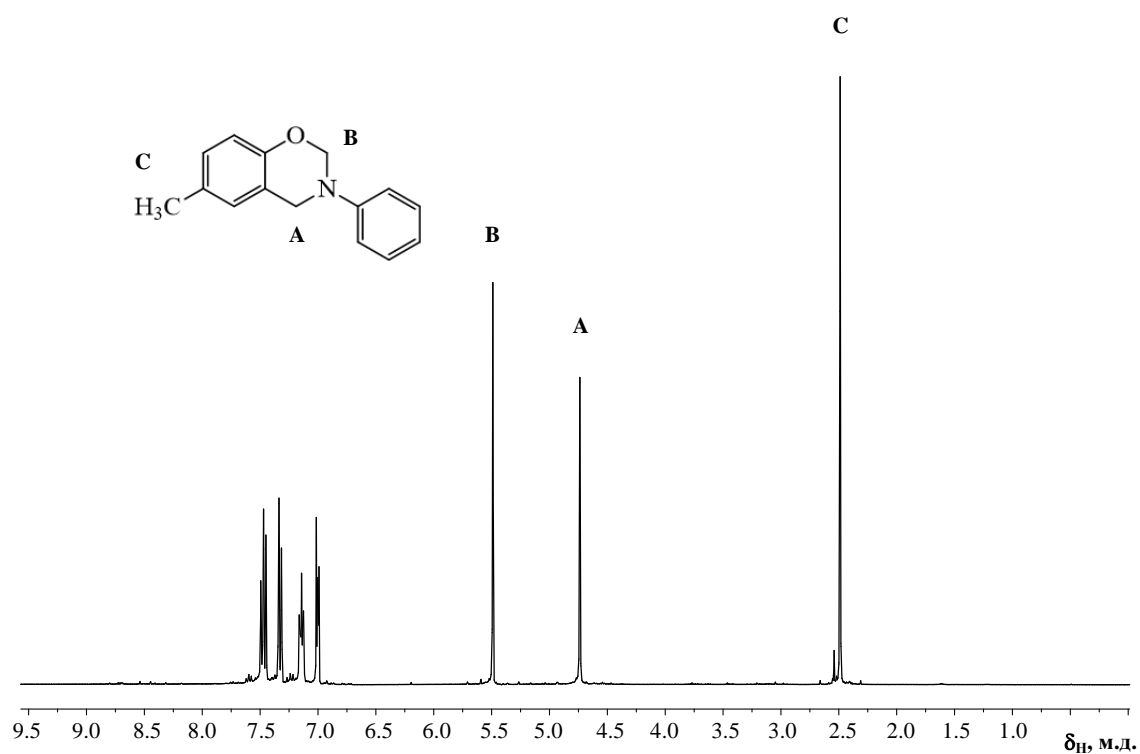


Рисунок 12 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе п-крезола и анилина (pC-a)

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах наблюдаются химические сдвиги протонов групп  $-\text{CH}_2-$  4,62-4,74 м.д.,  $(-\text{CH}_2-\text{N}-)$  и 5,35-5,49 м.д.  $(-\text{CH}_2-\text{O}-)$ ; сигналы ароматической системы в области 6,59-7,49 м.д., а также метильных групп для Р-*mt* 2,35 м.д., 2,28 м.д. – Р-35х и 2,49 м.д. – рС-а. Наличие указанного комплекса сигналов для каждого из мономеров свидетельствует о получении бензоксазиновых мономеров заданного строения.

Термические свойства бензоксазиновых мономеров исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Также монобензоксазины были отверждены нагреванием по 2 часа при температуре 160, 180, 200 и 220 °С. Температуру стеклования полученных полибензоксазинов определяли методом ДСК (Таблица 10).

Таблица 10 – Результаты ДСК монобензоксазинов и полимеров на их основе

Образец	Температурные характеристики, °С				Энтальпия отверждения, Дж/г	$T_{ст}$ полимера, °С
	$T_{пл}$	экзотермы отверждения				
		начало	пик	конец		
<b>Р-а</b>	60	250	254	272	239	125
<b>Р-<i>mt</i></b>	62	226	232	237	377	134
<b>Р-35х</b>	82	227	229	239	298	153

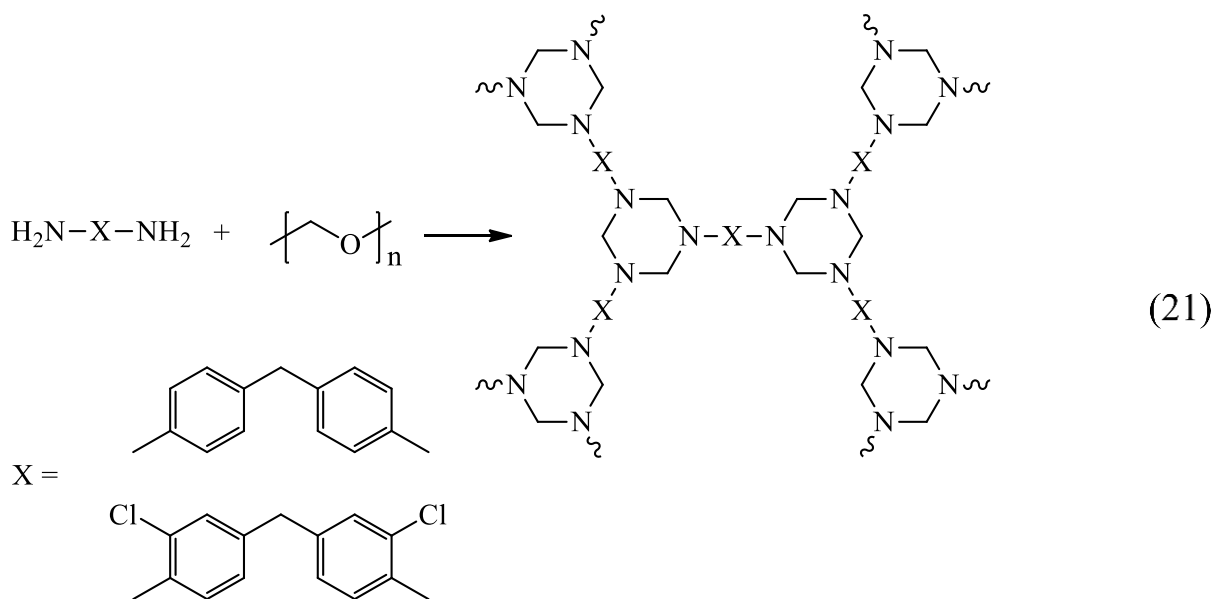
По результатам анализа ДСК при нагревании в динамическом режиме наблюдается рост температуры отверждения от Р-35х к Р-а. При этом значения температуры стеклования полибензоксазинов от Р-35х к Р-а уменьшается. На основании полученных данных можно сделать вывод, что введение алкильных заместителей в мета-положение ароматического кольца амина приводит к уменьшению температуры отверждения бензоксазиновых мономеров, а также к увеличению плотности полимерной сетки; тогда как введение электронодонорных заместителей в пара-положение в ароматическом кольце фенольного фрагмента, напротив, приводит к повышению температуры полимеризации и более рыхлой структуре полимера (из-за несогласованной ориентации заместителей).

Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными. Так, в работах [65,66] сообщают, что использование при синтезе бензоксазиновых мономеров различных замещенных фенолов и анилинов влияет на процесс полимеризации. Причем наличие электродонорных заместителей в мета-положении относительно амина уменьшает температуру полимеризации и облегчает активацию оксазинового цикла при полимеризации. Наличие электроакцепторных заместителей или электродонорных в положениях с несогласованной ориентацией относительно амина, наоборот, увеличивает температуру полимеризации. Подобные наблюдения были сделаны и подтверждены с помощью ИК-спектроскопии Ishida [85] на примере ВА-*mt* и ВА-*ot* мономеров.

### **3.2 Получение дибензоксазинов на основе ароматических диаминов, фенола и параформальдегида**

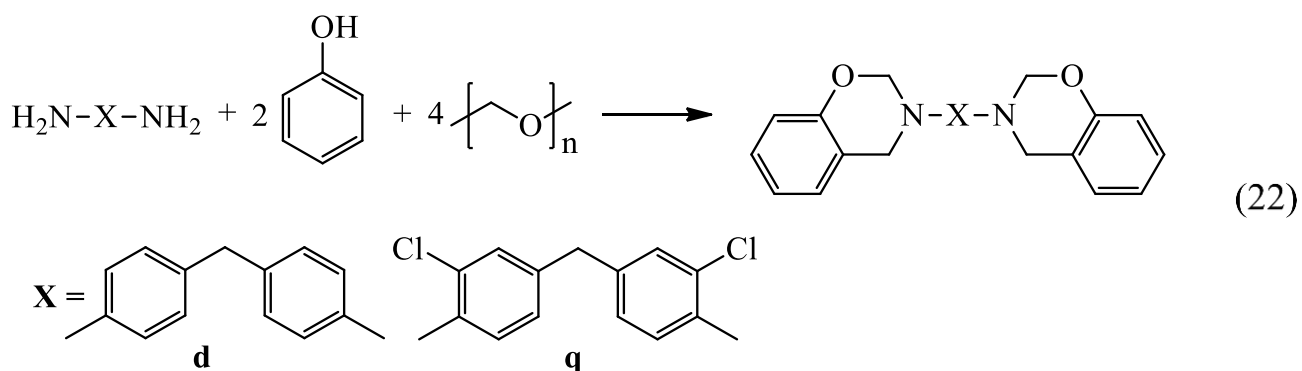
Бифункциональные мономеры на основе ароматических диаминов различного строения и монофункциональных фенолов, являются более перспективными по сравнению с мономерами на основе дифенолов и моноаминов, поскольку характеризуются повышенными механическими свойствами, термо- и огнестойкостью [5,35,37,86–89].

Однако до недавнего времени синтез бензоксазинов на основе диаминов и монофенолов был практически невозможен, так как на первой стадии реакции конденсации образуются разветвленные структуры на основе диамина и параформальдегида (схема(21)), которые могут осаждаться из реакционной смеси, понижая тем самым выход основного продукта [21]. Это обстоятельство исключает возможность проведения одностадийного синтеза.



Однако в ряде работ [24–28,63] показано, что при определенных условиях, а именно при проведении реакции в смеси растворителей толуол/этанол (2:1), можно получить целевой продукт в одну стадию. Это связано с тем, что молекулы этанола сольватируют метилольные группы, тем самым предотвращая образование разветвленных триазиновых структур.

Несмотря на вышеизложенный факт нами синтезированы бензоксазиновые мономеры на основе 4,4'-диаминодифенилметана/3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) двумя способами: в среде толуола и в смеси толуола/изопропанола в соотношении 2:1 (22). Вместо этанола был взят изопропанол из-за своей доступности, более высокой температуры кипения и более низкой диэлектрической проницаемости по сравнению с этанолом.



Слабоинтенсивный сигнал с химическим сдвигом при  $\delta_{\text{H}} = 5,1$  м.д. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов, полученных этим методом (Рисунок 13, Таблица 11), указывает на небольшое количество триазиновых структур.

Во втором способе использовали смесь толуол/изопропанол с объемным соотношением 2:1. Благодаря сродству гидроксильных групп к изопропанолу и повышенной общей сольватации [32] триазиновые структуры не образуются (Рисунки 13, 14, Таблица 11).

Выходы бензоксазинов в двух методиках получения составляли до 90-95%. Проблема образования нерастворимых продуктов в толуольной среде не актуальна, так как параформ загружают постепенно после полного растворения куамина и фенола, что делает маловероятным образование разветвленных триазиновых структур. Для исключения образования фрагментов с мостиком Манниха применяли избыток параформальдегида 5% и оптимальную температуру реакции конденсации 85-95 °С.

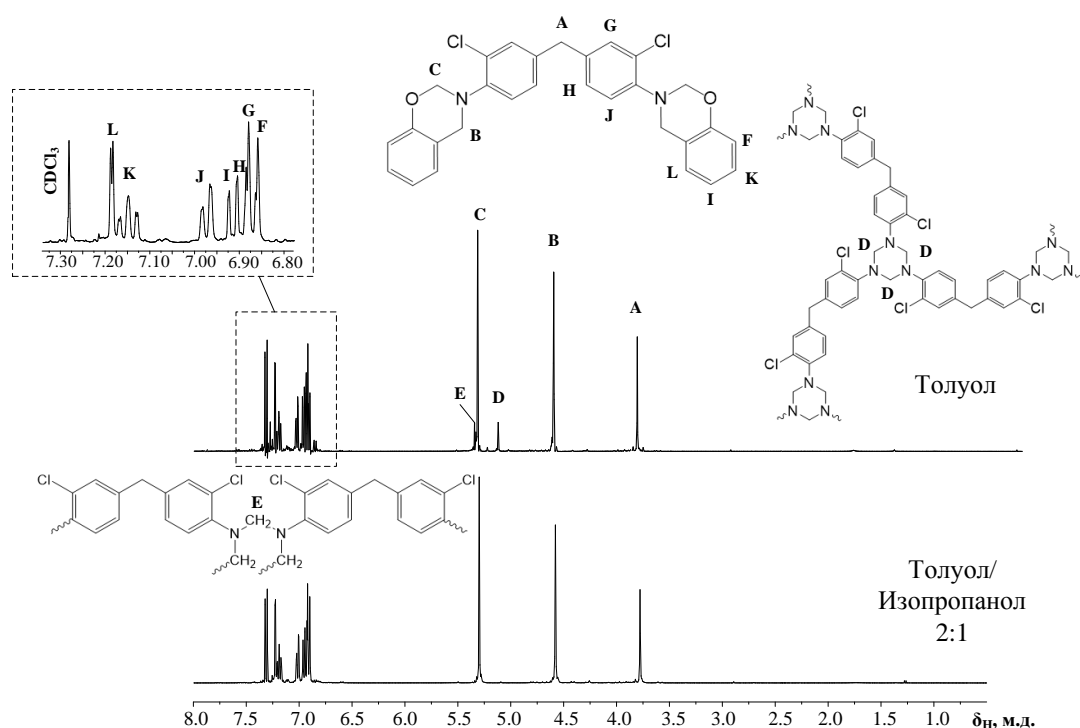


Рисунок 13 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры бензоксазина на основе куамина (P-q) в различных растворителях



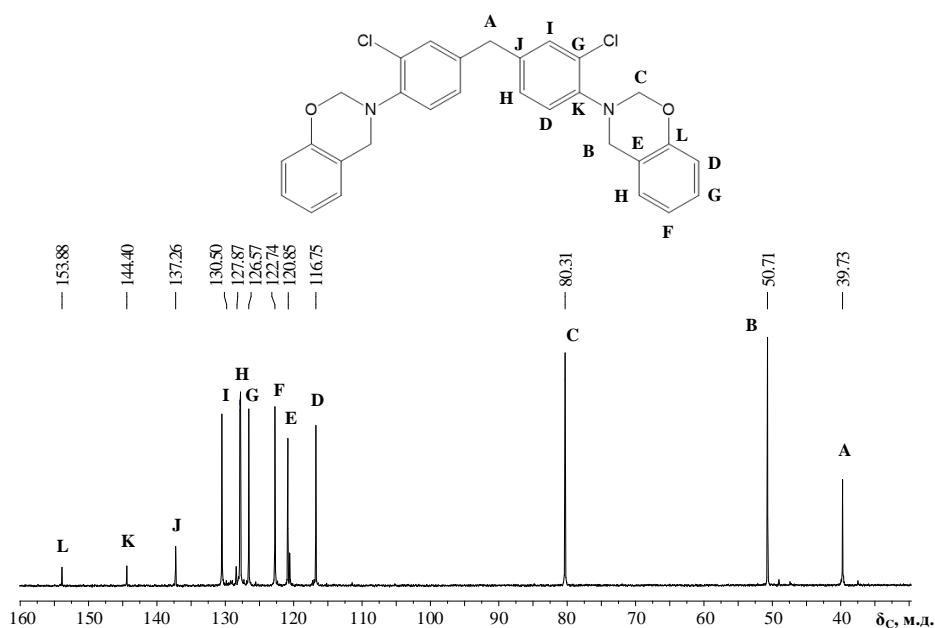


Рисунок 14 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр бензоксазина на основе куамина (P-q) в среде толуол/изопропанол в соотношении 2:1

Таблица 11 – Результаты  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии бензоксазиновых мономеров на диаминах

Образец	Химический сдвиг протона, $\delta_{\text{H}}$ м.д.				Химический сдвиг углерода, $\delta_{\text{C}}$ м.д.			
	Оксазиновое кольцо		Диамин		Оксазиновое кольцо		Диамин	
	$\text{CH}_2$ N	$\text{CH}_2$ O	CH 2	CH (Ar)	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_2$	CH (Ar)
P-d	4,70	5,44	3,96	6,96-7,49	50,15	79,39	40,01	116,69-154,17
P-q	4,58	5,30	3,78	6,81-7,35	50,71	80,31	39,73	116,75-153,88

Мономер бензоксазина на основе 4,4'-диаминодифенилметана (P-d) получали аналогичным способом в смеси толуол/изопропанол.

По данным  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии (Рисунки 13 и 14, Таблица 11) можно сделать вывод, что одностадийный синтез дибензоксазина на основе куамина, можно проводить и в среде толуола, так как образуется ничтожно малое количество триазина, который никак не мешает процессу конденсации и дальнейшей полимеризации. Это достигается постепенной загрузкой реагентов. Хотя проведение реакции в смеси растворителей толуол/изопропанол дает гораздо более

чистый продукт, можно использовать и толуольную среду. Это связано с низкой активностью аминогруппы куамина из-за присутствия электроноакцепторных атомов хлора в орто-положении относительно аминогруппы в ароматическом кольце.

В ИК-спектрах мономеров (Рисунок 15) полосы поглощения соответствуют различным колебаниям в оксазиновом кольце: 944 и 1205-1215  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания C–N–C и C–O–C соответственно; в области 1486-1489  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания связей C–H в группах  $-\text{CH}_2-$ ; в области 745-751  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания группы  $-\text{CH}_2-$ . В ИК-спектрах полибензоксазинов интенсивность этих полос значительно снижается и появляется широкий сигнал в области 3380–3600  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям фенольных групп, связанных водородными связями.

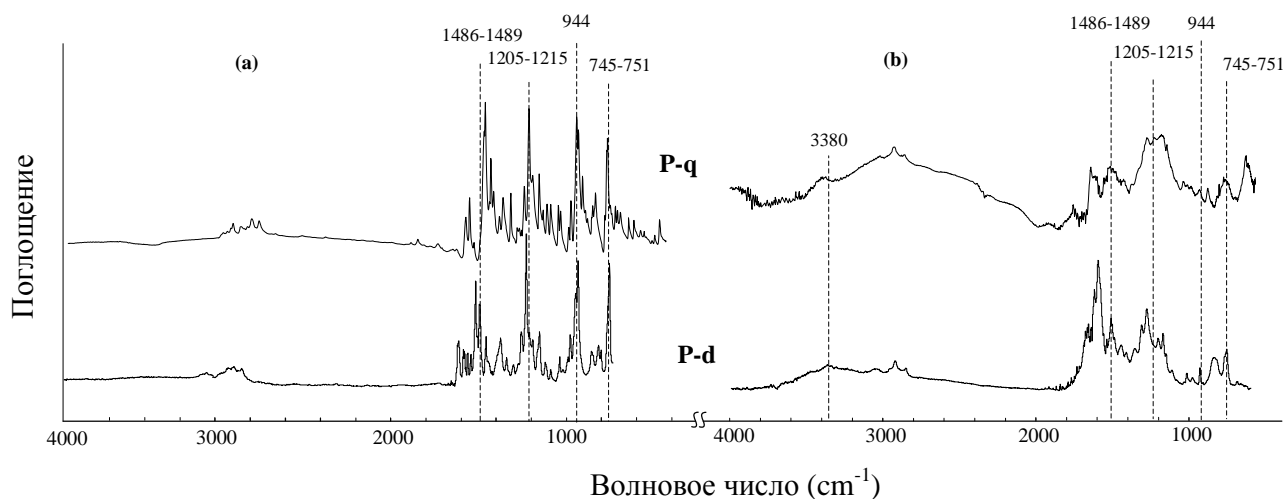


Рисунок 15 – ИК-спектры бензоксазиновых мономеров (а) и полимеров (б)

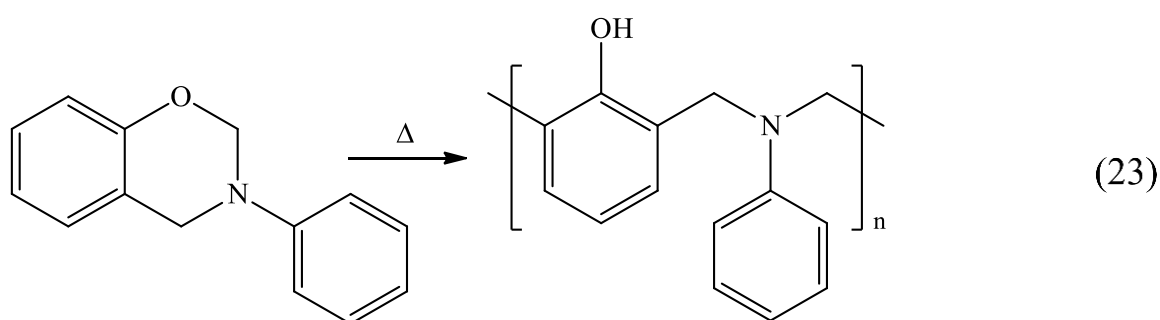
Установленные полосы поглощения в ИК спектрах бензоксазинов и полибензоксазинов на их основе соответствуют литературным данным [90–93].

### 3.3 Исследование строения монобензоксазина и полимера на его основе методом рентгено-фотоэлектронного анализа

Существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, не ясна роль процессов

образования внутримолекулярной водородной связи и термической диссоциации монобензоксазина, конкурирующих с ростом цепи и препятствующих образованию высокомолекулярных структур [94–96]. Во-вторых, осложнение процесса полимеризации испарением монофункционального мономера. В настоящей работе, а также в работах [96,97] доказано, что в процессе отверждения мономера происходит его возгонка при температуре близкой к температуре полимеризации, а также выделяется большое количество побочных продуктов, например, с иминной связью  $-C=N-$ , хинонметидов и т.д. [96,98,99], которые образуются как раз за счет термической диссоциации исходного мономера при раскрытии оксазинового кольца. В-третьих, остается до конца не ясным образование нерастворимых полимеров из исходного монобензоксазина с одним оксазиновым кольцом [9,94,97]. Ранее в работе [100] были приведены возможные структуры бензоксазина на основе бисфенола А, анилина и параформальдегида, полученные методом хромато-масс-спектрометрией с ионизацией электроспреем (ESI<sup>+</sup>).

В рамках настоящей работы исследованы рентгено-фотоэлектронные спектры 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (P-a) и полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (polyP-a), с целью установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и наличия побочных продуктов (23).



В обзорных спектрах РФЭС исследованных образцов (рис. 16) представлены атомы, входящие в состав мономера P-a и полимера на его основе – C, N, O.

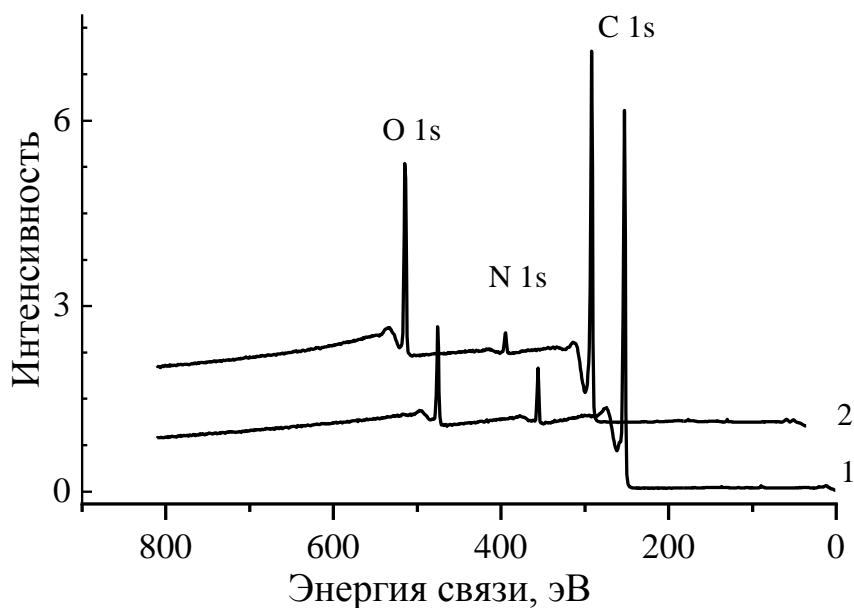


Рисунок 16 – Обзорные спектры образцов P-a (1) и polyP-a (2), для удобства восприятия спектры смещены относительно друг друга по оси абсцисс

Очищенный перекристаллизацией из ацетона P-a полимеризовали на воздухе в алюминиевых формах, ступенчато повышая температуру. Полученные образцы измельчали в форме и исследовали с помощью РФЭС.

Интерпретация спектров высокого разрешения C 1s, основана на структурных химических формулах и данных по значениям сдвигов энергии связи различных элементов [101].

При разложении спектров C 1s на компоненты учитывали относительные концентрации химических групп, образующих мономер и полимер. На рисунке 17 представлены результаты выделения в спектре C 1s различных химических состояний атомов углерода.

Спектр C 1s мономера (Рисунок 17а) описан суммой шести пиков с энергиями связи 285,03, 286,18, 286,6, 287,4, 289,44 и 291,8 эВ и шириной сигналов 1,05, 0,75, 0,85, 1,2, 0,7 и 1,4. Эти пики приписаны группам C-C/C-H, C-N, C-O, N-C-O, C(O)O и сателлиту «встряхиывания» (shake-up satellite), обусловленному присутствием ароматической системы.

Интерпретация спектра C 1s полимера (Рисунок 17б, Таблица 12) основывалась на химической структурной формуле и данных, полученных для

спектра мономера, исходя из результатов количественного анализа спектров РФЭС. При сравнении спектров мономера и полимера в последнем наблюдается увеличение содержания групп  $C(O)O$ , вероятно, из-за побочных окислительных процессов при термической полимеризации на воздухе.

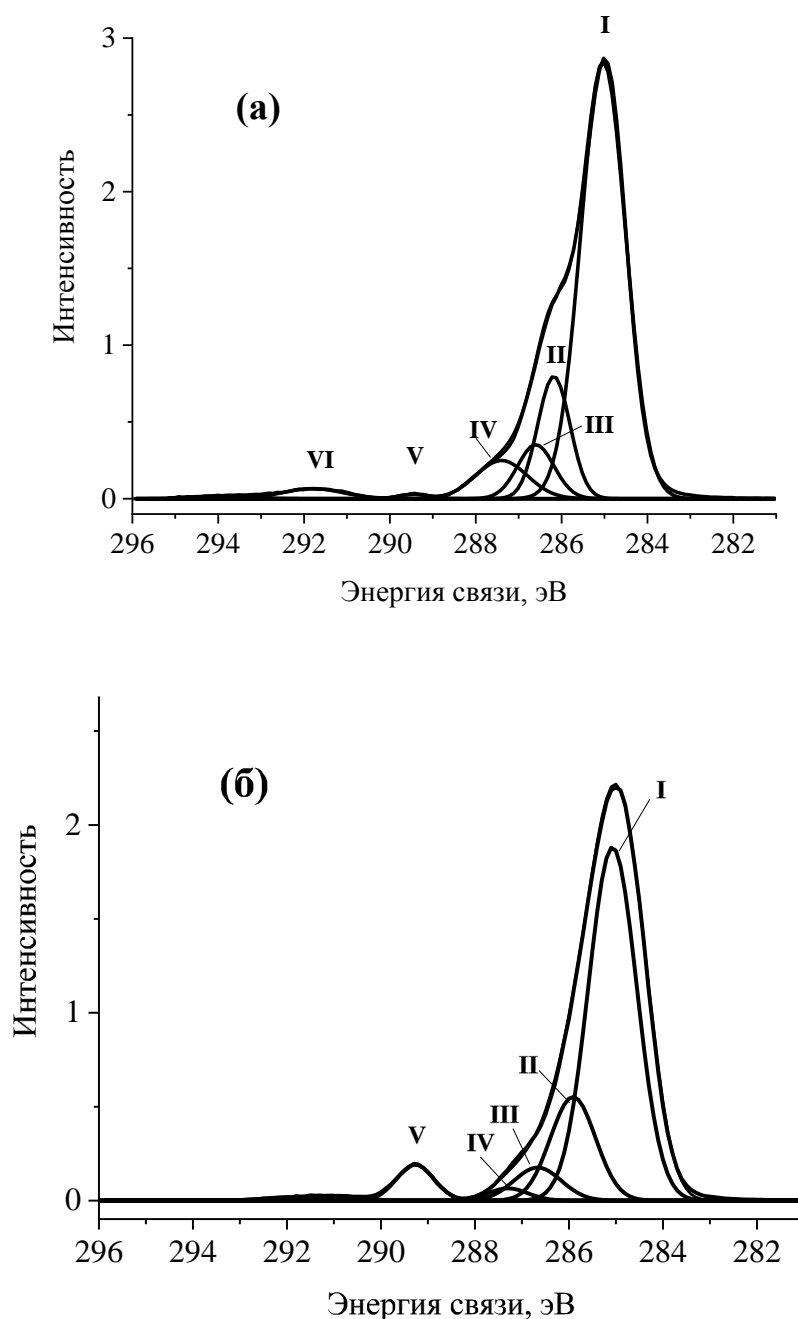


Рисунок 17 – Рентгено-фотоэлектронные спектры C 1s мономера (а) и полимера на его основе (б)

Таблица 12 – Данные анализа спектров C 1s для P-а и polyP-а

Обозначение	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-а	polyP-а	P-а	polyP-а	
I	285,03	285,07	69,57	58,16	C–C/C–H
II	286,18	285,91	13,91	15,86	C–N
III	286,60	286,66	6,96	5,29	C–O
IV	287,40	287,30	6,96	1,67	N–C–O
V	289,44	289,27	0,46	4,54	C(O)O
VI	291,80	-	2,14	-	Sat

Результаты элементного анализа согласуются с теоретическими расчетами содержания атомов в полученных образцах P-а и polyP-а (Таблица 13). Из результатов элементного анализа видно, что полученные данные хорошо согласуются с рассчитанными значениями содержания атомов в образцах. Однако в полимере на 1% больше кислорода, и в нем же несколько ниже содержание углерода и водорода. Очевидно, это обусловлено, хотя и в незначительной степени, указанными выше окислительными процессами при полимеризации мономера в воздушной атмосфере.

Таблица 13 – Элементный состав мономера P-а и полимера polyP-а

Образец	C, % масс.	H, % масс.	N, % масс.	O, % масс.*
P-а	79,28	6,18	6,87	7,67
polyP-а	78,84	5,87	6,69	8,6
Расчет для обоих образцов	79,62	6,16	6,64	7,58

\* по разности

Из сравнения спектров C 1s мономера и полимера видно существенное различие в интенсивностях сигналов **IV** и **V**, соответствующих группам N–C–O и C(O)O. Уменьшение относительной концентрации групп N–C–O соответствует раскрытию бензоксазинового цикла, тогда как увеличение концентрации групп C(O)O указывает на протекание окислительных процессов, а не только на образование групп C–OH.

Сателлиты, присутствующие в спектрах C 1s, N 1s и O 1s в области высоких энергий связи (Рисунок 18), являются идентификаторами ароматичности и остаточных оксазиновых звеньев. Отсутствие в спектре O 1s полимера сателлита с энергией связи около 540 эВ свидетельствует об отсутствии бензоксазинового цикла и полностью прошедшей полимеризации. В то же время в спектре N 1s после полимеризации соответствующий сателлит сохраняется, что может указывать или на появление иминной связи C=N, или отражать связь Ph–N, как это наблюдалось в случае poly(4-nitrostyrene) [101]. Однако следует отметить, что не во всех случаях связь Ph–N проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде сателлитов.

Из сравнения спектров N 1s мономера и полимера (Рисунок 18) видно, что основной пик в спектре полимера имеет большую ширину и, по крайней мере, должен включать два состояния атома азота. С другой стороны, поскольку отношение интенсивностей сателлита и основного пика в спектре N 1s мономера является характеристическим для бензоксазинового цикла, то его величина должна сохраняться и для соответствующего компонента в спектре полимера (остаточные оксазиновые кольца). Также должен сохраниться и энергетический интервал между сателлитом и основным пиком. На рисунке 19 и таблица 14 приведены результаты аппроксимации спектров N 1s образцов мономера и полимера. Характеристики пиков, полученные для спектров мономера, использовали в качестве первого приближения при описании спектра полимера [101–105].

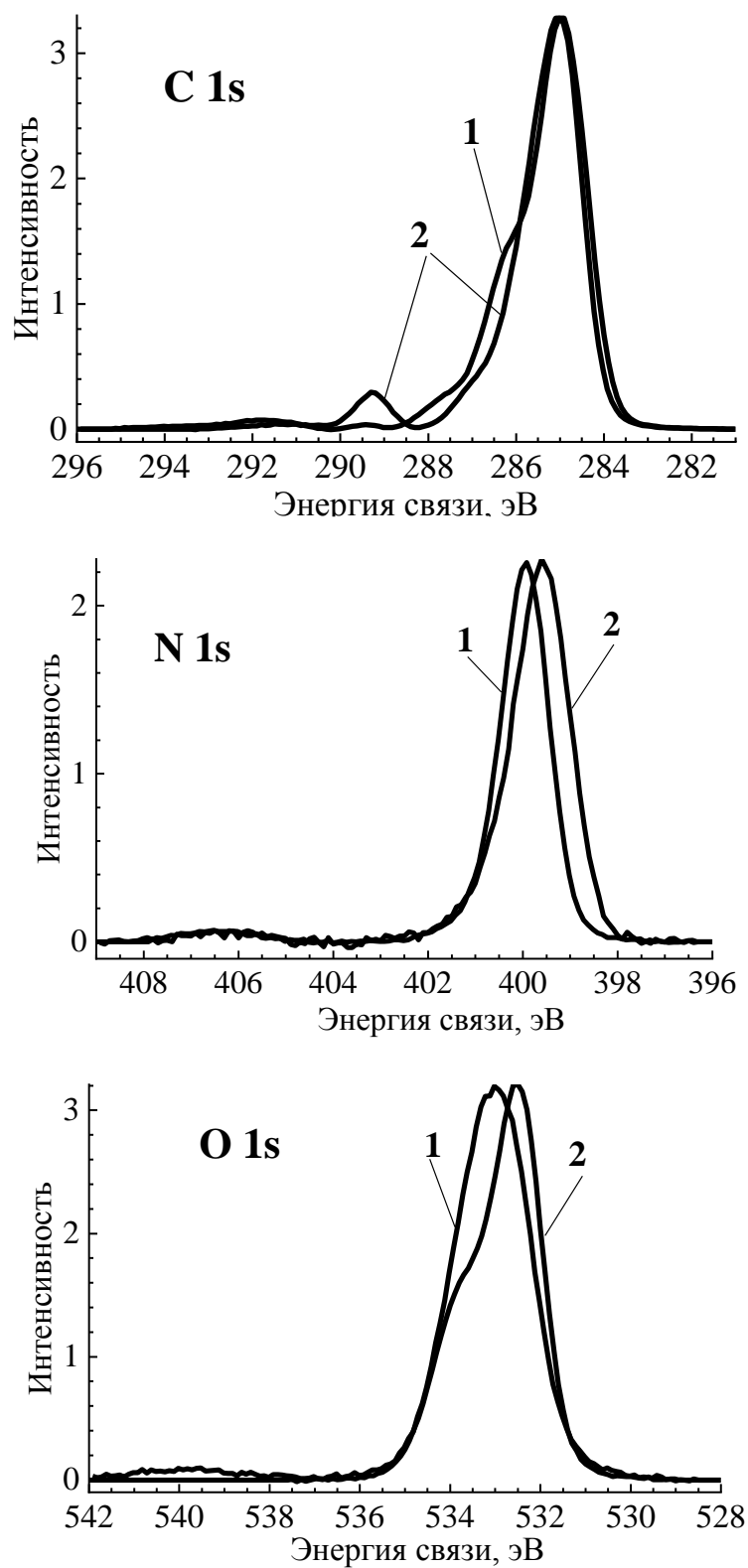


Рисунок 18 – Рентгено-фотоэлектронные спектры C 1s, N 1s и O 1s мономера (1) и полимера (2)



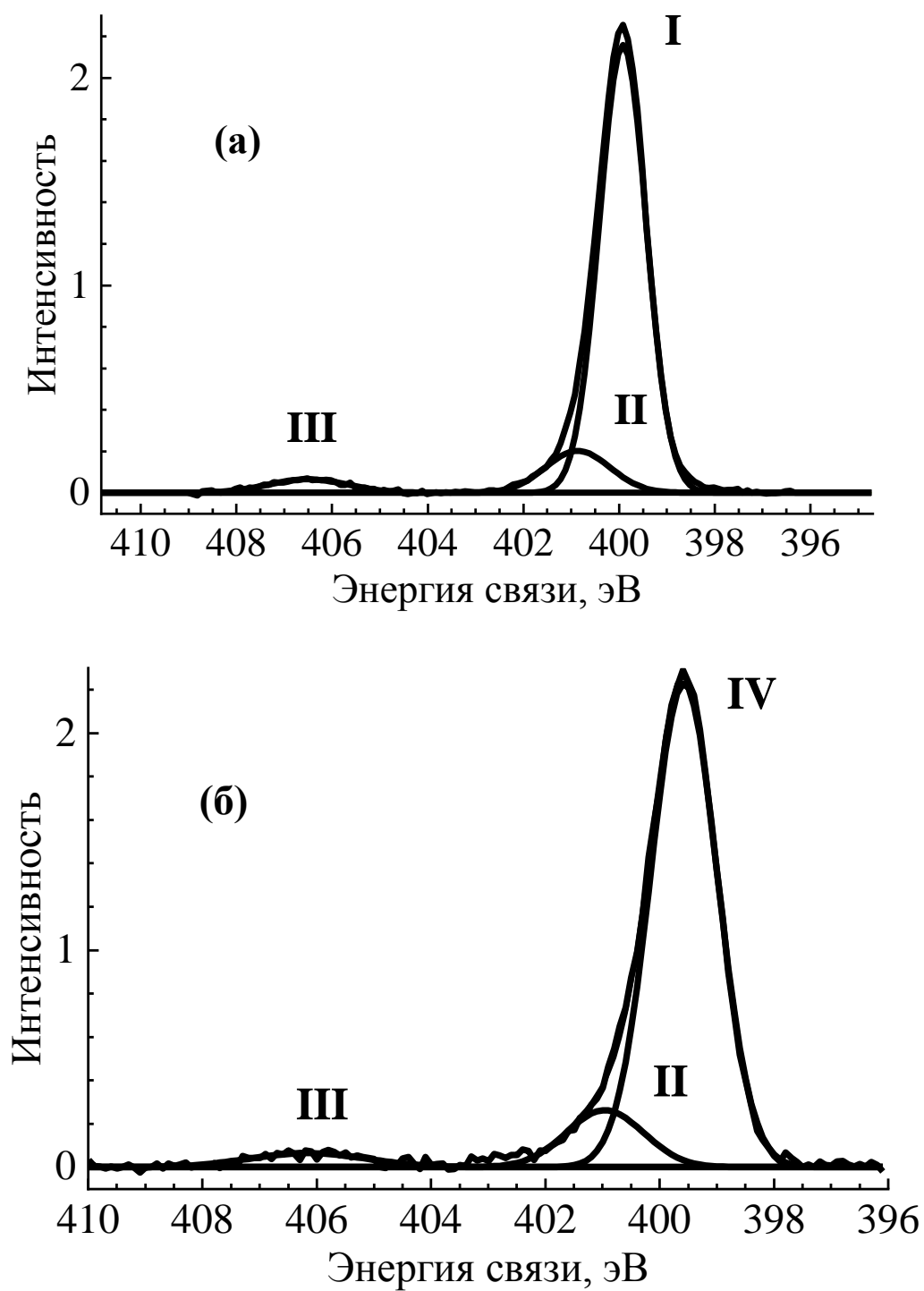


Рисунок 19 – Разложение на компоненты рентгено-фотоэлектронных спектров N 1s образцов мономера (а) и полимера (б)

Спектр N 1s мономера представлен тремя пиками с энергиями связи 399,92, 400,87 и 406,51 эВ и шириной сигналов 0,98, 1,35 и 1,67 эВ. Эти пики приписаны атомам азота в бензоксазиновом цикле (N–C–O), связи C–NH–C и сателлиту, обусловленному присутствием атомов азота в бензоксазиновом цикле [106–109].

Таблица 14 – Данные анализа спектров N 1s для P-a и polyP-a

Обозначение	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-a	polyP-a	P-a	polyP-a	
<b>I</b>	399,92	-	84,76	-	N–C–O
<b>II</b>	400,87	400,95	10,90	11,48	C–NH–C
<b>III</b>	406,51	406,16	4,34	4,28	sat
<b>IV</b>	-	399,57	-	84,24	C=N

Приведенные ниже результаты анализа спектров O 1s (Рисунки 18 и 20, Таблица 15) свидетельствуют о присутствии хемосорбированной воды, сохраняющейся даже в условиях сверхвысокого вакуума, что может быть обусловлено образованием водородных связей. Полученные данные не согласуются с данными в работах Ишиды и его соавторов о низком влагопоглощении бензоксазиновых мономеров [5].

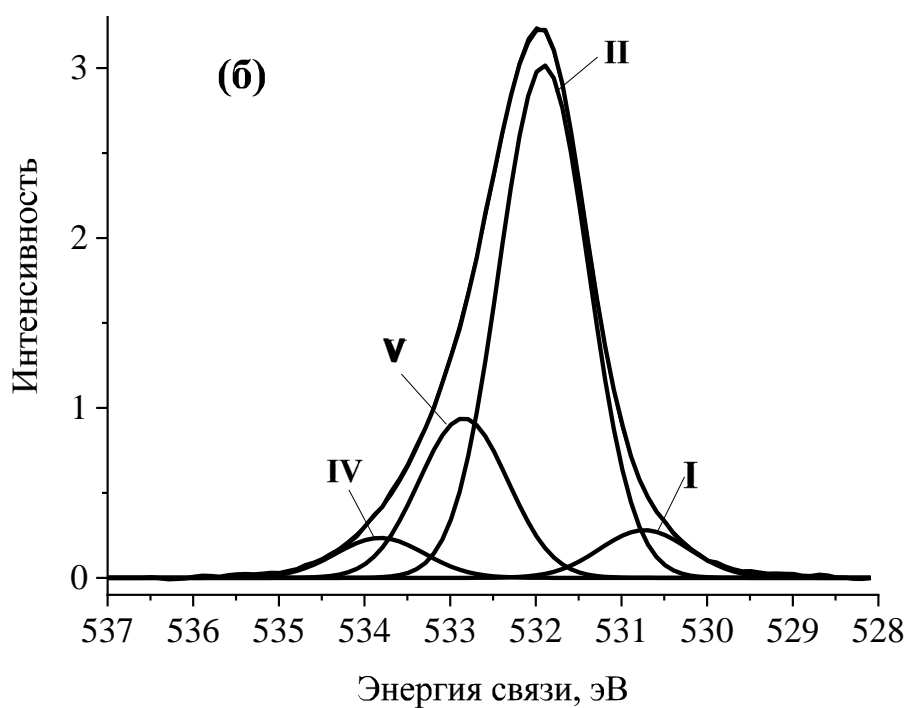
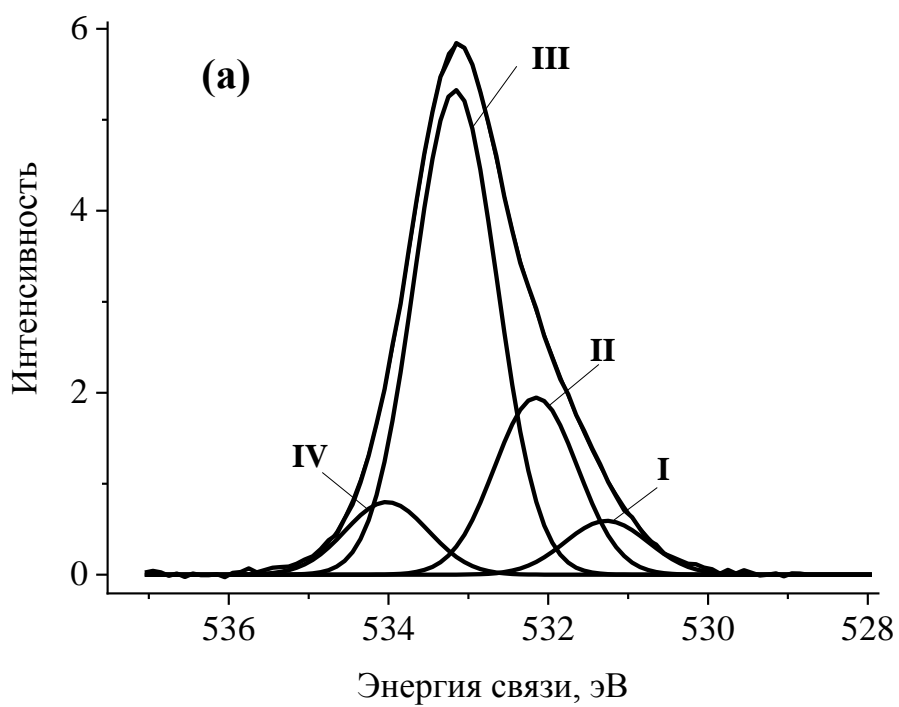


Рисунок 20 – Рентгено-фотоэлектронные спектры O 1s образцов мономера (а) и полимера (б)

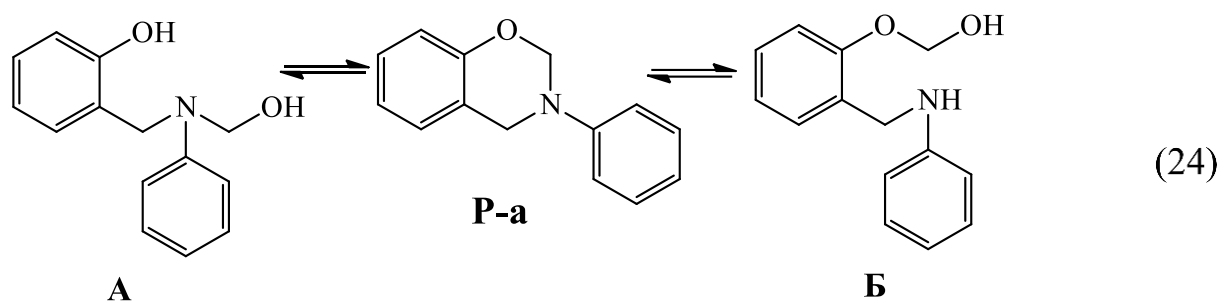
Таблица 15 – Данные анализа спектров O 1s для P-a и polyP-a

Обозначение	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-a	polyP-a	P-a	polyP-a	
I	531,27	530,73	6,83	6,27	H <sub>2</sub> O физадсорб.
II	532,15	532,91	22,47	67,47	Si–O
III	533,16	-	61,48	-	C–O–C
IV	534,02	533,82	9,22	5,25	H <sub>2</sub> O хемадсорб.
V	-	532,84	-	21,01	C–OH

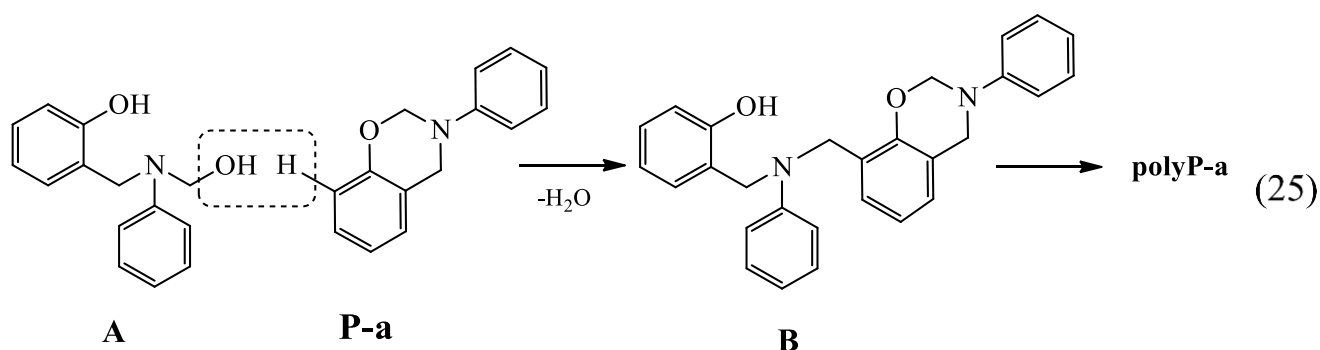
На спектре O 1s мономера выделено три состояния с энергиями связи 531,27, 533,16, 534,02 эВ с одинаковой шириной пиков 1,04 эВ – они приписаны физадсорбированной воде, связям C–O–C и хемосорбированной воде. Три состояния в спектре полимера с энергиями связи 530,73, 532,84, 533,82 эВ и одинаковой шириной пиков 1,04 эВ, они как и в случае мономера относятся к физадсорбированной воде, связям C–OH и хемосорбированной воде [106–109]. Тот факт, что энергии связи в мономере и в полимере в данной интерпретации различаются, обусловлен проявлением дифференциальной зарядки. С учетом данных по разложению спектра O 1s образца полимера формула для его состава принимает вид, близкий к его структурной формуле.

При рассмотрении полимеризации мономера P-a следует иметь в виду невозможность гетеролитического разрыва связи  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  или  $-\text{N}-\text{CH}_2-$  в выбранных условиях полимеризации.

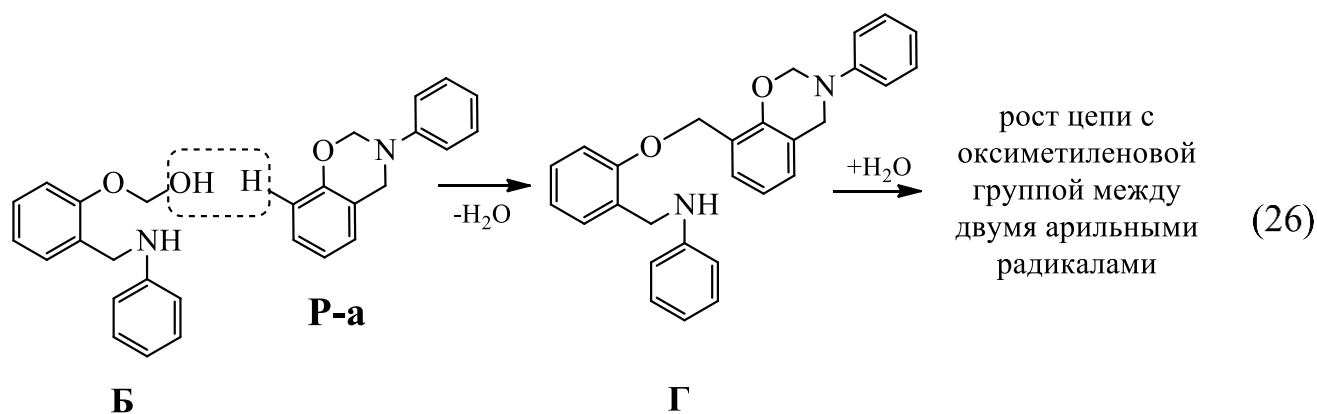
Как известно [110] полимеризация большинства гетероциклических мономеров начинается с образования активных центров за счет взаимодействия с активатором или катализатором (вода, спирты, кислоты, амины и т.д.). В случае термической полимеризации монобензоксазина P-a на воздухе возможен его гидролиз по схеме (24):



Промежуточные переходные соединения с метилольными группами у атома азота (А) или кислорода (Б) могут реагировать с исходным P-a по схеме (25):

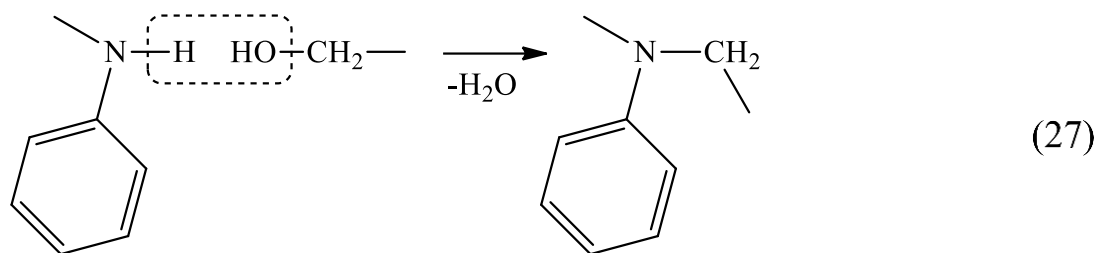


с образованием соединения (В), или с метилольной группой соединения Б с формированием молекул с NH-связью (Г), зафиксированной на спектре РФЭС (рис. 19 и табл. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) по схеме (26):



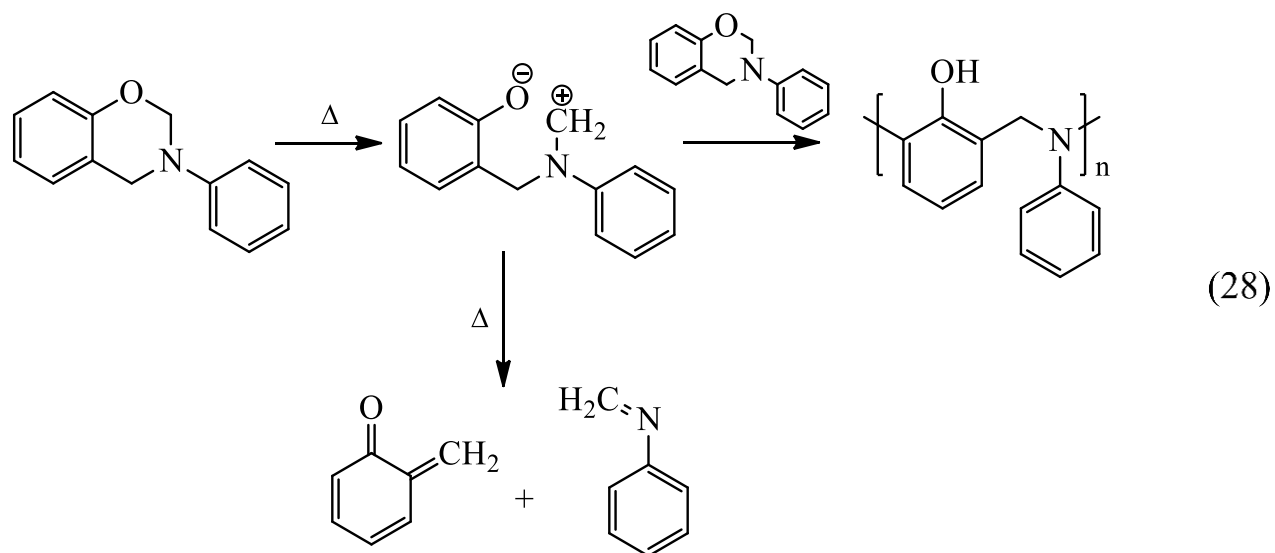
В этом случае, в отличие от (В), фенильные радикалы оказываются соединенными оксиметиленовой связью, при этом в молекуле полимера должны отсутствовать фенольные гидроксилы.

Нельзя исключать и возможного взаимодействия NH-группы соединения Б с метилольными группами по схеме (27):



приводящие к образованию polyP-a.

На основании представленных выше результатов можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина P-a наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями по схеме (28). Образование таких побочных соединений происходит благодаря как физически, так и химически адсорбированной воде, которую не представляется возможным удалить из мономера P-a даже в сверхвысоком вакууме. В результате чего выход polyP-a после отверждения составляет 78%. Полученные данные хорошо согласуются с работами Ишиды и его коллег [96,99].



Таким образом, метод рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволил выявить наличие в образцах полибензоксазина, синтезированных термической полимеризацией 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (P-a), различных функциональных групп, образующихся при гидролизе и окислении

гидроксиметильных групп – это соединения с –NH– связью, метилольные группы, а также фрагменты соединений с иминной связью. Последние, видимо, и являются ответственными за реакции межмолекулярной сшивки макромолекул и нерастворимость образующегося трехмерного полимера.

### 3.4 Термические и реологические свойства бензоксазиновых мономеров на основе диаминов

Кривые отверждения бензоксазиновых мономеров на основе диаминов регистрировали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Рисунок 21, Таблица 16).

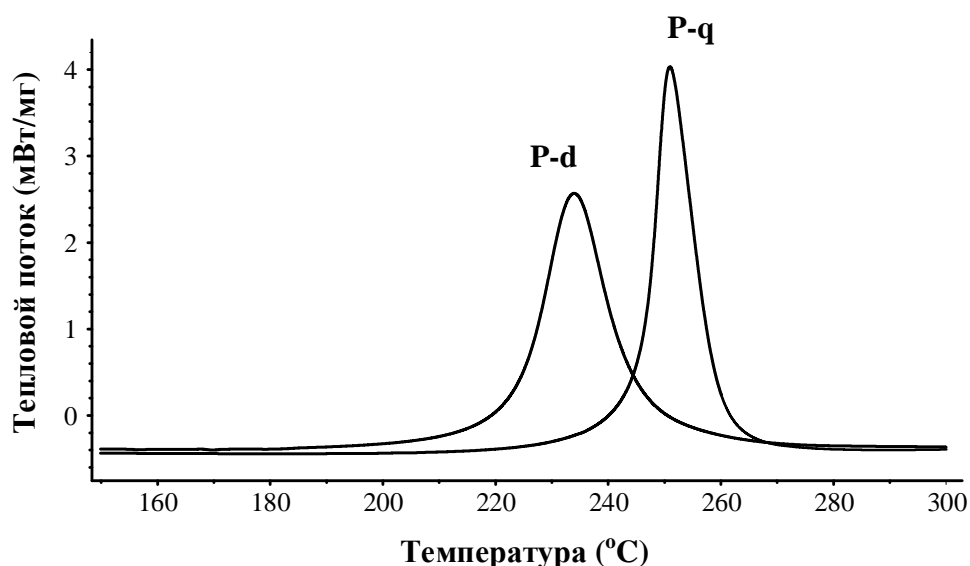


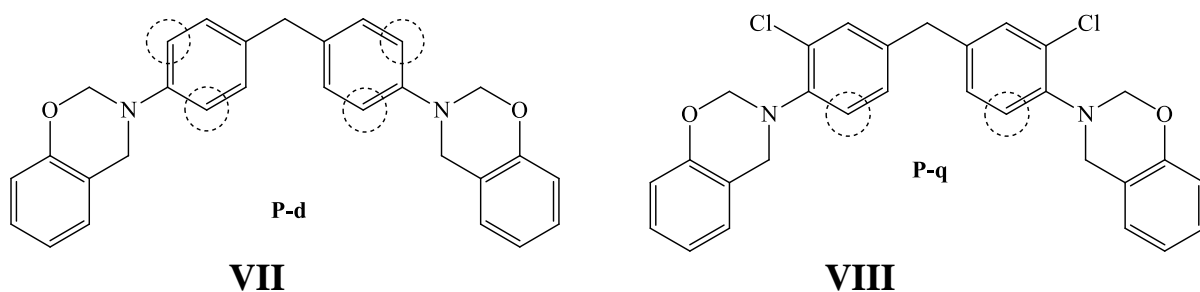
Рисунок 21 – Кривые ДСК отверждения бензоксазиновых мономеров на основе диаминов (скорость нагрева 10 град/мин)

Таблица 16 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Образец	Температурные характеристики экзотермы отверждения, °C			Энтальпия полимеризации, Дж/г
	начало	пик	конец	
<b>P-d</b>	224	234	246	310
<b>P-q</b>	242	247	253	295

Кривые показывают, что полимеризация P-d протекает в более мягких условиях, чем P-q. Это может быть связано с присутствием атомов хлора в ароматическом кольце диамина в P-q; поэтому электрофильное замещение в орто-положение относительно атома азота будет несколько затруднено как стерически, так и энергетически.

Это утверждение хорошо согласуется с ранними исследованиями Ишиды [85,111]. Он показал, что бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и замещенных ароматических аминов полимеризуются не только по стандартной схеме с образованием фенольных полимеров с мостиком Манниха, но и с участием ароматического кольца амина. Амины, содержащие метильную группу в орто-или пара-положении увеличивают температуру начала полимеризации и снижают плотность полимерной сетки, так как уменьшается количество реакционных центров и возникают стерические затруднения при атаке образующейся электрофильной частицы при раскрытии оксазинового кольца в ароматическое кольцо амина. В нашем случае диамин содержит в орто-положении относительно аминогруппы атомы хлора, которые также затрудняют образование плотной полимерной сетки (VIII) [112]. Если мономер бензоксазина не имеет заместителей в ароматическом кольце амина (VII), то полимеризация протекает в более мягких условиях (пониженная температура начала полимеризации и энтальпия реакции отверждения) с образованием полимера с высокой степенью сшивки и повышенной температурой стеклования.



В работах [112–114] отмечено, что наличие электроноакцепторных групп в анилиновом или фенольном фрагменте существенно влияет на условия получения



бензоксазина, а также повышает температуру полимеризации, что наблюдается и при отверждении Р-q.

Для определения оптимального режима отверждения дибензоксазина Р-q, а также возможности его использования в производстве полимерных композиционных материалов и способа переработки была оценена величина вязкости в динамическом режиме (Рисунок 22). Видно, что полученный бензоксазиновый мономер имеет достаточно широкое технологическое окно (115-225 °С) при низкой вязкости ( $< 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), что позволяет перерабатывать этот мономер методом вакуумной инфузии.

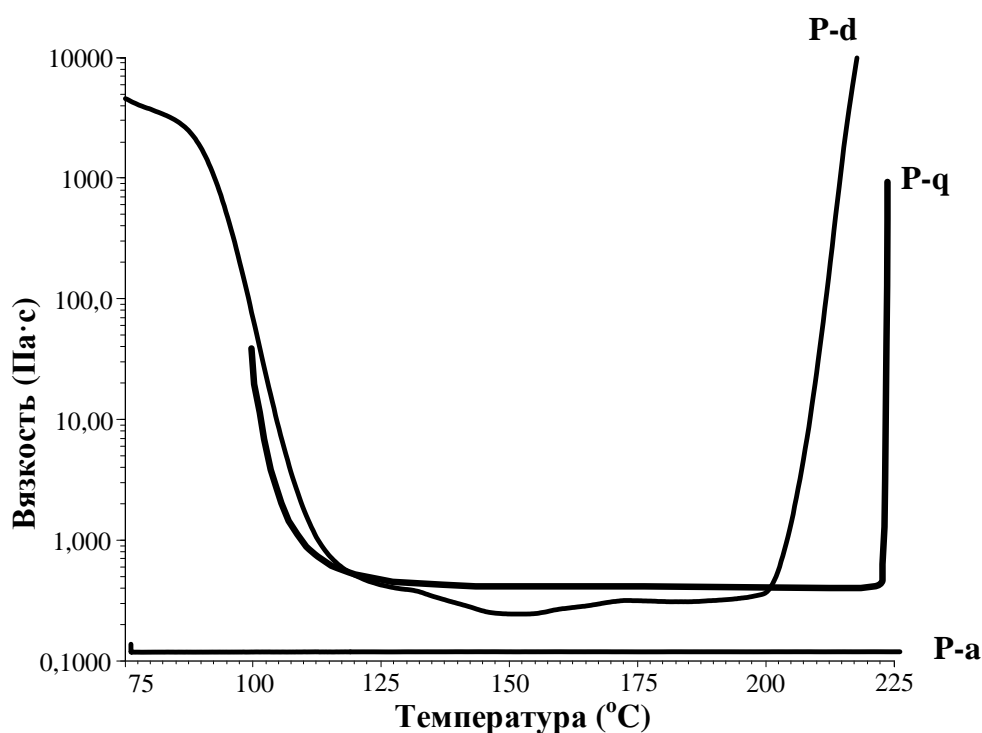


Рисунок 22 – Изменение вязкости бензоксазиновых мономеров в динамическом режиме (скорость нагрева 10 град/мин)

Для оценки стабильности плавления дибензоксазина Р-q были получены кривые вязкости при 130 °С в течение 2 часов. На рисунке 23 показано, что вязкость Р-q остается постоянной при заданной температуре в течение 2 часов. Этот аспект также говорит в пользу возможности получения полимерных композиционных материалов на основе бензоксазина Р-q методом вакуумной инфузии.

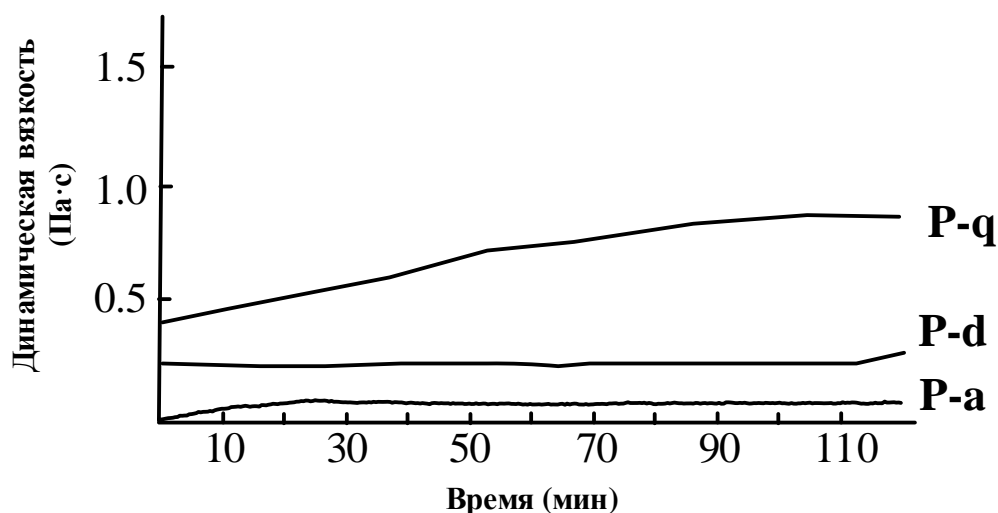


Рисунок 23 – Изменение вязкости бензоксазиновых мономеров при 130 °С

### 3.5 Термические свойства и огнестойкость полибензоксазинов на основе диаминов

Бензоксазиновые мономеры отверждали по следующему режиму: 2 часа при 180 °С, 4 часа при 200 °С, 2 часа при 220 °С; все образцы перед отверждением дегазировали при 130 °С в течение 1 ч. Свойства полученных полибензоксазинов исследовали методами ДСК, термогравиметрического анализа с масс-детектором (ТГА-МС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а огнестойкость – по стандарту UL-94.

По данным ТГА (Рисунок 24, Таблица 17), 5 и 10%-ная потеря массы polyP-q наблюдается при более низких температурах по сравнению с polyP-d. Однако, наличие атомов хлора в polyP-q определяет более высокий выход кокса в аргоне.

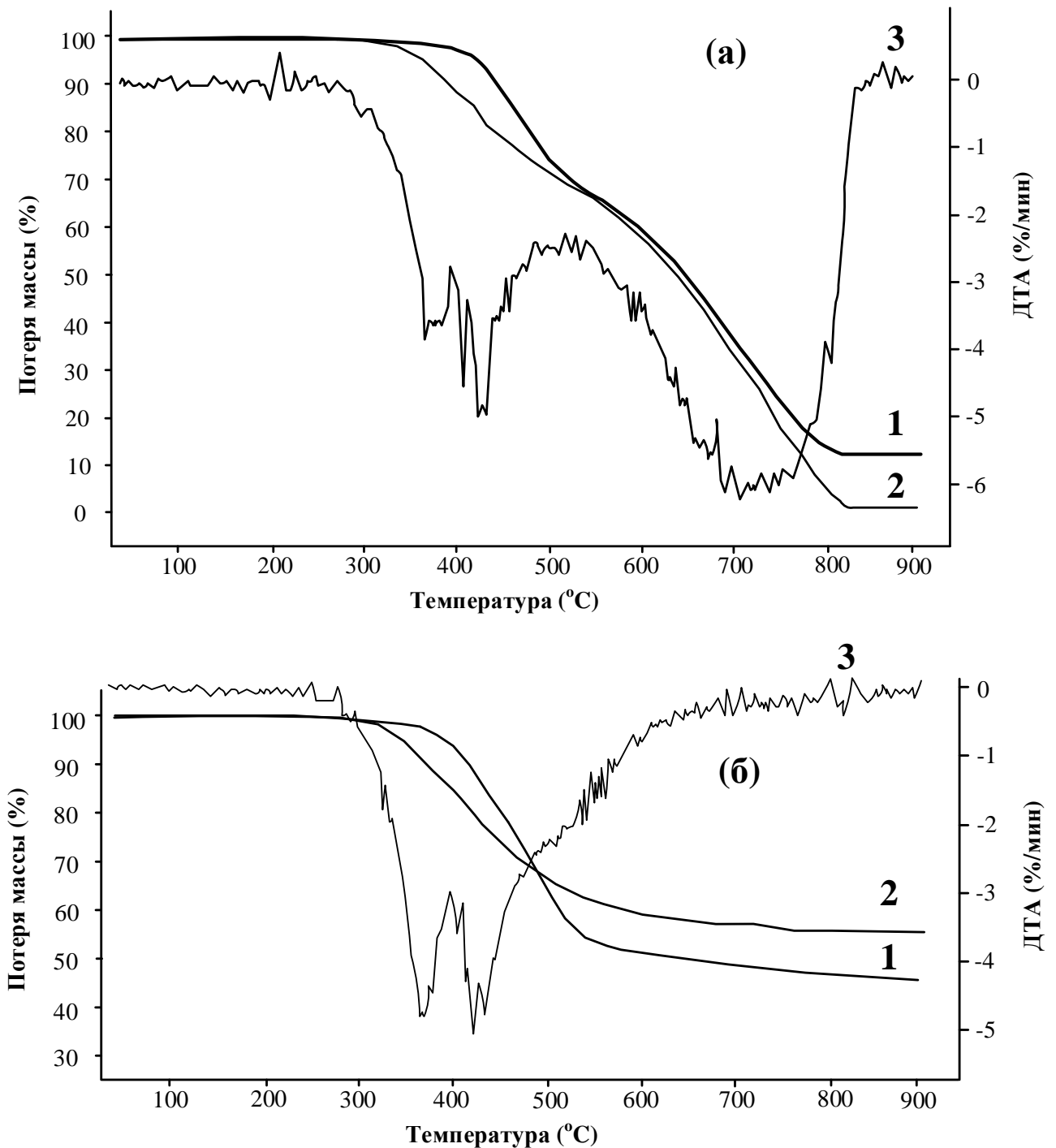


Рисунок 24 – Кривые ТГА polyP-d (1) и polyP-q (2) и ДТА polyP-q (3) при нагревании на воздухе (а) и в аргоне (б) со скоростью нагрева 20 град/мин

Определение огнестойкости по стандарту UL-94 показало, что polyP-d может быть отнесен к категории V-1 – самозатухающий (время горения после первого и второго поджога 28 и 49 сек соответственно), а polyP-q – V-0, т. е. является негорючим (время горения после первого и второго поджога 5 и 0 сек

соответственно). По сравнению с polyP-d полимер на основе куамина характеризуется практически нулевым временем горения даже при многократном поджигании. Полученные экспериментальные данные по воспламеняемости хорошо согласуются с расчетными данными по предельному кислородному индексу (ПКИ) по правилу Ван Кревелена-Ховтизера [115] (29):

$$\text{ПКИ} = 17,5 + 0,4 \cdot X \quad (29)$$

где X – коксовый остаток по данным ТГА. Так кислородный коэффициент для polyP-d составил 36, а для polyP-q – 40.

Таблица 17 – Термические свойства полибензоксазинов на основе диаминов

Образец полимера	T <sub>ст</sub> , °C	В аргоне				На воздухе			
		Температура потери массы, °C		Коксовый остаток (%) при температуре, °C		Температура потери массы, °C		Коксовый остаток (%) при температуре, °C	
		T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	800	900	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	800	900
<b>P-d</b>	190	391	416	46	45	420	445	13	11
<b>P-q</b>	182	380	390	57	57	375	395	5	1

Одним из ограничивающих факторов высокотемпературного использования пластмасс является их склонность не только к размягчению, но и к термической деструкции. Термическая деструкция – это верхний предел рабочей температуры полимера, выше которого полимеры могут разлагаться с образованием низкомолекулярных продуктов, способных изменить его свойства.

Изучение разложения полибензоксазинов позволяет регулировать термическую стабильность материала, а также способствовать созданию новых и более совершенных структур с большей термостойкостью.

В настоящей работе проведен термогравиметрический анализ с масс-детектором. Структуры, образующиеся при термической деструкции polyP-q, описаны ниже (Таблица 18).

Таблица 18 – Результаты ТГА-МС продуктов термического разложения polyP-q на воздухе и в инертной атмосфере

№	Предполагаемая структура	<i>m/z</i>		Доля <sup>a</sup> , %	Т <sub>дестр.</sub> , °С
		вычисленное	найденное		
<b>Воздух</b>					
1	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> N=CH <sub>2</sub>	42	42	10	0-350
2	CH <sub>3</sub> N=CH <sub>2</sub>	43			
3	CH <sub>3</sub> Cl	50	50	Следы	
4	HClO	52	52	Следы	
5	CO <sub>2</sub>	44	44	88	351-700
6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	45	45	1	
7	NO <sub>2</sub>	46	46	Следы	
<b>Аргон<sup>b</sup></b>					
8	CO <sub>2</sub>	44	44	19	373-445
9	CH <sub>3</sub> Cl	50	50	27	
10	<sup>+</sup> CH=CH <sub>2</sub> CN	52	52	12	
11	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	63	63	4	
12	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	64	65	5	430-445
13	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> Cl	66	66	5	
14	HOCH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> OH	77	77	6	
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	77			
16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	78	7	
17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	93	93	6	
18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94	95	5	373
19	метилциклогексан	98	98	4	445

<sup>a</sup> Доля летучего продукта равна отношению интенсивности сигнала данного вещества к сумме всех интенсивностей во всем диапазоне температур.

<sup>b</sup> До 373 °С не выделяются летучие продукты деструкции при нагревании образца в среде аргона.

Предполагают, что термическое разложение полибензоксазинов происходит ступенчато [116–118]. При деструкции polyP-q состав образующихся соединений при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере существенно различается. Если на воздухе до 350 °С основным летучим продуктом деструкции является N-метилметанимин, то при более высоких температурах преобладает CO<sub>2</sub> (88%). В среде аргона в летучих продуктах деструкции polyP-q в температурном интервале 370-450 °С идентифицировано 12 соединений: доля CO<sub>2</sub> понижается до 19% и появляются среди прочих хлорметан (27%) и акрилонитрил (12%), при этом выход кокса при 900 °С составляет 57%.

Поверхность исходного образца полимера и выход кокса исследовали с помощью СЭМ. На рисунке 26а видно, что полимер имеет стеклообразную

объемную поверхность без каких-либо специфических морфологических особенностей.

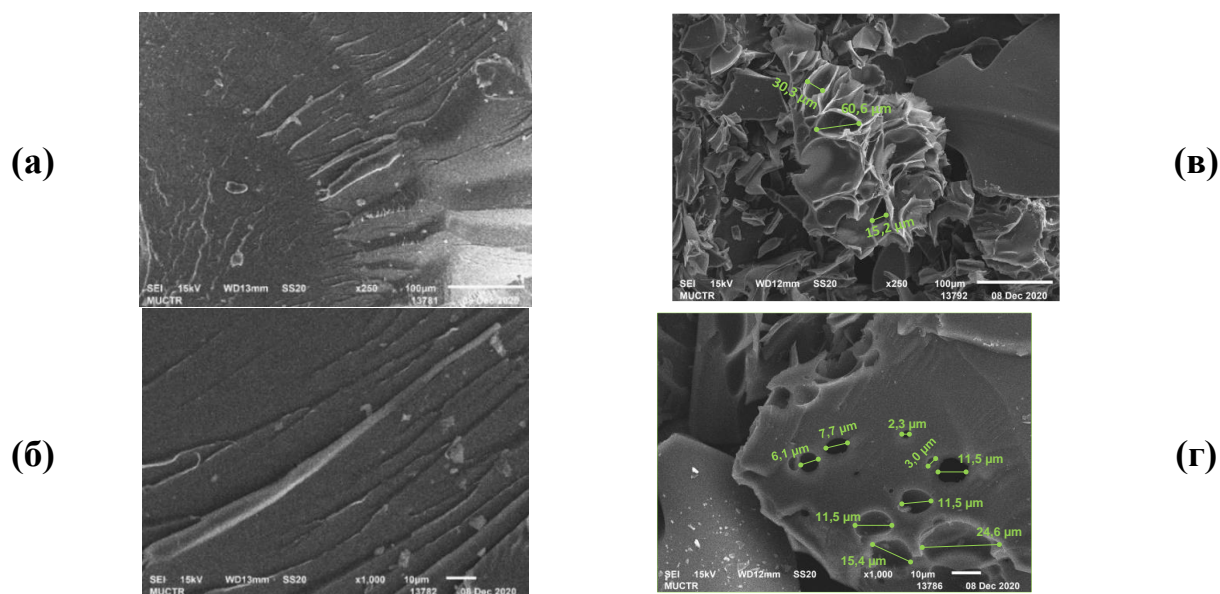


Рисунок 26 – СЭМ-анализ polyP-q (а, б) и поверхности коксового остатка (в, г).

Масштаб: (а, в) – 250:1; (б, г) – 1000:1

СЭМ-изображение угольного остатка (Рисунок 26б) показало, что при горении полибензоксазина образуется плотный вспененный защитный слой с диаметром пор от 2,3 до 24,6 мкм, препятствующий дальнейшему горению полимера.

Для подтверждения малого содержания хлорсодержащих соединений в продуктах горения был снят ИК-спектр (Рисунок 27) коксового остатка полибензоксазина на основе куамина.

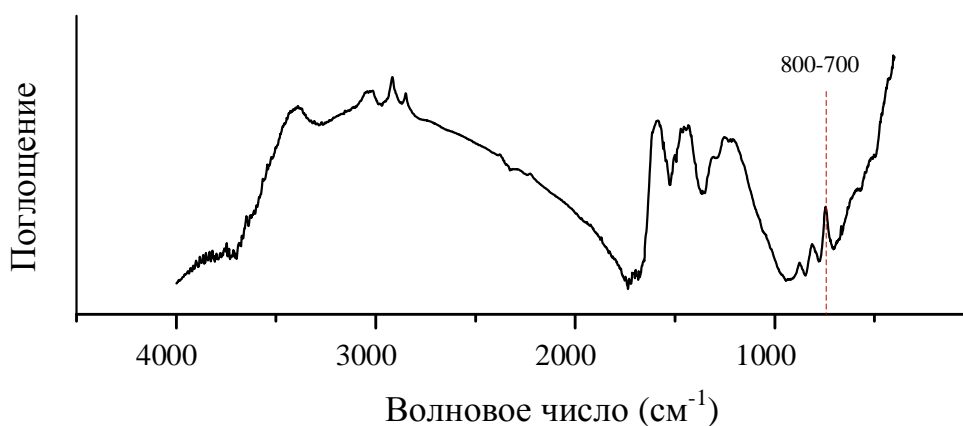


Рисунок 27 – ИК-спектр коксового остатка polyP-q после горения

На спектре присутствуют полосы валентных колебаний связи C–Cl ( $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ) после обжига образца полимера. Данные ИК-спектроскопии согласуются с относительно низким содержанием хлорсодержащих ионов в летучих продуктах при ТГА-МС и с образованием плотного коксового остатка при вертикальном испытании UL-94. Это свидетельствует о прекращении горения на поверхности полимера без проникновения пламени вглубь образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированы монобензоксазин 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазин и дибензоксазины на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана (куамина), которые охарактеризованы методом ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, ДСК, электронной и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрического анализа.

2. Установлено, что термическая полимеризация монобензоксазина при 200 °С протекает через стадию образования цвиттер-ионного переходного состояния. Побочные превращения которого, приводят к формированию метилольных групп, ответственных за последующие сшивание образующегося полимера.

3. Найдены оптимальные условия получения дибензоксазинов, не содержащих побочных структур и соединений с мостиками Манниха.

4. Методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии подтверждено строение полимера на основе монобензоксазина и выявлено протекание частичного окисления образующихся полибензоксазинов при их полимеризации на воздухе.

5. На основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии и совмещенной с термогравиметрическим анализом масс-спектрометрии показано, что разложение полибензоксазина на основе Р-q при нагревании на воздухе начинается при 300 °С, при этом 10%-ной потере массы соответствует температура 400 °С, а массовая доля остатка при 800 °С 5% (на воздухе) и 57% (в аргоне).

6. Реологическими исследованиями показано наличие широкого интервала между температурами начала течения и началом гелеобразования (100-200 °С), что делает возможным переработку полибензоксазинов современными методами.

Полученные практические результаты могут быть использованы в дальнейшем исследовании механизма полимеризации бензоксазинов, планировании синтеза и отверждения мономеров для получения полимеров с заданными свойствами.



Перспективой развития исследования такого класса соединений как бензоксазины является изучение влияния заместителей в исходных соединениях (фенол и ароматические амины) на реакцию конденсации, а также раскрытие оксазинового кольца и побочные продукты при термической полимеризации.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

BZ	–	бензоксазины
DDM	–	4,4'-диаминодифенилметан
ДМА	–	динамический механический анализ
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	–	дифференциальный термический анализ
МС	–	масс-спектрометрия
ПКМ	–	полимерные композиционные материалы
РФЭС	–	рентгено-фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	–	сканирующая электронная спектроскопия
ТГА	–	термогравиметрический анализ
$T_{ст}, T_g$	–	температура стеклования
ЭА	–	электроноакцептор
ЭД	–	электронодонор
ЯМР	–	ядерный магнитный резонанс

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu H., Lu Z., Zhang G. Synthesis and properties of thermosetting resin based on urushiol // RSC Adv. – 2012. – V. 2, № 7. – P. 2768.
2. Wang H., Wang J., He X., Feng T., Ramdani N., Luan M., Liu W., Xu X. Synthesis of novel furan-containing tetrafunctional fluorene-based benzoxazine monomer and its high performance thermoset // RSC Adv. – 2014. – V. 4, № 110. – P. 64798–64801.
3. Rucigaj A., Alic B., Krajnc M., Sebenic U. Curing of bisphenol A-aniline based benzoxazine using phenolic, amino and mercapto accelerators // Express Polym. Lett. – 2015. – V. 9, № 7. – P. 647–657.
4. Holly F.W., Cope A.C. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with *o*-Aminobenzyl Alcohol and *o*-Hydroxybenzylamine // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – V. 66, № 11. – P. 1875–1879.
5. Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. // Elsevier. – 2017. – 1128 p.
6. Burke W.J., Weatherbee C. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of *p*-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V. 71, № 2. – P. 609–612.
7. Patent 6160079 USA. Activated arylamine-based polybenzoxazines. – Filed: 14.04.1999; date of publish: 12.12.2000.
8. Velez-Herrera P., Ishida H. Synthesis and characterization of highly fluorinated diamines and benzoxazines derived therefrom // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130, № 6. – P. 573–580.
9. 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. – V. 46, № 10. – P. 3353–3366.
10. Ran Q., Tian Q., Li C., Gu Y. Investigation of processing, thermal, and mechanical properties of a new composite matrix-benzoxazine containing aldehyde group: A NEW MATRIX-BENZOXAZINE CONTAINING ALDEHYDE GROUP // Polym. Adv. Technol. – 2010. – V. 21, № 3. – P. 170–176.

11. Qi H., Ren H., Pan G., Zhuang Y., Huang F., Du L. Synthesis and characteristic of polybenzoxazine with phenyl nitrile functional group // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2009. – V. 20, № 3. – P. 268–272.
12. Mahfud R., Agag T., Ishida H., Shaikh S., Qutubuddin S. Synthesis and evaluation of novel anionic polymeric surfactants based on polybenzoxazines // *J Colloid Interface Sci*. – 2013. – V. 407. – P. 339–347.
13. Ishida H., Ohba S. Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines // *Polymer*. – 2005. – V. 46, № 15. – P. 5588–5595.
14. Burke W.J., Hammer C.R., Weatherbee C. Bis-m-oxazines from Hydroquinone1 // *J. Org. Chem.* – 1961. – V. 26, № 11. – P. 4403–4407.
15. Brunovska Z., Liu J.P., Ishida H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine – active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – V. 200, № 7. – P. 1745–1752.
16. Billman J.H., Dorman L.C. IMIDAZOLIDINES. 3. 2-SUBSTITUTED 1,3-BIS-(O-HYDROXYBENZYL)-IMIDAZOLIDINES // *J. Med. Chem.* – 1963. – V. 6. – P. 701–705.
17. Andreu R., Ronda J.C. Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazines by Condensation of 2-Hydroxyaldehydes and Primary Amines: Application to the Synthesis of Hydroxy-Substituted and Deuterium-Labeled Compounds // *Synthetic Communications*. – 2008. – V. 38, № 14. – P. 2316–2329.
18. Lin C.H., Feng Y.R., Dai K.H., Chang H.Ch., Juang T.Y. Synthesis of a benzoxazine with precisely two phenolic OH linkages and the properties of its high-performance copolymers // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – V. 51, № 12. – P. 2686–2694.
19. Lin C.H., Lin H.T., Chang S.L., Hwang H.J., Hu Y.M., Taso Y.R., Su W.Ch. Benzoxazines with tolyl, p-hydroxyphenyl or p-carboxyphenyl linkage and the structure–property relationship of resulting thermosets // *Polymer*. – 2009. – V. 50, № 10. – P. 2264–2272.

20. Shushizadeh M.R., Azizyan S. Solvent-Free Preparation of Novel 2-[Phenyl (Pyridine-2-Ylamino) Methyl] Phenols as Pseudo-Betti Processor for Natural Products // *Jundishapur J Nat Pharm Prod.* – 2014. – V. 9, № 4.
21. Lin C.H. Chang S.L., Hseih S.W., Lee H.H. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer.* – 2008. – V. 49, № 5. – P. 1220–1229.
22. Patent 7781561 USA. Processes of synthesizing aromatic amine-based benzoxazine resins. – Filed: 16.08.2007; date of publish: 24.08.2010.
23. Allen D.J., Ishida H. Polymerization of linear aliphatic diamine-based benzoxazine resins under inert and oxidative environments // *Polymer.* – 2007. – V. 48, № 23. – P. 6763–6772.
24. Takeichi T., Kano T., Agag T., Kawauchi T., Furukawa N. Preparation of high molecular weight polybenzoxazine prepolymers containing siloxane unites and properties of their thermosets // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2010. – V. 48, № 24. – P. 5945–5952.
25. Men W., Lu Z. Synthesis and characterization of 4,4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2007. – V. 106, № 4. – P. 2769–2774.
26. Chernykh A., Liu J., Ishida H. Synthesis and properties of a new crosslinkable polymer containing benzoxazine moiety in the main chain // *Polymer.* – 2006. – V. 47, № 22. – P. 7664–7669.
27. Takeichi T., Kano T., Agag T. Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets // *Polymer.* – 2005. – V. 46. – P. 12172–12180.
28. Lin C.H., Chen Z.J., Chen C.H., Wang M.W., Juang T.Y. Synthesis of a Bisbenzylideneacetone-Containing Benzoxazine and Its Photo- and Thermally Cured Thermoset // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2, № 7. – P. 3432–3440.
29. Benzoxazine - Shikoku Chemicals Corporation [Electronic resource]. URL: <https://www.shikoku.co.jp/eng/products/chemical/fine-chemical/benzoxazine.php> (accessed: 30.12.2020).

30. Patent 2008195907 Japan. Thermosetting benzoxazine resin composition. – Filed: 16.02.2007; date of publish: 28.08.2008.
31. Men W., Lu Z. Synthesis and characterization of 4,4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 106, № 4. – P. 2769–2774.
32. Lin C.H., Chang S.L., Shen T.Y., Shin Y.S., Lin H.T., Wang C.F. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polym. Chem.* – 2012. – V. 3, № 4. – P. 935.
33. Sini N.K., Bijwe J., Varma I.K. Thermal behaviour of bis-benzoxazines derived from renewable feed stock “vanillin” // *Polymer Degradation and Stability.* – 2014. – V. 109. – P. 270–277.
34. Patent 2011288260 USA. Main-chain benzoxazine oligomer compositions, and method for the preparation thereof. – Filed: 17.03.2011; date of publish: 30.11.2012.
35. Puchot L., Verge P., Fouquet T., Vancaeyzeele C., Vidal F., Habibi Y. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets // *Green Chem.* – 2016. – V. 18, № 11. – P. 3346–3353.
36. Deng Y., Zhang Q., Zhou Q., Zhang C., Zhu R., Gu Y. Influence of substituent on equilibrium of benzoxazine synthesis from Mannich base and formaldehyde // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, № 34. – P. 18341–18348.
37. Liu Y., Liao C., Hao Z., Luo X., Jing S., Run M. The polymerization behavior and thermal properties of benzoxazine based on o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl methane // *Reactive and Functional Polymers.* – 2014. – V. 75. – P. 9–15.
38. Liu Y., Hao Z., Lv S., Huang J., Liao C., Run M. Structural effects of diamines on synthesis, polymerization, and properties of benzoxazines based on o-allylphenol // *Polymer.* – 2015. – V. 57. – P. 29–38.
39. Vengatesan M.R., Devaraju S., Kannayian D., Song J.K., Alagar M. Ultrasound-assisted synthesis of benzoxazine monomers: thermal and mechanical properties of polybenzoxazines: Ultrasound-assisted synthesis of benzoxazine monomers // *Polymer International.* – 2013. – V. 62, № 1. – P. 127–133.

40. Manikannan R., Muthusubramanian S. 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 // *Indian Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 49B. – P. 1083-1087.
41. Masesane I.B., Muriithi E., Tabane T.H. Simple grinding-induced reactions of 2-aminobenzyl alcohol and benzaldehyde derivatives, a rapid synthetic route to 3,1-benzoxazines // *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. – 2014. – V. 28, № 2. – P. 301–304.
42. Liu X., Gu Y. Study on the volumetric expansion of benzoxazine curing with different catalysts // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 84, № 6. – P. 1107–1113.
43. Han L., Salum M.L., Zhang K., Froimowicz P., Ishida H. Intrinsic self-initiating thermal ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines without the influence of impurities using very high purity crystals // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2017. – V. 55, № 20. – P. 3434–3445.
44. Wang M.W., Jeng R.J., Lin C.H. Study on the Ring-Opening Polymerization of Benzoxazine through Multisubstituted Polybenzoxazine Precursors // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48, № 3. – P. 530–535.
45. Furuncuoğlu Özaltın T., Catak S., Kiskan B., Yagci Y., Aviyente V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines // *European Polymer Journal*. – 2018. – V. 105. – P. 61–67.
46. Zhang S., Ran Q., Gu Y. Polymerization mechanism of 1,3-benzoxazine catalyzed by PC15 and rearrangement of chemical structures // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 142. – P. 110133.
47. Baqar M., Agag T., Huang R., Maia J., Qutubuddin S., Ishida H. Mechanistic Pathways for the Polymerization of Methylol-Functional Benzoxazine Monomers // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45, № 20. – P. 8119–8125.
48. Zhang K., Han L., Froimowicz P., Ishida H. Synthesis, polymerization kinetics and thermal properties of para-methylol functional benzoxazine // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – V. 129. – P. 23–28.

49. Takeichi T., Agag T. High Performance Polybenzoxazines as Novel Thermosets // High Performance Polymers. – 2016. – V. 18, № 5. – P. 777-797.
50. 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. – V. 108. – P. 20–27.
51. Wang H., Zhu R., Yang P., Gu Y. A study on the chain propagation of benzoxazine // Polym. Chem. – 2016. – V. 7, № 4. – P. 860–866.
52. Liu C., Shen D., Sebastian R.M., Marquet J., Shonfeld R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design // Macromolecules. – 2011. – V. 44, № 12. – P. 4616–4622.
53. Kiskan B., Koz B., Yagci Y. Synthesis and characterization of fluid 1,3-benzoxazine monomers and their thermally activated curing // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 2009. – V. 47, № 24. – P. 6955–6961.
54. Kudoh R., Sudo A., Endo T. A Highly Reactive Benzoxazine Monomer, 1-(2-Hydroxyethyl)-1,3-Benzoxazine: Activation of Benzoxazine by Neighboring Group Participation of Hydroxyl Group // Macromolecules. – 2010. – V. 43, № 3. – P. 1185–1187.
55. Chernykh A., Agag T., Ishida H. Effect of Polymerizing Diacetylene Groups on the Lowering of Polymerization Temperature of Benzoxazine Groups in the Highly Thermally Stable, Main-Chain-Type Polybenzoxazines // Macromolecules. – 2009. – V. 42, № 14. – P. 5121–5127.
56. Dogan Demir K., Kiskan B., Yagci Y. Thermally Curable Acetylene-Containing Main-Chain Benzoxazine Polymers via Sonogashira Coupling Reaction // Macromolecules. – 2011. – V. 44, № 7. – P. 1801–1807.
57. Oie H., Sudo A., Endo T. Acceleration effect of N-allyl group on thermally induced ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 2010. – V. 48, № 23. – P. 5357–5363.
58. Li S., Zou T. Synthesis, characterization of new carboxylic acid-containing benzoxazine and its cocuring behaviors with bisoxazoline // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – V. 123, № 2. – P. 922–928.



59. Chang H.C., Lin H.T., Lin C.H. Benzoxazine-based phosphinated bisphenols and their application in preparing flame-retardant, low dielectric cyanate ester thermosets // *Polym. Chem.* – 2012. – V. 3, № 4. – P. 970.
60. Cheng Y., Kong L., Ren Z., Qi T. Highly cross-linked thermosetting benzocyclobutene-modified bis-benzoxazine resins from 4-hydroxybenzocyclobutene // *High Performance Polymers.* – 2013. – V. 25, № 8. – P. 980–985.
61. Cheng Y., Yang J., Jin Y., Deng D., Xiao F. Synthesis and Properties of Highly Cross-Linked Thermosetting Resins of Benzocyclobutene-Functionalized Benzoxazine // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45, № 10. – P. 4085–4091.
62. Allen D.J., Ishida H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines // *Polymer.* – 2009. – V. 50, № 2. – P. 613–626.
63. Allen D.J., Ishida H. Polymerization of linear aliphatic diamine-based benzoxazine resins under inert and oxidative environments // *Polymer.* – 2007. – V. 48, № 23. – P. 6763–6772.
64. Li S., Zhao C., Gou H., Li H., Li Y., Xiang D. Synthesis and characterization of aniline-dimer-based electroactive benzoxazine and its polymer // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7, № 88. – P. 55796–55806.
65. Rajasekar S., Hari N. Synthesis and polymerization of benzoxazine molecules with electron-withdrawing group substitution and ring-opening polymerization // *High Performance Polymers.* – 2017. – V. 29, № 3. – P. 349–361.
66. Xu M., Ren D., Chen L., Li K., Liu X. Understanding of the polymerization mechanism of the phthalonitrile-based resins containing benzoxazine and their thermal stability // *Polymer.* – 2018. – V. 143. – P. 28–39.
67. Patent 20160185908 USA. Benzoxazines and compositions containing the same. – Filed: 29.12.2015; date of publish: 30.06.2016.
68. Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shevchenko V.V. Fluorinated polybenzoxazines as advanced phenolic resins for leading-edge applications // *Reactive and Functional Polymers.* – 2018. – V. 133. – P. 71–92.

69. Zhang K., Shang Z., Evans C.J., Han L., Ishida H., Yang S. Benzoxazine Atropisomers: Intrinsic Atropisomerization Mechanism and Conversion to High Performance Thermosets // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51, № 19. – P. 7574–7585.
70. Xiong X., Zhang Z., Ren R., Cui X., Chen P. Alkynyl-functionalized benzoxazine containing phthalide side group: Synthesis, characterization and curing mechanism // *Polymer Testing*. – 2018. – V. 72. – P. 232–237.
71. Liu J., Ishida H. Anomalous Isomeric Effect on the Properties of Bisphenol F-based Benzoxazines: Toward the Molecular Design for Higher Performance // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, № 16. – P. 5682–5690.
72. – Fox T.G., Loshaek S. Influence of Molecular Weight and Degree of Crosslinking on the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – V. 15. – P. 371–390.
73. Martos A., Soto M., Schafer H., Koschek K., Marquet J., Sebastian R.M. Highly Crosslinked Polybenzoxazines from Monobenzoxazines: The Effect of Meta-Substitution in the Phenol Ring // *Polymers*. – 2020. – V. 12, № 2. – P. 254.
74. Shen X., Cao L., Liu Y., Dai J., Liu X., Zhu J., Du S. How Does the Hydrogen Bonding Interaction Influence the Properties of Polybenzoxazine? An Experimental Study Combined with Computer Simulation // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51, № 13. – P. 4782–4799.
75. Kiskan B., Ghosh N.N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials: Polybenzoxazine-based composites // *Polym. Int.* – 2011. – V. 60, № 2. – P. 167–177.
76. Patent 20100204400 USA. Curable compositions containing isocyanate-based tougheners. – Filed: 23.04.2010; date of publish: 12.08.2010.
77. Patent 5200452 USA. Fire retardant curable 1-oxa-3-aza tetraline (also termed “3,4-dihydro-1,3-benzoxazine”) derived resin composition. – Filed: 20.11.1991; date of publish: 26.11.1996.
78. Tsotra P., Setiabudi F., Weidmann U. BENZOXAZINE CHEMISTRY: A NEW MATERIAL TO MEET FIRE RETARDANT CHALLENGES OF AEROSPACE

INTERIORS APPLICATIONS // Huntsman Advanced Material GmbH. – 2008. – P. 1–7.

79. Patent 9012543 USA. Benzoxazine compounds derivated from phenolphthalein having flame-retardant properties and a process for their preparation. – Filed: 27.09.2005; date of publish: 21.04.2015.

80. Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins // Elsevier. – 2011. – 709 p.

81. Patent 8148028 USA. Polybenzoxazines, electrolyte membrane comprising the same, and fuel cell employing the electrolyte membrane. – Filed: 03.05.2007; date of publish: 03.04.2015.

82. Patent 20070025627 Korea. Polybenzoxazines, electrolyte membrane comprising the same, and fuel cell employing the electrolyte membrane. – Filed: 03.09.2005; date of publish: 08.03.2007.

83. Patent 2007184323 USA. Electrolyte membrane using polybenzoxazines and manufacturing method thereof. – Filed: 04.09.2006; date of publish: 19.05.2010.

84. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки // Москва: Издательство иностранной литературы. – 1958. – 520 с.

85. Ishida H., Sanders D.P. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines // Polymer Physics. – 2000. – V. 38, № 24. – P. 3289-3301.

86. Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // Polymer. – 1995. – V. 36, № 16. – P. 3151–3158.

87. Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 1994. – V. 32, № 6. – P. 1121–1129.

88. Goodman S.H., Hanna D. Handbook of thermoset plastics // San Diego: William Andrew. – 2014. – 768 p.

89. Men W., Lu Z. Synthesis and characterization of 4,4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 106, № 4. – P. 2769–2774.

90. Han L., Iguchi D., Gil P., Heyl T.R., Sedwick V.M., Arza C.R., Ohashi S., Lacks D.J., Ishida H. Oxazine Ring-Related Vibrational Modes of Benzoxazine Monomers Using Fully Aromatically Substituted, Deuterated,  $^{15}\text{N}$  Isotope Exchanged, and Oxazine-Ring-Substituted Compounds and Theoretical Calculations // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121, № 33. – P. 6269–6282.
91. Hamerton I., McNamara L.T., Howlin B.J., Smith P.A., Cross P., Ward S. Examining the Initiation of the Polymerization Mechanism and Network Development in Aromatic Polybenzoxazines // *Macromolecules.* – 2013. V. 46, № 13. – P. 5117–5132.
92. Dunkers J., Ishida H. Vibrational assignments of 3-alkyl-3,4-dihydro-6-methyl-2H-1,3-benzoxazines in the fingerprint region // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 1995. – V. 51, № 6. – P. 1061–1074.
93. Dunkers J., Ishida H. Vibrational assignments of N,N-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)methylamine in the fingerprint region // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 1995. – V. 51, № 5. – P. 855–867.
94. Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S. Self termination of ring opening reaction of *p*-substituted phenol-based benzoxazines: An obstructive effect *via* intramolecular hydrogen bond // *J. Heterocyclic Chem.* – 2009. – V. 46, № 4. – P. 714–721.
95. Laobuthee A., Chirachanchai S., Ishida H., Tashiro K. Asymmetric Mono-oxazine: An Inevitable Product from Mannich Reaction of Benzoxazine Dimers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, № 41. – P. 9947–9955.
96. Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H. Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers // *Polymers.* – 2021. – V. 13, № 8. – P. 1260.
97. Zhen H., Yang H., Wang M., Lu G., Liu Y., Run M. Cyclo-oligomerization of hydroxyl-containing mono-functional benzoxazines: a mechanism for oligomer formation // *Polym. Chem.* – 2020. – V. 11, № 13. – P. 2325–2331.

98. 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*. – 2016. – V. 49, № 22. – P. 8466–8478.
99. Ohashi S., Cassidy F., Huang S., Chiou K., Ishida H. Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: the first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7, № 46. – P. 7177–7184.
100. Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I. Yu., Kireev V.V. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines // *Polymers*. – 2020. – V. 12, № 6. – P. 1225.
101. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA300 database // New York: Wiley. – 1992. – 295 p.
102. Zang Z., Chang Y., Yu Y., Zhang H., Xu L., Liu G. Catalytic performance of benzoxazine derived ordered mesoporous carbon materials for the selective oxidation of 2-methylnaphthalene // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44, № 40. – P. 17422–17430.
103. Gao X., Sun X., Xu L., Zhang H., Liu G. Synthesis and electrochemical properties of benzoxazine-based heteroatom-doped carbon materials // *J. Mater. Res.* – 2019. – V. 34, № 07. – P. 1219–1228.
104. Zhang H., Gu W., Zhu R., Ran Q., Gu Y. Nitrogen Configuration of Polybenzoxazine Carbide // *High Temperature Materials and Processes*. – 2015. – V. 34, № 3. – P. 245-250.
105. Zhang M., Chen M., Reddeppa N., Xu D., Jing Q., Zha R. Nitrogen self-doped carbon aerogels derived from trifunctional benzoxazine monomers as ultralight supercapacitor electrodes // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10, № 14. – P. 6549–6557.
106. Wang P., Xia L., Jian R., Ai Y., Zheng X., Chen G., Wang J. Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: Preparation, thermal stability, and flame retardance // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – V. 149. – P. 69–77.

107. Wang J.-S., Wang D.-Y., Liu Y., Ge X.-G., Wang Y.-Z. Polyamide-enhanced flame retardancy of ammonium polyphosphate on epoxy resin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V. 108, № 4. – P. 2644–2653.
108. Peng C., Gao C., Yuan Y., Wu Z., Zhou D. Synthesis and application of a benzoxazine-type phosphorus-containing monomer on epoxy/benzoxazine copolymer: Thermal stability and compatibility with liquid oxygen // *Polymer Degradation and Stability.* – 2018. – V. 157. – P. 131–142.
109. Bourbigot S., Le Bras M., Gengembre L., Delobel R. XPS study of an intumescent coating // *Applied Surface Science.* – 1997. – V. 120, № 1–2. – P. 15–29.
110. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров // Издательство Юрайт. – 2013. – 602 с.
111. Zhang L., Zheng Y., Fu R., Chen Y., Liu X. Contribution of blocking positions on the curing behaviors, networks and thermal properties of aromatic diamine-based benzoxazines // *Thermochimica Acta.* – 2018. – V. 668. – P. 65–72.
112. Sarychev I.A., Kireev V.V., Khmel'nitskiy V.V., Vorobyeva V.V., Tupikov A.S., Haskov M.A., Sirotin I.S. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods // *J Appl Polym Sci.* – 2020. V. 138, № 10. – P. 49974.
113. Liu Y., Zhao S., Zhang H., Wang M., Run M. Synthesis, polymerization, and thermal properties of benzoxazine based on p-aminobenzonitrile // *Thermochimica Acta.* – 2012. – V. 549. – P. 42–48.
114. Rajasekar S., Hari N. Synthesis and polymerization of benzoxazine molecules with electron-withdrawing group substitution and ring-opening polymerization // *High Performance Polymers.* – 2017. – V. 29, № 3. – P. 349–361.
115. 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.
116. Li C., Ran Q., Zhu R., Gu Y. Study on thermal degradation mechanism of a cured aldehyde-functional benzoxazine // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – P. 22593–22600.

117. Ran Q., Gu Y., Ishida H. Thermal Degradation Mechanism of Polybenzoxazines // *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Elsevier. – 2017. – P. 171–204.

118. Hemvichian K., Ishida H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC–MS // *Polymer*. – 2002. – V. 43, № 16. – P. 4391–4402.