

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Сиротин Игорь Сергеевич

доцент кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич

профессор кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Черникова Елена Вячеславовна

профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

доктор химических наук, доцент
Шифрина Зинаида Борисовна

доцент, заведующая лабораторией макромолекулярной химии, Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук

кандидат химических наук
Денисова Юлия Игоревна

старший научный сотрудник лаборатории модификации полимеров Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится «17» мая 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте <https://www.mustr.ru> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05
кандидат химических наук

Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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 ^1H и ^{13}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 ^1H и ^{13}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 подтверждается в диссертации возможностью их переработки в изделия современными методами.

Методология и методы исследования. В настоящей работе синтезируемые бензоксазиновые мономеры, олигомеры были идентифицированы с помощью ^1H и ^{13}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:

1. Синтез модельного монобензоксазина 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина и исследование продуктов его полимеризации методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии.
2. Синтез дибензоксазинов на основе ароматических диаминов различного строения, исследование их структуры, термических и реологических свойств.
3. Подбор оптимальных условий для получения бензоксазинов на основе диаминов.
4. 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 ^1H и ^{13}C – спектроскопии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, калориметрии и масс-спектрометрии.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и перспективность темы работы.

В обзоре литературы проанализированы научные и патентные данные по теме диссертации, в том числе рассмотрены современные представления о протекании термической полимеризации с раскрытием оксазинового цикла и строение продуктов полимеризации.

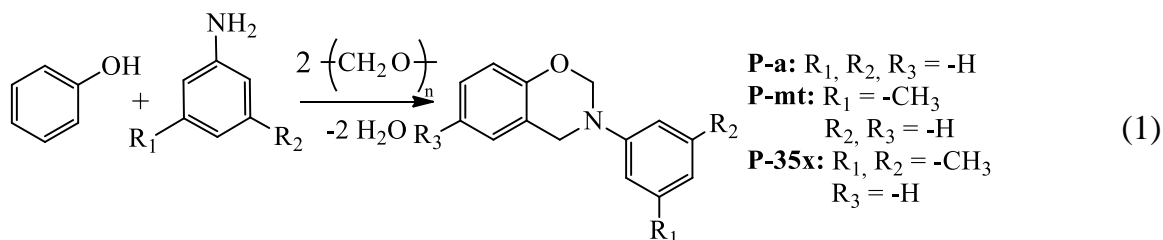
В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны типовые методики синтеза и использованные в работе методы исследования.

В обсуждении представлены основные результаты проделанной работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Получение монобензоксазинов на основе фенолов и ароматических аминов различного строения

На начальном этапе работы были получены модельные монобензоксазины на основе фенола и ароматических аминов различного строения – анилина, м-толуидина, 3,5-ксилидина (3,5-диметиланилина) по схеме (1).



Исходные мономеры были получены в среде толуола при температуре 80 °С в течение 8 часов, после чего были перекристаллизованы из ацетона; их строение было охарактеризовано с помощью 1H ЯМР спектроскопии (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты 1H ЯМР спектроскопии монобензоксазинов

Образец	Химический сдвиг протона δ_H (м.д.)			
	Оксазиновое кольцо		CH ₃ амина	CH (Ar)
	CH ₂ N	CH ₂ O		
P-a	4,82	5,57	-	7,19-7,58
P-mt	4,65	5,38	2,35	6,77-7,18
P-35x	4,63	5,35	2,28	6,60-7,25

Термические свойства бензоксазиновых мономеров исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Таблица 2).

Таблица 2 – Результаты ДСК монобензоксазинов и полимеров на их основе

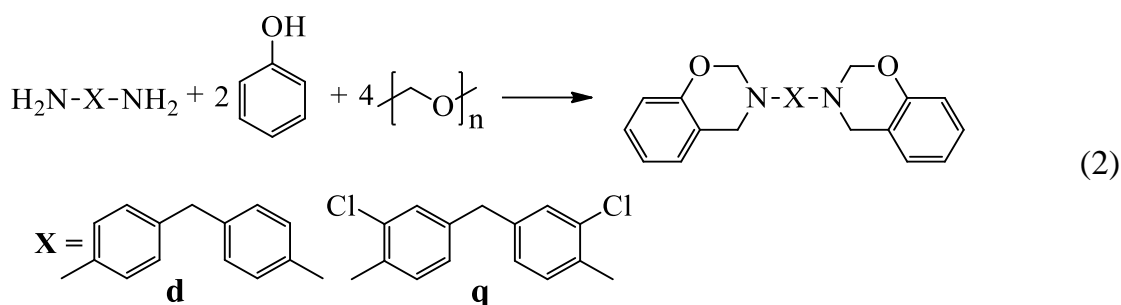
Образец	Температурные характеристики, °С				Энтальпия отверждения, Дж/г
	T _{пл}	экзотермы отверждения			
		начало	пик	конец	
P-a	60	250	254	272	239
P-mt	62	226	232	237	377
P-35x	82	227	229	239	298

По результатам анализа ДСК, при нагревании в динамическом режиме наблюдается рост температуры отверждения от P-35x к P-a. На основании полученных данных сделан вывод, что использование при синтезе бензоксазиновых мономеров

фенолов и анилинов различного строения влияет на процесс полимеризации, например, введение алкильных заместителей в мета-положение ароматического кольца амина приводит к уменьшению температуры отверждения бензоксазиновых мономеров.

2. Получение дибензоксазинов на основе ароматических диаминов, фенола и параформальдегида

Синтезированы бензоксазиновые мономеры на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) двумя способами: в среде толуола и в смеси толуола/изопропанола в соотношении 2:1 схема (2).



Результаты ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии полученных мономеров представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии бензоксазиновых мономеров на диаминах

Образец	Химический сдвиг протона, δH м.д.				Химический сдвиг углерода, δC м.д.			
	Оксазиновое кольцо		Диамин		Оксазиновое кольцо		Диамин	
	CH_2N	CH_2O	CH_2	$\text{CH}(\text{Ar})$	CH_2N	CH_2O	CH_2	$\text{CH}(\text{Ar})$
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

Выходы бензоксазинов в обеих методиках составляли 90-95%. Для исключения образования фрагментов с мостиком Манниха применяли избыток параформальдегида 5% и оптимальную температуру реакции конденсации 85-95 °С.

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

По данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии (Таблица 3) можно сделать вывод, что одностадийный синтез дибензоксазина на основе куамина, можно проводить и в среде толуола, так как образуется ничтожно малое количество триазина, который не влияет

на процесс конденсации и дальнейшей полимеризации. Это достигается постепенной загрузкой реагентов, хотя проведение реакции в смеси растворителей толуол/изопропанол дает гораздо более чистый продукт.

3. Исследование строения мономеров и полимеров методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии

В обзорных спектрах рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Рисунок 1) представлены атомы, входящие в состав мономера (Р-а) и полимера (polyP-а) на его основе – С, N, О.

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

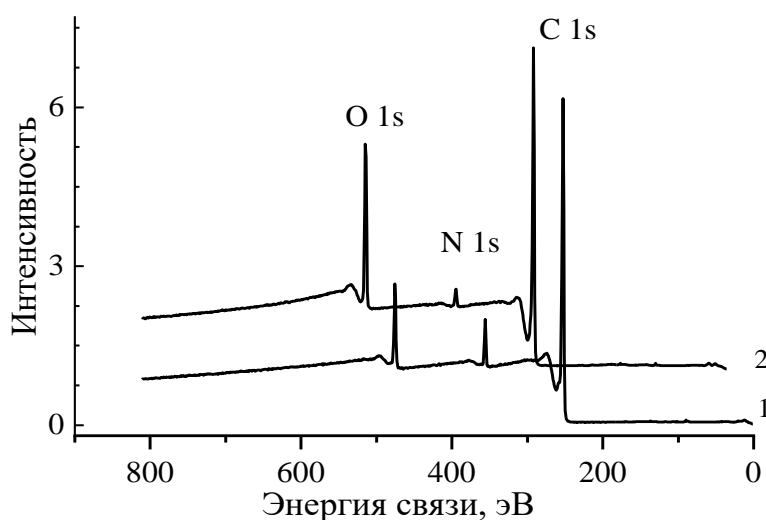


Рисунок 1 – Обзорные спектры образцов Р-а (1) и polyP-а (2), для удобства восприятия спектры смещены относительно друг друга

При разложении спектров C 1s на компоненты учитывали относительные концентрации химических групп, образующих мономер и полимер. 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 (Таблица 4).

Результаты элементного анализа согласуются с теоретическими расчетами содержания атомов в образцах Р-а и polyP-а. 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 4 – Данные анализа спектров C 1s для P-a и polyP-a

Обозначение	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-a	polyP-a	P-a	polyP-a	
I	285,03	285,07	69,57	68,0	C–C/C–H
II	286,18	285,91	13,91	18,55	C–N
III	286,60	286,66	6,96	6,18	C–O
IV	287,40	287,30	6,96	1,96	N–C–O
V	289,44	289,27	0,46	5,31	C(O)O
VI	291,80	-	2,14	-	Sat

Из сравнения спектров C 1s мономера и полимера видно существенное различие в интенсивностях сигналов, 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 (Таблицы 4, 5, 6), являются идентификаторами ароматичности и остаточных оксазиновых звеньев.

Таблица 5 – 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	
I	399,92	-	84,76	-	N–C–O
II	400,87	400,95	10,90	11,48	C–NH–C
III	406,51	406,16	4,34	4,28	sat
IV	-	399,57	-	84,24	C=N, –CN(Ph)C–

Отсутствие в спектре O 1s полимера сателлита с энергией связи около 540 эВ свидетельствует об отсутствии бензоксазинового цикла и полному протеканию 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. Не во всех случаях связь Ph–N проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде сателлитов.

Приведенные ниже результаты анализа спектров O 1s (Таблица 6) свидетельствуют о присутствии хемосорбированной воды, сохраняющейся даже в условиях сверхвысокого вакуума, что обусловлено образованием водородных связей.

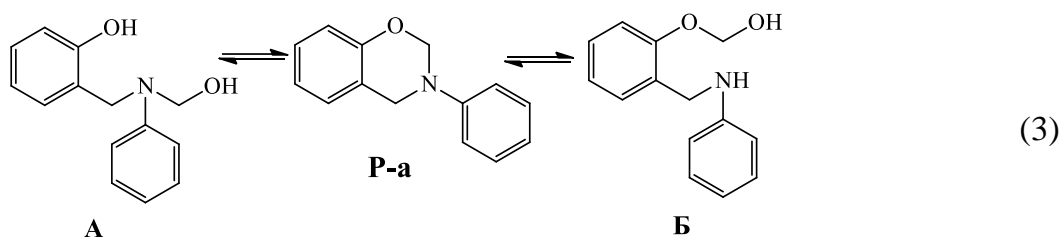
Таблица 6 – Данные анализа спектров O 1s для P-a и polyP-a

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 ₂ 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 ₂ O химадсорб.
V	-	532,84	-	21,01	C–OH

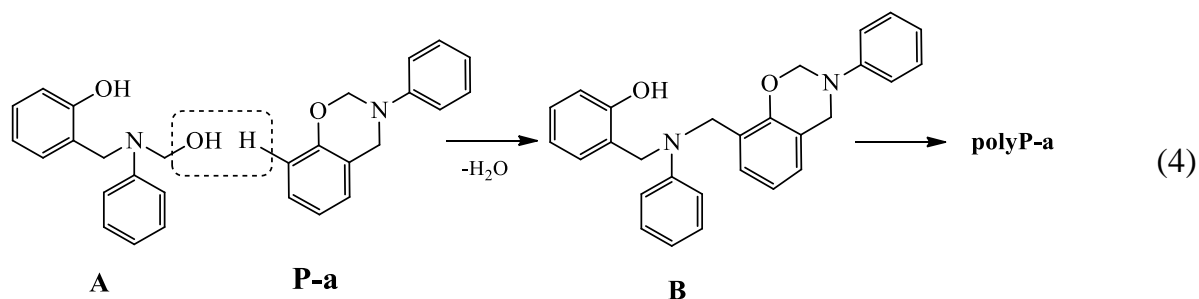
С учетом данных по разложению спектра O 1s образца полимера формула для его состава принимает вид, близкий к его структурной формуле.

При рассмотрении полимеризации мономера P-a следует иметь в виду невозможность гетеролитического разрыва связи –O–CH₂– или –N–CH₂– в выбранных условиях полимеризации.

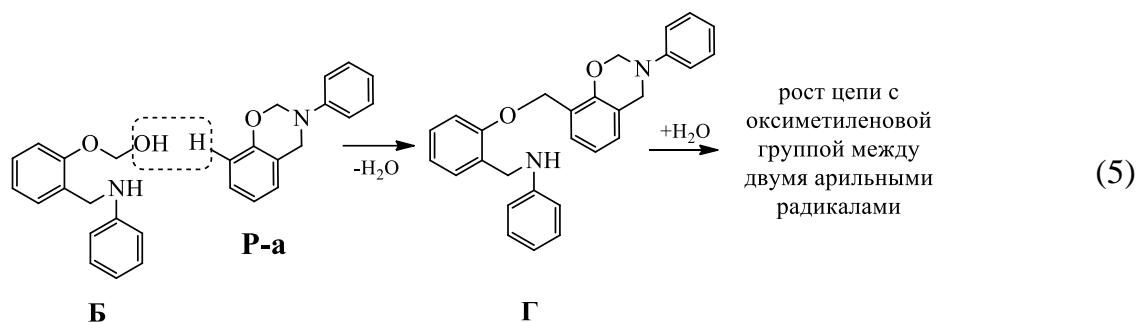
Полимеризация большинства гетероциклических мономеров начинается с образования активных центров за счет взаимодействия с активатором или катализатором (вода, спирты, кислоты, амины и т.д.). В случае термической полимеризации монобензоксазина P-a на воздухе возможен его гидролиз парами воды по схеме (3):



Промежуточные переходные соединения с метилольными группами у атома азота (А) или кислорода (Б) могут реагировать с исходным P-a по схеме (4):

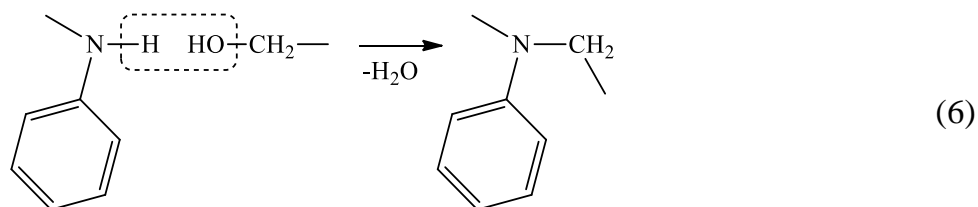


с образованием соединения (B), или с метилольной группой соединения Б с формированием молекул с NH-связью (Г), зафиксированной на спектре РФЭС (табл. 6) по схеме (5):



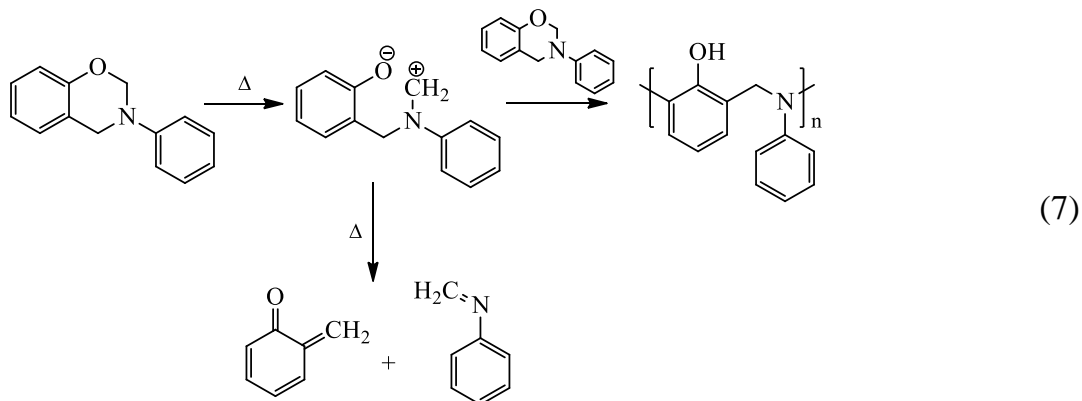
В этом случае, в отличие от (В), фенольные радикалы оказываются соединенными оксиметиленовой связью, при этом в молекуле димера (Г) должны отсутствовать фенольные гидроксилы.

Нельзя исключать и возможного взаимодействия NH-группы соединения Б с метилольными группами по схеме (6):



приводящие к образованию звеньев polyP-a.

На основании вышеизложенного можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина P-a наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы распада атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями по схеме (7). 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%.



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 2).

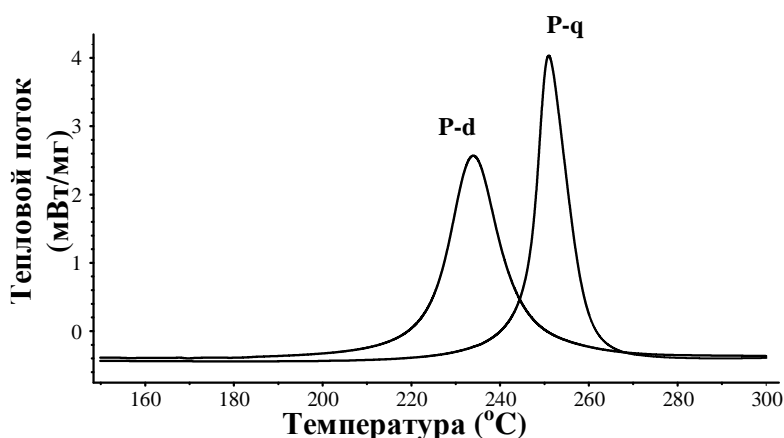
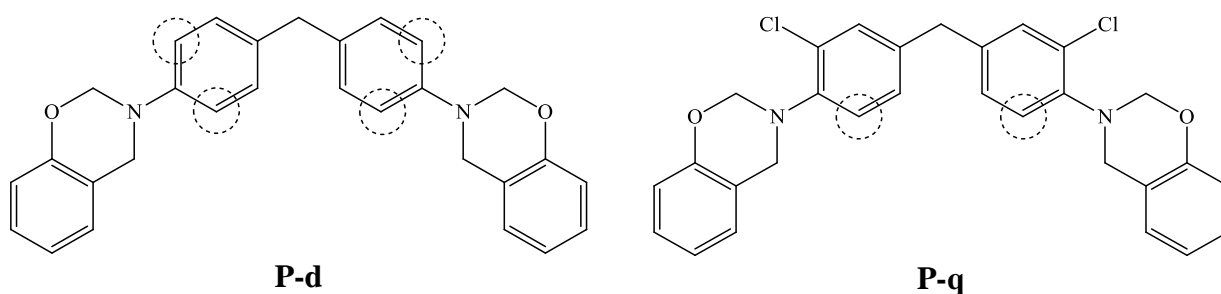


Рисунок 2 – Кривые ДСК отверждения бензоксазиновых мономеров на основе диаминов (скорость нагрева 10 град/мин)



Кривые показывают, что полимеризация P-d протекает при более низкой температуре, чем P-q. Это может быть связано с тем, что ароматические кольца диамина в P-q, содержащие атомы хлора, стерически менее доступны для электрофильного замещения в орто-положение относительно атома азота.

На рисунке 3а видно, что полученные бензоксазиновые мономеры имеют достаточно широкое технологическое окно (115–225 °С) при низкой вязкости (< 1 Па·с), что позволяет перерабатывать их методом вакуумной инфузии.

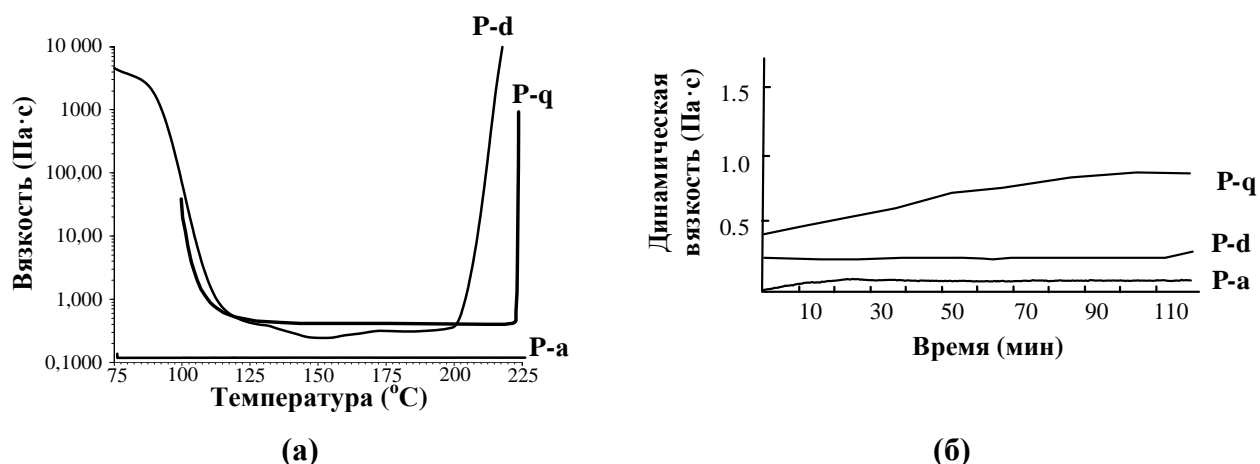


Рисунок 3 – Изменение вязкости бензоксазиновых мономеров в динамическом режиме (а) (скорость нагрева 10 град/мин) и при постоянной температуре 130 °С (б)

На рисунке 3б показано, что вязкость P-q остается постоянной при 130 °С температуре в течение 2 часов. Этот аспект также свидетельствует о возможности получения полимерных композиционных материалов на основе бензоксазина P-q методом вакуумной инфузии.

5. Термические свойства и огнестойкость полибензоксазинов на основе диаминов

Бензоксазиновые мономеры отверждались нагреванием: 2 часа при 180, 4 часа при 200 и 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 (Таблица 7) 5 и 10%-ная потеря массы polyP-q наблюдается при более низких температурах по сравнению с polyP-d. Из-за атомов хлора polyP-q определяет более высокий выход кокса в аргоне.

Таблица 7 – Термические свойства полибензоксазинов на основе диаминов

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

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).

Термогравиметрический анализ летучих продуктов масс-детектором (Таблица 8) показал, что при деструкции polyP-q состав образующихся соединений при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере существенно различается.

Таблица 8 – Результаты ТГА-МС продуктов термического разложения polyP-q на воздухе и в инертной атмосфере

№	Предполагаемая структура	m/z		Доля, %	Т _{дестр.} , °С
		вычисленное	найденное		
Воздух					
1	$^+\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}_2$	42	42	10	0-350
2	$\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$	43			
3	CH_3Cl	50	50	Следы	
4	HClO	52	52	Следы	
5	CO_2	44	44	88	351-700
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	45	45	1	
7	NO_2	46	46	Следы	
Аргон*					
8	CO_2	44	44	19	373-445
9	CH_3Cl	50	50	27	
10	$^+\text{CH}=\text{CH}_2\text{CN}$	52	52	12	
11	$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	63	63	4	
12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	64	65	5	430-445
13	$^+\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$	66	66	5	
14	$\text{HOCH}_2\text{NHCH}_2\text{OH}$	77	77	6	
15	C_6H_5^+	77			
16	C_6H_6	78	78	7	
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93	93	6	
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	95	5	373
19	метилциклогексан	98	98	4	445

*До 373 °С не выделяются летучие продукты деструкции при нагревании образца в среде аргона

Если на воздухе до 350 °С основным летучим продуктом деструкции является N-метилметанимин, то при более высоких температурах преобладает CO_2 (88%). В среде аргона в летучих продуктах деструкции polyP-q в температурном интервале 370-450 °С идентифицировано 12 соединений: доля CO_2 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 4а видно, что полимер имеет стеклообразную объемную поверхность без каких-либо специфических морфологических особенностей.

СЭМ-изображение угольного остатка (Рисунок 4б) показало, что при горении полибензоксазина образуется плотный вспененный защитный слой с диаметром пор от 2,3 до 24,6 мкм, препятствующий дальнейшему горению полимера.

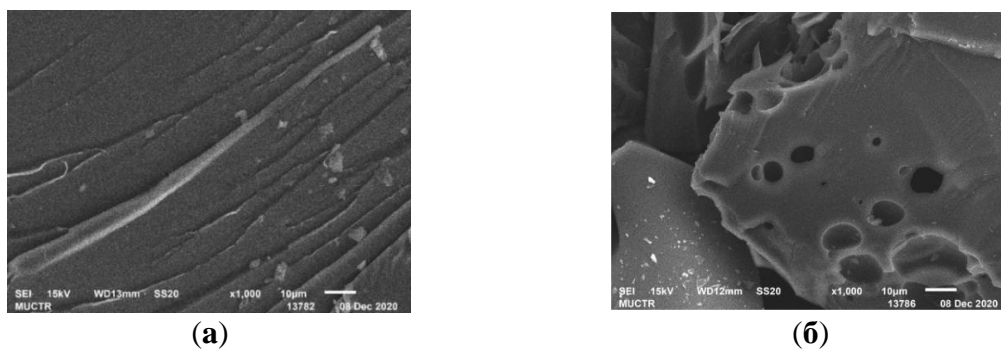


Рис. 4. СЭМ-анализ поверхности polyP-q (а) и поверхности, образовавшегося из него коксового остатка (б). Масштаб 1000:1

Малое испарение хлорсодержащих продуктов горения на воздухе подтверждено ИК спектром коксового остатка полибензоксазина на основе куамина, который содержит полосы валентных колебаний связи C–Cl ($700\text{--}800\text{ см}^{-1}$). Данные ИК-спектроскопии согласуются с относительно низким количеством хлорсодержащих ионов в летучих продуктах при ТГА-МС и с образованием плотного коксового остатка при вертикальном испытании UL-94.

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'-диаминодифенилметана (куамина), которые охарактеризованы методом ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, ДСК, электронной и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрического анализа.

2. Установлено, что термическая полимеризация монобензоксазина при $200\text{ }^\circ\text{C}$ 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 фенола и куамина 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Vorobyeva (Petrakova) V.V. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / I.S. Sirotnin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva (Petrakova), A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – Is. 6. – P. 1225. DOI: 10.3390/polym12061225 (*Scopus, Web of Science*)

2. Vorobyeva (Petrakova) V.V. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods / I.A. Sarychev, V.V. Kireev, V.V. Khmel'nitskiy, V.V. Vorobyeva (Petrakova), A.S. Tupikov, M.A. Haskov, I.S. Sirotnin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – V. 138. – Is. 10. – P. 49974. DOI: 10.1002/app.49974 (*Scopus, Web of Science*)

3. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization / V.V. Petrakova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.A. Sarychev, V.V. Shutov, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, M.V. Gorlov, N.V. Pavlov, A.V. Shapagin, R.R. Khasbiullin, I.S. Sirotin // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – Is. 9. – P. 1421. DOI: 10.3390/polym13091421 (*Scopus, Web of Science*)

4. Петракова В.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов / И.С. Сиротин, В.В. Петракова, В.В. Киреев // *Пластические массы*. – 2022. – №5-6. – С. 4-12. (*ВАК*)

5. Воробьева (Петракова) В.В. Синтез бензоксазинов на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) и исследование реакции конденсации / В.В. Воробьева (Петракова), А.А. Кузмич, И.А. Сарычев, И.С. Сиротин // *Материалы XV Международного Конгресса по химии и химической технологии «МКХТ-2019»*. – Москва, 2019. – Т.33. – №6. – С. 15-17.

6. Воробьева (Петракова) В.В. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / В.В. Воробьева (Петракова), И.А. Сарычев, А.А. Кузмич // *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019»* / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2019.

7. Воробьева (Петракова) В.В. Синтез бензоксазиновых мономеров на основе диаминов / Е.С. Логинова, В.В. Воробьева (Петракова), М.В. Миროнова, Н.В. Павлов // *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»* / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2020.

8. Petrakova V.V. Benzoxazine monomers and polymers based on 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane: synthesis and characterization / V.V. Petrakova, N.V. Bornosuz, I.S. Sirotin // *ISPBZ 2021 4th International Symposium on Polybenzoxazines [Online conference]*.

9. Петракова В.В. Исследование полимеризации бензоксазина Р-а методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии / В.В. Петракова, В.В. Киреев // *Тезисы докладов II Зезинской школы-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров»*. – Москва, 2022. – С. 20.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева