

Бензоксазиновое связующее для создания трудногорючих и пожаробезопасных стеклопластиков, полученных по технологии VaRTM

Benzoxazine binder for the creation of flame-retardant and fire-safe glass-reinforced plastics obtained using VaRTM technology

*Т.А. ГРЕБЕНЕВА^{1,2}, Л.В. ЧУРСОВА^{1,2}, Н.Н. ПАНИНА¹, И.Ю. КУТЕРГИНА¹,
Д.И. ВОРОБЬЕВА¹, Л.А. СОБОЛЕВА², А.М. АРУТЮНОВА²*
*T.A. GREBENEVA^{1,2}, L.V. CHURSOVA^{1,2}, N.N. PANINA¹, I.YU. KUTERGINA¹,
D.I. VOROBYOVA¹, L.A. SOBOLEVA², A.M. ARUTYUNOVA²*

¹ Акционерное общество «Препрег – Современные композиционные материалы», Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ Prepreg – Modern Composite Materials, JSC, Moscow, Russia

² D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

t.grebeneva@umatex.ru

В настоящей работе представлен обзор и результаты работы по разработке бензоксазинового связующего, используемого для получения трудногорючих и пожаробезопасных стеклопластиков методом VaRTM.

Ключевые слова: трудногорючее связующее, бензоксазины, стеклопластики, инфузия, VaRTM, горючесть ПКМ, пожарная безопасность

This paper presents a review and results of the work on the development of a benzoxazine binder used to produce flame-retardant and fire-safe glass-reinforced plastics using the VaRTM method.

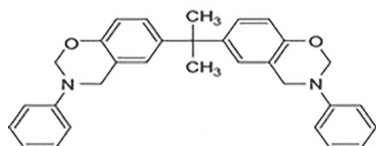
Keywords: flame retardant binder, benzoxazines, glass fiber reinforced plastics, infusion, VaRTM, flammability of PCM, fire safety

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-41-44

Ускорение научно-технического прогресса требует создания новых материалов с улучшенным комплексом прочностных и эксплуатационных характеристик. В решении этой задачи в настоящее время все возрастающую роль приобретают полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термореактивных связующих, характеризующихся повышенными свойствами по огнестойкости, отвечающие требованиям пожарной безопасности.

Эпоксидным олигомерам и композитным материалам на их основе посвящено большое число научных работ, и они находят широкое применение в ответственных отраслях промышленности благодаря их повышенной технологичности и высоким прочностным характеристикам [1–3]. Одним из наиболее доступных и экономически эффективных путей модификации эпоксидных олигомеров с целью обеспечения их пониженной горючести является получение смесей и сплавов эпоксидных смол с антипиренами. Но такие способы модификации часто приводят к повышению токсичности (галогенированные композиции), снижению термомеханических характеристик, росту вязкости, понижению технологической жизнеспособности эпоксидного связующего и достаточно часто к значительному уменьшению прочностных свойств и эксплуатационной надежности создаваемого композитного материала [4].

В настоящий момент в отрасли полимерного материаловедения активно развивается новый класс перспективных термореактивных смол – бензоксазины, например, бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина, который можно представить следующей структурной формулой:



Это особый тип циклических мономеров аминофенолформальдегидных смол, имеющий структуру, в которой оксазиновое кольцо (гетероциклическое шестичленное кольцо с атомами кислорода и

азота) соседствует с бензольным кольцом, который возможно получить путём взаимодействия различных фенолов, аминов и формальдегида посредством реакции конденсации Манниха.

Разработчики новых полимерных материалов сталкиваются с почти неисчерпаемым потенциалом для инноваций и усовершенствований в химии бензоксазинов. Характеризующиеся гибкостью дизайна на молекулярном уровне и, следовательно, широким спектром физических и химических свойств, бензоксазины превосходят по свойствам типичные эпоксиды. Они стабильны при температуре окружающей среды, что устраняет необходимость транспортировке и хранении композиций на их основе при пониженных температурах, помогает упростить процесс переработки в ПКМ и уменьшить количество отходов от продуктов с истекшим сроком годности. Бензоксазины в сравнении с эпоксидными олигомерами обладают минимальным влагопоглощением при воздействии влаги, химикатов и других едких жидкостей, поэтому они являются идеальными полимерами для эксплуатации в особых и экстремальных условиях. Характеризуются высокой термостойкостью (рабочая температура может достигать 200°C), способностью сохранять физико-механические характеристики при повышенных рабочих температурах. Их отверждение не сопровождается значительным выделением тепла, что способствует лучшей термической стабильности и повышению безопасности процессов их формирования. Также они обеспечивают лучшую огнестойкость (класс V-1 или V-0 по методике UL94 без добавления антипиренов [5]), пониженные характеристики дымовыделения и токсичности продуктов горения ПКМ на их основе. Переработка бензоксазиновых связующих в ПКМ возможна всеми технологиями трансферного формования (метод Resin Transfer Molding – RTM, Vacuum assisted Resin Transfer Molding – VaRTM/Vacuum Infusion, Resin Film Infusion – FRI и др.), а прочностные характеристики бензоксазиновых композитов не уступают уровню ПКМ на основе модифицированных антипиренами эпоксидных связующих [6].

Такое сочетание свойств делает бензоксазины в составе композитных материалов потенциально привлекательными для широ-

кого использования в различных отраслях промышленности – аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и др. Возможно использование во внутренних панелях и перегородках, сотовых панелях пола и других элементах интерьера салона авиалайнера. Бензоксазиновые материалы также являются основой многих фрикционных материалов для тормозных колодок, изоляционные бензоксазиновые композиты незаменимы при создании двигателей, в электронной промышленности бензоксазиновые смолы включают в состав термостойких полимерных матриц с высокой электропроводностью для печатных плат.

На зарубежном сырьевом рынке широко представлены промышленно выпускаемые бензоксазины и связующие на их основе. Основные ключевые игроки этой отрасли: Huntsman Advanced Materials, Bitrez Limited, Kaneka Aerospace, Shikoku Chemicals Corporation, Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.

К сожалению, промышленно доступные отечественные бензоксазины в настоящее время отсутствуют на российском сырьевом рынке. Хотя сотрудниками ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» в 2022 г. предложен способ получения циан-бензоксазиновой композиции, предназначенной для применения в качестве клея, герметика или связующего для композиционных материалов, работающих при повышенных температурах в аэрокосмической, электротехнической, электронной и других отраслях промышленности, и составляющий ее компонент – бензоксазин на основе бисфенола А. Предлагаемая в изобретении композиция характеризуется пониженной температурой отверждения и обеспечивает создание материалов с повышенной теплостойкостью [7].

Также известны композиции на основе бензоксазиновых смол, представленные отечественными разработчиками из ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в 2022 и 2023 гг.: эпоксидно-бензоксазиновая композиция с улучшенными технологическими и физико-механическими характеристиками [8] и порошковое безрастворное связующее, содержащее твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин [9], обеспечивающее энергоэффективный режим переработки связующего в препрег, которые в качестве бензоксазина содержат бензоксазиновые соединения на основе бисфенола А, анилина, диаминодифенилсульфона и фенола [10].

Сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана технология синтеза бензоксазиновых мономеров, которые являются перспективными материалами для использования в составе связующих для ПКМ. Синтез бензоксазинов проходит по реакции Манниха с использованием амина, фенола и формальдегида отечественного производства [11].

Термическая полимеризация этих мономеров с образованием нерастворимого и неплавкого полибензоксазина может проводиться при любой температуре, способной раскрыть бензоксазиновое кольцо, хотя оптимально термическую полимеризацию осуществлять при температурах от 160°C до 200°C. Время полимеризации будет меняться в зависимости от используемой температуры.

Также в РХТУ разработана технология синтеза связующих на основе бензоксазиновых мономеров, особенностью которой является применение катализатора, ускоряющего процесс полимеризации бензоксазиновых мономеров в 4 раза. В качестве катализатора используется изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изоМТГФА). Кроме того, в состав разработанного связующего входит антипирен гексафеноксидтрифосфазен – с ним горючесть полимеров на основе бензоксазинов значительно снижается, но, в отличие от других добавок, снижающих горючесть, он не ухудшает прочностные характеристики конечных изделий.

Полученные с помощью этой технологии бензоксазиновые связующие не содержат фенолов, демонстрируют повышенную термическую стабильность, хорошую реакционную способность, и могут быть успешно использованы для получения конструкционных ПКМ. Отсутствие фенола способствует формированию экологичных материалов с повышенным механическим модулем, прочностью и пожаробезопасностью.

В рамках совместной научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы исследователями из РХТУ им. Д.И. Менделеева и сотрудниками АО «Препрег – СКМ» получено однокомпонентное бензоксазиновое связующее с повышенной огнестой-

костью для производства композиционных материалов методом вакуумной инфузии VaRTM. Характеристики синтезированного бензоксазинового связующего представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики бензоксазинового связующего.

Наименование характеристик	Фактические показатели *	Нормативные документы
Температура стеклования отвержденных образцов (ДМА), T_g , °C*	185	ГОСТ Р 57739–2017
Начальная вязкость связующего при 125°C, η , Па·с	0,09	ISO 3219
Время сохранения вязкости при 125°C ниже 1 Па·с, мин	более 120	ISO 3219

* режим отверждения: 6 ч. при 180°C

В ходе изучения технологических параметров созданного бензоксазинового связующего была получена зависимость вязкости расплава связующего при изотермической выдержке при температуре 125°C (рис. 1).

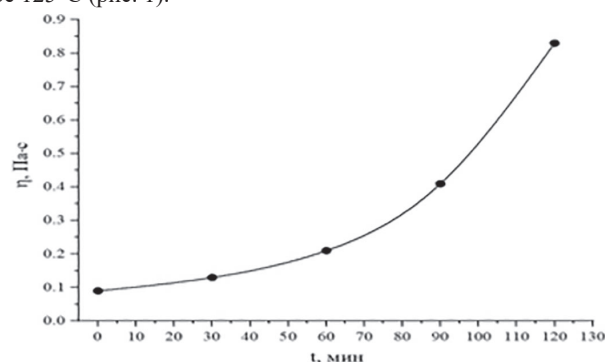


Рис. 1. Изменение кажущейся вязкости по Брукфильду образца бензоксазинового связующего от времени изотермической выдержки при температуре 125°C.

Вискозиметрические исследования показали, что характер изотермического изменения вязкости связующего во времени при образовании разветвленного полимера по механизму поликонденсации типичен для процессов, завершающихся образованием сшитых продуктов: наблюдается увеличение вязкости, а при приближении к точке гелеобразования (момент желатинизации связующего) этот процесс активизируется (автокаталитический характер). Исследуемый образец связующего при температуре 125°C характеризуется исходной вязкостью $\eta = 0,09$ Па·с, а вязкость связующего после 120 мин выдержки при этой температуре достигает уровня $\eta = 0,83$ Па·с. Этого времени достаточно для обеспечения инфильтрации бензоксазинового связующего по поверхности «сухой» преформы и в трансверсальном направлении для осуществления полной пропитки «сухого» наполнителя по инфузионной технологии VaRTM. Разработанное бензоксазиновое связующее является весьма перспективным для создания сложных крупногабаритных и длинномерных конструкций по технологии вакуумной инфузии [12].

Вакуумное трансферное формование связующего (VaRTM) использует отрицательное давление вакуума для облегчения пропитки волокнистых армирующих тканей.

Технология вакуумной инфузии быстро развивается в последнее время и находит широкое применение, так как незаменима при изготовлении единичных композитных деталей и при малосерийном производстве, дает возможность отказаться от дорогостоящих препрегов для изготовления ПКМ и заменить их пакетом «сухого» наполнителя, состоящим из выложенных слоев армирующего наполнителя, или преформой, полученной ткачеством или плетением. Достоинствами этого способа являются: исключение необходимости использования дорогостоящего производства препрегового материала и энергоёмких этапов обработки в автоклаве, возможность применения дешевой оснастки и трехосноармирующих наполнителей, сокращение объема рабочей силы, необходимой для выкладки, и возможность изготавливать крупногабаритные конструкции, а также сложные и интегрированные детали за один этап [13].

Композитные материалы, полученные по инфузионной технологии, характеризуются повышенным соотношением волокно/связующее после пропитки, в результате чего снижается пористость

и увеличивается прочность композита после отверждения. Кроме того, при VaRTM улучшается смачиваемость волокон во время процесса формования, что приводит к формированию ПКМ с однородной морфологией, максимально пропитанными волокнами и более «бесшовным» соединением между связующим и волокнами. Тем самым повышается общее качество и прочность формируемого изделия [14].

Несмотря на очевидные превосходства ПКМ на основе углеродных армирующих наполнителей, сдерживающим фактором широкого внедрения углепластиков в композитной отрасли, как всегда, является экономический фактор: стоимость углеродного волокна в 5 раз выше стеклянного. Кроме того, углеродные волокна, непосредственно подвергающиеся воздействию огня, имеют тенденцию к окислению в присутствии кислорода при температурах, превышающих 350–450°C. Скорость окисления зависит от прекурсора (пек или полиакрилонитрил), используемого для производства углеродного волокна, наличия примесей или микронных размеров пустот в графитовой структуре и условий пожара (температура, концентрация кислорода, скорость движения газообразных продуктов горения). Минеральные армирующие стекловолокна демонстрируют более высокие рабочие температуры (около 800°C), температуры плавления в диапазоне от 1050°C до 1700°C и превосходные огнезащитные свойства до 1200°C. В связи с этим применение стеклокомпозитов получило более широкое распространение. Стекловолокно – легкое, устойчивое к коррозии, экономичное, легко обрабатывается, имеет хорошие огнезащитные и механические свойства. Это преобладающий материал в таких отраслях, как судостроение, автомобилестроение, машино- и приборостроение, ветроэнергетика и авиация. Например, в настоящее время, на основании заключений ведущих аналитиков, стекловолокно является основным материалом для производства корпусов судов, занимая 97% рынка.

Экспериментальная часть

Для оценки возможности применения бензоксазинового связующего при создании конструкционных ПКМ методом VaRTM были изготовлены и исследованы образцы стеклокомпозитов на основе разработанного бензоксазинового связующего и стеклоткани марки Т-10-14 (92) (ГОСТ 19170-2001 сатиновое плетение, диаметр волокна 10 мкм, стекло тип «Е», ашрет аминосилан, плотность 290 г/м²).

Получение образцов стеклопластика выполняли в несколько этапов. Подготовка связующего заключалась в нагревании бензоксазинового связующего в термощкафу до температуры 110°C и последующем его вакуумировании для удаления возможных газообразных примесей (вакуум 0,08 МПа; длительность процесса дегазации – 15 мин).

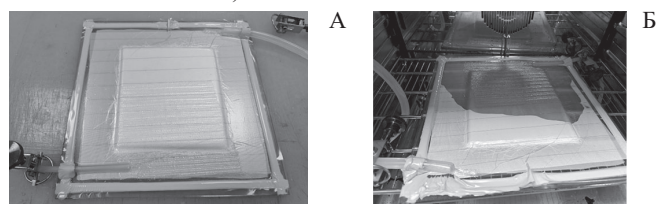


Рис. 2. Изготовление образцов стеклопластика методом VaRTM: А – собранный вакуумный пакет; Б – движение бензоксазинового связующего при пропитке армирующего стеклонаполнителя.

Подготовка вакуумного пакета наполнителя состояла в том, что на стеклянную пластину (цулагу) размерами 300×300×6 мм, обработанную антиадгезионным составом, с приклеенным по периметру герметизирующим жгутом, покрытую слоем жертвенной разделительной ткани, послойно выкладывали 25 слоев стекловолокна (200×180 мм) марки Т-10-14 (92) в направлении 0°, далее стеклоткань сверху покрывали слоем жертвенной разделительной ткани и проводящей распределительной сеткой, устанавливали две силиконовые трубки на противоположных концах пластины для откачки воздуха и подачи связующего, а затем к герметизирующему жгуту приклеивали полиимидную вакуумную пленку, рассчитанную на высокие температуры (рис. 2А). Собранный вакуумный пакет помещали в конвекционный термощкаф и подключали к вакуумному насосу, обеспечивающему откачку воздуха с остаточным давлением на уровне не менее 0,05 бар, затем нагревали до температуры 125°C (рис. 2Б). При достижении

вакуума минус 0,95 бар внутри вакуумного пакета проводили процесс инфузии.

После полного смачивания «сухого» стекловолокна перекрывали обе трубки, а температуру в термощкафу повышали до 180°C для начала процесса отверждения. После выдержки при температуре 180°C в течение 6 ч выключили термощкаф, и после его охлаждения до комнатной температуры извлекли вакуумный пакет. Из отформованной методом вакуумной инфузии плитки стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклоткани марки Т-10-14 (92) на фрезервальном станке с числовым программным управлением (ЧПУ) были вырезаны композитные образцы для дальнейших испытаний.

Термо-, физико-механические и упруго-прочностные свойства образцов стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклоткани, полученные по безавтоклавной технологии вакуумной инфузии, оценивали с применением стандартных испытаний, результаты которых представлены в таблице 2.

Температуру стеклования образцов стеклопластика методом динамического механического анализа (ДМА) определяли на динамическом механическом анализаторе DMA GABO Eplexor компании NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия) при нагревании от 25°C до 250°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере воздуха.

Физико-механические характеристики образцов стеклопластика определяли при температуре (23±2)°C и схеме армирования [0] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 SH Allround-Line (Германия).

Форма и размеры образцов были строго регламентированы соответствующими стандартами испытания (табл. 2).

Возможность формирования повышенных механических свойств у материалов на основе бензоксазинов обусловлена наличием водородных связей, которых достаточно для предотвращения подвижности сегментов полимерных цепей и придания оптимальной жесткости полимерной матрице [15].

Определенные прочностные характеристики стеклопластиков (табл. 2) при растяжении ($\sigma^+ = 610$ МПа, $E^+ = 28$ ГПа) и при изгибе ($\sigma_{\text{вн}} = 660$ МПа, $E_{\text{вн}} = 24$ ГПа) являются свойствами, в которых преобладает прочность армирующего волокна, а прочностные свойства связующего оказывают незначительное влияние, тогда как предел прочности стеклопластиков при межслойном сдвиге ($\tau_{13} = 50$ МПа) демонстрирует характеристики, в которых определяющую роль играют свойства межфазного слоя волокно–матрица. Прочность при межслойном сдвиге характеризует в основном межповерхностное сцепление волокон с матрицей и поэтому является одним из важнейших параметров для оценки способности композита противостоять расслоению и воздействию внешней критической нагрузки.

Испытанные образцы стеклопластика на основе бензоксазинового связующего продемонстрировали стабильные значения предела прочности при межслойном сдвиге в диапазоне $\tau_{13} = 50$ МПа (коэффициент вариации $V = 1,43\%$), что подтверждает хорошую совместимость между волокном и бензоксазиновой матрицей. Причина такой низкой вариации показателя обусловлена низкой пористостью сформированных стеклопластиков ($m = 1,8$ об.%).

Показатели прочности при сжатии ($\sigma^- = 360$ МПа, $E^- = 29$ ГПа) являются одним из критических факторов, которые существенно влияют на проектирование армированных волокнами композитов в инженерных конструкциях. В отличие от свойств пластиков при растяжении и изгибе, которые в значительной степени зависят от уровня прочности волокон, показатели при сжатии армированного волокнами композита зависят от многих факторов, таких как модуль и прочность полимерной матрицы, прочность связи на границе раздела волокна и матрицы. Как правило, предел прочности при сжатии ниже предела прочности при растяжении и изгибе в армированном волокнами композите. Поэтому прочность на сжатие определяет работоспособность композита как самого слабого звена в инженерной конструкции.

Оценка теплостойкости полученных образцов стеклопластика проведена методом ДМА (таблица 2). Были исследованы образцы стеклопластиков в сухом состоянии ($T_{\text{dry}} = 185^\circ\text{C}$) и после кипячения в течение 24 часов ($T_{\text{wet}} = 165^\circ\text{C}$), водопоглощение составило $W = 0,7$ масс.%. Величина снижения температуры стеклования (T_g) пластика в насыщенных влагой условиях отражает

Таблица 2. Характеристики образцов стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклонаполнителя марки Т-10-14 (92).

Наименование характеристик		Фактические показатели	Нормативная документация
Температура стеклования, (ДМА), °С	для образцов до кипячения в воде T_{gdry}	185	ГОСТ Р 57739–2017
	для образцов после кипячения T_{gwet}	165	
Водопоглощение образцов стеклопластика, W , за 24 ч., масс. %		0,7	ГОСТ 4650–2014
Снижение T_g после кипячения, %		11	–
Плотность стеклопластика, ρ , г/см ³		1,83	ГОСТ 15139–69
Массовая доля связующего, V_r , масс. %		40–43	ГОСТ Р 56796–2015
Пористость, m , об.%		1,8	ГОСТ Р 54487–2011
Предел прочности при растяжении (0°), σ^+ , МПа		610	ГОСТ Р 56785–2015
Модуль упругости при растяжении (0°), E^+ , ГПа		28	
Деформация при разрушении при растяжении (0°), ϵ , %		2,2	ГОСТ Р 56812–2015
Предел прочности при сжатии (0°), σ^- , МПа		360	
Модуль упругости при сжатии (0°), E^- , ГПа		29	ГОСТ Р 56805–2015
Предел прочности при статическом изгибе (0°), $\sigma_{виз}$, МПа		660	
Модуль упругости при статическом изгибе (0°), $E_{виз}$, ГПа		24	ГОСТ Р 57745–2017
Предел прочности при межслойном сдвиге (0°), τ_{13} , МПа		50	
Категория горючести по UL 94		V0	Стандарт воспламеняемости пластмасс UL 94.

степень пластификации матричного связующего и взаимодействия вода/бензоксазиновое связующее, происходящих в материале. Небольшое количество поглощенной воды после ускоренного термо-влажностного старения и незначительное уменьшение значения температуры стеклования стеклопластика (снижение на ~ 11%), говорит об устойчивости отвержденной бензоксазиновой матрицы к воздействию влаги.

Также были проведены испытания по определению огнестойкости стеклопластика на основе бензоксазинового связующего по стандарту UL 94 [5], который оценивает скорость горения, самозатухающие свойства, воспламеняемость композиционного материала и его способность противостоять возгоранию. Установленный рейтинг V_0 подтверждает, что этот композитный материал с весьма высокой огнестойкостью: он горит менее 10 с после удаления источника пламени, не образует горящие капли, которые могут воспламенить другие материалы. Присущая бензоксазиновым системам повышенная огнестойкость обусловлена их химической структурой и высокой плотностью поперечных сшивок по сравнению с обычными огнезащитными системами, в основе которых – неорганические наполнители и негорючие галогенсодержащие добавки. Их использование не вызывает проблем загрязнения окружающей среды и возможности токсичного воздействия на здоровье и безопасность сотрудников [6].

Заключение

Реологические свойства нового однокомпонентного бензоксазинового связующего дают возможность его использования для изготовления теплостойких средне- и низконагруженных деталей из ПКМ по низкочастотной безавтоклавной технологии вакуумной инфузии, что является весьма перспективным и экономически эффективным методом производства ПКМ из-за низких инвестиционных затрат и простоты обработки. Стеклопластик на основе созданного бензоксазинового связующего демонстрирует многообещающие свойства в отношении превентивной противопожарной защиты даже без использования галогенированных антипиренов, в связи с чем имеет высокий потенциал для соответствия требованиям пожарной безопасности в различных областях промышленности, включая авиацию и судостроение.

Информация о финансовой поддержке: настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-003 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе // СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 574 с. ISBN 978-5-91884-113-6.
- Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Орлов А.В. Эпоксидные связующие для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2022. С. 14. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-11-14-23.
- Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю., Панина Н.Н., Чурсова Л.В. Связующие для пожаробезопасных полимерных композиционных материалов, получаемых по технологии вакуумной инфузии (обзор) // Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2024. С. 2. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-11-2-10.
- Орлов А.В., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н. Антипирены для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии / 2022. №1. С. 23–30. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-1-23-30.
- UL–94. Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing / Underwriters Laboratories 94, Global Engineering Document 800-854-7170.
- Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins//Elsevier, 2011. 709 p. ISBN: 9780444638441.
- Патент № 2 797 593 Рос. Федерация, МПК C07D 256/16 (2006.01), C08G 18/00 (2006.01). Циан-бензоксазиновая композиция с пониженной температурой отверждения и способ ее получения: №2022117816: заявл. 30.06.2022: опублик. 07.06.2023 / Андрианова К.А., Амирова Л.М., Зимин К.С., Антипин И.С., Амиров Р.Р.; заявитель ФГБОУ ВО «КазНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ». – 6 с.
- Патент № 2 792 592 Рос. Федерация, МПК C08L 63/04 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08K 5/17 (2006.01), C08K 5/3432 (2006.01), C08J 3/215 (2006.01). Состав и способ получения связующего на основе эпоксидно-бензоксазиновой композиции: № 2022129731: заявл. 16.11.2022: опублик. 22.03.2023 / Амирова Л.М., Антипин И.С., Шумилова Т.А., Андрианова К.А., Зимин К.С., Амиров Р.Р.; заявитель ФГАОУ ВО КФУ – 11 с.
- Патент № 2 813 113 Рос. Федерация, МПК C08J 5/24 (2006.01). Способ получения армированного углекомпозиата на основе порошкового связующего, содержащего твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин (варианты): 2023114975: заявл. 07.06.2023: опублик. 06.02.2024 / Амирова Л.М., Антипин И.С., Балькаев Д.А., Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М., Амиров Р.Р.; заявитель ФГАОУ ВО КФУ – 13 с.
- Патент № 5 543516 US. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: № 245478: заявл. 18.05.1994: опублик. 06.08.1996 / Hatsuo Ishida; заявитель Edison Polymer Innovation Corporation – 8 с.
- Gorbunova E.A., Shutov V.V., Sirotn I.S. Polymerization Scheme and Chemical Structure of Aromatic Diamine-Based Polybenzoxazines // New Details, Macromolecular Chemistry and Physics. Vol. 225, Issue 17. 2024. DOI: 10.1002/macp.202400119.
- Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27. EDN: RDPOOB.
- Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии // Композитный мир. 2010. №5. С. 28–37.
- Федонюк Н.Н., Маслич Е.А. Применение полимерных композиционных материалов в зарубежном судостроении // Крыловский ГИЦ, г. СПб., 2024. С. 304. ISBN: 978-5-6048511-2-8.
- Kim H.D., Ishida H. Model compounds study on the network structure of polybenzoxazines // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 8320–8329. DOI: 10.1021/Ma030108+.