

Исследование полимеризации монофункционального бензоксазинового мономера на основе фенола и анилина и его сополимеризации с эпоксидными смолами

A study of the polymerization of a monofunctional benzoxazine monomer based on phenol and aniline and its copolymerization with epoxy resins

И.А. САРЫЧЕВ, В.В. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, М.А. ХАСКОВ, М.А. ГУСЕВА

I.A. SARYCHEV, V.V. KHMELNITSKY, M.A. KHASKOV, M.A. GUSEVA

ФГУП "ВИАМ"

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials

yahoo123-92@mail.ru

В работе синтезирован расплавленным методом жидкий монофункциональный бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (P-a) и получены бензоксазин-эпоксидные композиции на его основе. Исследованы процессы полимеризации бензоксазинового мономера и его сополимеризации с эпоксидными смолами различного строения и функциональности в катализированных и некатализированных системах, оценены реологические свойства композиций. Для полученных полибензоксазинов и сополимеров «бензоксазин-эпоксидная смола» определены тепловые и термические характеристики, в частности, температуры стеклования, температуры начала интенсивной деструкции и коксовый остаток. Установлено, что строение и функциональность эпоксидных смол оказывают различное влияние на тепловые и термические характеристики сополимеров.

Ключевые слова: бензоксазины, полимер, сополимер, эпоксидные смолы, терморезактивные связующие

In the work, the liquid monofunctional benzoxazine monomer based on phenol and aniline (P-a) was synthesized in melt and benzoxazine-epoxy compositions based on it were obtained. The processes of polymerization of a benzoxazine monomer and its copolymerization with epoxy resins of various structures and functionality in catalyzed and non-catalyzed systems have been investigated, and the rheological properties of the compositions have been evaluated. For the obtained polybenzoxazines and benzoxazine-epoxy copolymers, the thermal characteristics were determined, in particular, the glass transition temperature, the temperature of the onset of intense destruction and the coke residue. It has been established that the structure and functionality of epoxy resins have a different effect on the thermal characteristics of the copolymers.

Keywords: benzoxazines, polymer, copolymer, epoxy resins, thermoset

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-14-18

Введение

Постоянно возрастающее количество исследований в области терморезактивных связующих для ПКМ объясняется необходимостью новых подходов к созданию современных материалов. Мономеры на основе различных производных 1,3-бензоксазинов и полимерные матрицы на их основе – набирающий популярность класс терморезактивных связующих. Являясь производными от фенолоаминоформальдегидных смол, в сравнении с ними они обладают многими преимуществами, такими как: полимеризация с раскрытием оксазинового цикла под действием температуры без выделения низкомолекулярных летучих компонентов; околонулевая усадка; низкое влагопоглощение; огнестойкость, сравнимая с фенолоформальдегидными полимерами [1, 2]. Бензоксазиновые смолы при полимеризации образуют сетку сшивки, которая содержит большое количество фенольных гидроксильных групп, что обуславливает способность бензоксазинов вступать в реакции сополимеризации с различными классами терморезактивных смол, например, эпоксидными [3–12], бисмалеимидными [13], уретановыми [14–16], цианэфирными [17] и др. С другой стороны, большинство ди- и полифункциональных бензоксазиновых мономеров при комнатной температуре являются твердыми аморфными или кристаллическими веществами, что накладывает определенные ограничения на их практическое применение, однако монофункциональные бензоксазиновые мономеры на основе фенолов и первичных аминов чаще всего представляют собой вязкие жидкости [18].

В нашем исследовании был выбран бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (P-a), поскольку он отличается легкодоступностью исходных компонентов и простотой синтеза

(Схема 1). Однако известно, что при полимеризации монофункциональных бензоксазинов образуется не трехмерная сетка сшивки, а линейный полимер (Схема 2), который способен растворяться в полярных органических растворителях, таких как ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидон и т.д. [16], и одним из главных недостатков полибензоксазинов (ПБз) на основе монофункциональных мономеров является их низкая теплостойкость. В данном исследовании была поставлена задача попытаться увеличить теплостойкость ПБз на основе мономера P-a путем его сополимеризации с различными эпоксидными смолами (Схема 3).

Эпоксидные смолы с различной функциональностью и химическим строением были выбраны с целью оценить влияние структуры эпоксидных смол на тепловые и термические характеристики бензоксазин-эпоксидных сополимеров.

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной проблемы 13.1 «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Обсуждение результатов

По литературным данным, при сополимеризации бензоксазинов с эпоксидными смолами последние берут в соотношении не более чем 40 м.ч. на 100 м.ч. композиции [11]. В данном исследовании мы использовали 20 м.ч. эпоксидной смолы на 100 м.ч. композиции с тем расчетом, чтобы количество образующихся фенольных гидроксильных групп было в избытке к эпоксигруппам и последние гарантированно прореагировали с ними. В качестве эпоксидных смол были

выбраны: DER-330 (аналог отечественной смолы марки ЭД-22); УП-637 (диглицидиловый эфир резорцина) и смола ЭМДА (тетраглицидиловый эфир 4,4'-диаминодифенилметана).

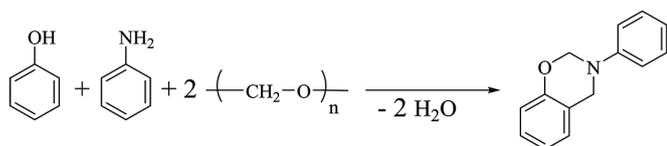


Схема 1.

Бензоксазиновый мономер Р-а получали по методике [20] в раскладе исходных компонентов. Синтезированный мономер представляет собой вязкую жидкость светло-желтого цвета. На $^1\text{H-NMR}$ спектре продукта сигналы протонов в области $\delta_{\text{H}} = 4,67$ м.д. ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$) и $\delta_{\text{H}} = 5,42$ м.д. ($\text{O-CH}_2\text{-N}$) отвечают метиленовым группам в оксазиновом кольце. В области 4,25–4,5 м.д. уширенный сигнал соответствует метиленовым протонам олигомерных соединений, по химическому строению подобный полимеру, приведенному на схеме 2. Общее содержание оксазиновых колец в продукте по данным $^1\text{H-NMR}$ составило не менее 88%.

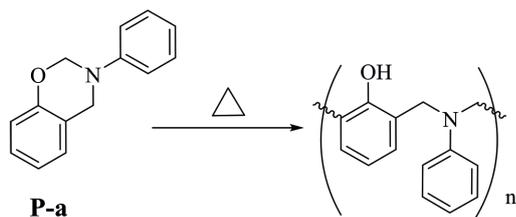


Схема 2.

ПБз на основе мономера Р-а получали путем ступенчатого нагрева до 200°C , полимер охарактеризовывали при помощи ИК-спектроскопии. На ИК-спектре Р-а (рис. 1а) полосы поглощения при 943 и 1227 cm^{-1} соответствуют растягивающим колебаниям связи C-O-C [16], а при 694 cm^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям связи C-N в оксазиновом цикле [21]. После полимеризации Р-а на ИК-спектре ПБз (рис. 1б) эти полосы поглощения исчезают и появляется уширенная полоса при 3380–3600 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп, связанных водородными связями. Полосы поглощения на ИК-спектрах Р-а и ПБз на его основе соответствуют литературным данным [16, 21].

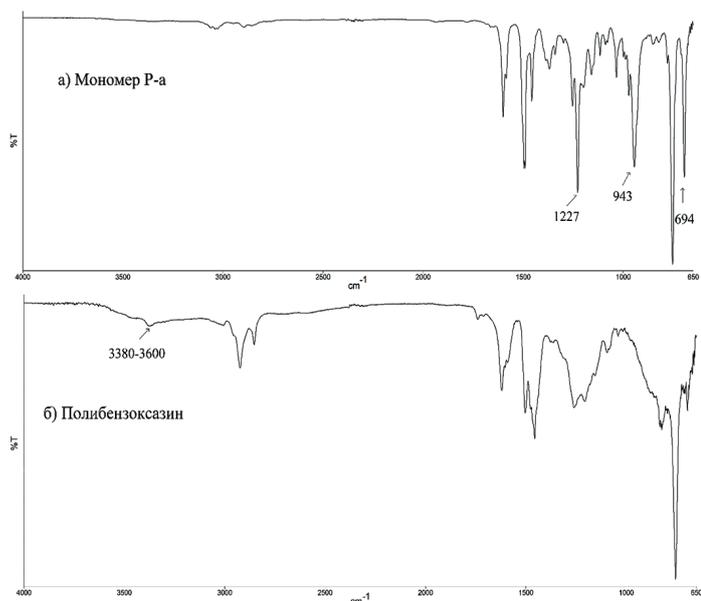


Рис. 1. ИК-спектры мономера Р-а (а) и полибензоксазина на его основе (б).

Было замечено, что в процессе полимеризации появляется сильный специфический запах, похожий на запах мономера при комнатной температуре. Мы предположили, что мономер Р-а обладает относительно высоким давлением насыщенного пара, и это нашло подтверждение в литературе [22]. Высокая летучесть для терморезактивных смол является крайне негативным фактором, тем более, что 1,3-бензоксазины, хоть и являются аналогами фенолоформальдегидных смол, как отмечено ранее, не выделяют летучих

продуктов при отверждении. Поэтому при полимеризации мономера Р-а и его сополимеризации с эпоксидами смолами вычисляли процент улетучивающихся соединений (таблица 1).

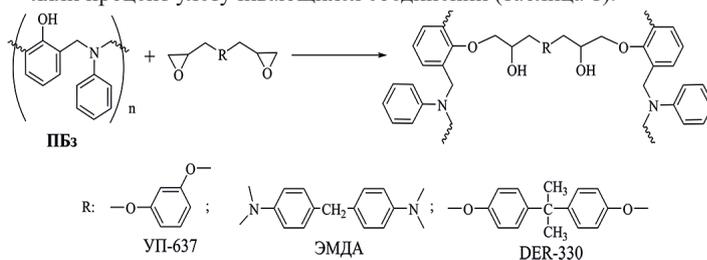


Схема 3.

По анализу потерь массы при отверждении видно, что Р-а [1] теряет около 6% массы, а наибольшие значения наблюдаются для бензоксазин-эпоксидных композиций [2–4]. Тем не менее, потеря массы при отверждении в 6–9% является значительным негативным фактором для терморезактивных систем.

Таблица 1. Состав и свойства композиций.

Композиция, №	Состав композиции, м.ч.					Летучих при отверждении, %	Гель-фракция, %
	Р-а	DER-330	УП-637	ЭМДА	1-МЕИ		
1	100	–	–	–	–	5,93	95,0
2	80	20	–	–	–	7,73	99,4
3	80	–	20	–	–	7,35	99,5
4	80	–	–	20	–	8,80	98,7
5	100	–	–	–	2	2,44	99,3
6	80	20	–	–	2	2,48	98,2
7	80	–	20	–	2	3,38	98,2
8	80	–	–	20	2	2,65	97,5

Для снижения количества летучих соединений было решено использовать катализатор отверждения, который одновременно мог бы катализировать раскрытие оксазинового цикла и полимеризацию эпоксидных смол. В качестве таких катализаторов могут выступать производные имидазолов [23, 24], и в данном исследовании мы использовали 1-метилимидазол (1-MEI). Введение катализатора должно способствовать более быстрому гелеобразованию и тем самым препятствовать улетучиванию мономера Р-а.

При использовании 1-MEI значительно (в 2–3 раза) снижается потеря массы при отверждении для композиций 5–8, тем не менее прослеживается определенная тенденция в зависимости от реакционной способности взятой эпоксидной смолы (таблица 1). Так, для композиций 2–4 реакционная способность эпоксидных смол возрастает в ряду УП-637 – DER-330 – ЭМДА, и эти данные подтверждаются реологическим исследованием композиций в динамическом режиме (рис. 2). С другой стороны, для композиций 6–8, содержащих 2 масс.% катализатора, реакционная способность возрастает в ряду УП-637 – ЭМДА – DER-330 (рис. 3). Более быстрое гелеобразование композиции 8 в сравнении с композицией 6, по-видимому, связано с двукратной разницей в функциональности между DER-330 и ЭМДА.

Общий анализ реологических кривых (рис. 2 и 3) позволяет говорить о значительном снижении времени и температуры гелеобразования для катализированных бензоксазин-эпоксидных композиций (кривые 6–8), но каталитический эффект 1-MEI виден и для мономера Р-а (кривые 1 и 5). Следовательно, 1-MEI гораздо эффективнее катализирует полимеризацию эпоксида, чем раскрытие оксазинового цикла. Катализированный 1-MEI мономер Р-а в интервале температур $75\text{--}130^\circ\text{C}$ показывает практически идентичную вязкость с некатализированным (кривые 1 и 5). Напротив, катализированные 1-MEI бензоксазин-эпоксидные композиции, демонстрируют более значительное повышение вязкости (кривые 2–4 и 6–8). По характеру кривых 5 и 6 хорошо видно, что процесс ионной полимеризации эпоксидных групп завершается при 140°C , и при дальнейшем нагреве свыше 150°C рост вязкости обуславливает полимеризация мономера Р-а. На основании анализа реологических кривых можно сделать вывод, что в отсутствие катализа в сополимере получается однородная трехмерная сетка шивки,

Таблица 2. Тепловые и термические свойства композиций.

Композиция, №	Термические свойства						$T_c, ^\circ\text{C}$
	$T_{1\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{нач}}^*$	Коксовый остаток при 600°C, %	Коксовый остаток при 800°C, %	
1	247,8	352,4	405,4	409,0	42,71	39,21	114,5
2	255,0	363,0	385,5	366,3	39,48	35,51	121,7
3	304,2	357,3	375,6	350,8	41,73	38,77	121,2
4	248,4	340,3	367,8	343,0	35,85	32,44	136,8
5	250,6	347,3	388,5	386,4	40,22	37,94	108,1
6	206,6	311,0	370,0	365,8	41,56	37,55	111,5
7	241,0	331,4	372,3	371,3	44,17	41,04	113,3
8	237,1	323,0	360,9	346,1	39,48	36,18	119,8

* $T_{\text{нач}}$ – температура начала интенсивной деструкции.

а при использовании 1-MEI – смешанная сетка, состоящая как из фрагментов, образующихся по ионной полимеризации эпоксидов, так и линейных цепей ПБз, но при этом не исключая сшивку по фенольной гидроксильной группе ПБз и эпоксигруппе. Анализ на содержание гель-фракции показал, что бензоксазин-эпоксидные сополимеры, полученные без введения катализатора, обладают наибольшими значениями, в отличие от сополимеров, полученных с 1-MEI, однако разница между ними минимальна (таблица 1).

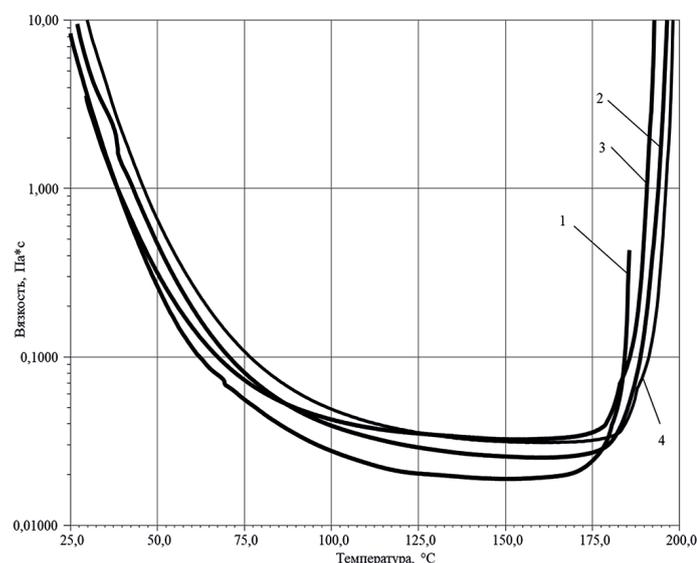


Рис. 2. Кривые динамической вязкости композиций 1–4.

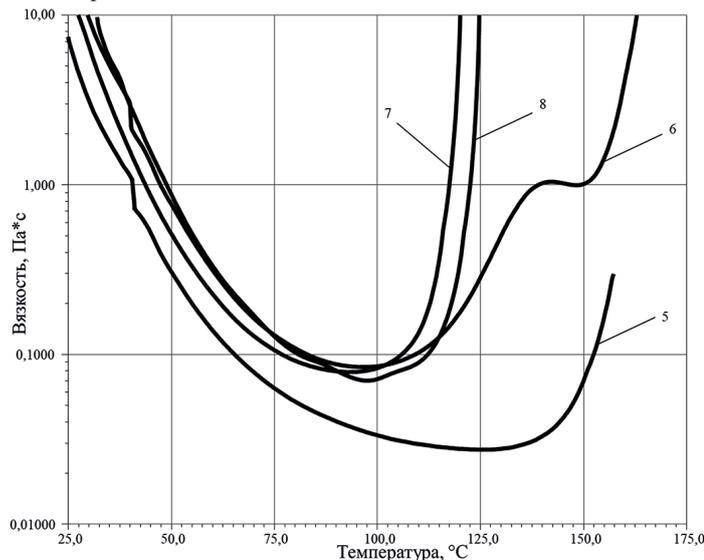


Рис. 3. Кривые динамической вязкости композиций 5–8.

Интересным фактом является увеличение выхода гель-фракции для катализированного мономера Р-а, это может быть связано с некоторым влиянием 1-MEI на надмолекулярную структуру ПБз.

Как было отмечено выше, ПБз на основе монофункциональных мономеров обладают растворимостью в высокополярных растворителях. Для оценки стойкости полученных полимеров и сополимеров к таким растворителям образцы помещали в ДМФА. Практически сразу образцы 1 и 5 начали растворяться с разрушением

на хлопьевидные частицы, через сутки полностью разрушились и частично растворились. Также через 24 часа начали разрушаться бензоксазин-эпоксидные сополимеры. Образец 2 в сравнении с образцом 6 разрушился сильнее, но меньше, чем 1 и 5. Образцы 3 и 7 показали совсем незначительные признаки деструкции, а 4 и 8 – без изменений. После недельной выдержки в ДМФА, визуально в порядке возрастания стойкости образцов 1 – 2 – 3 – 4, с катализатором – 5 – 7 – 6 – 8, образец 8 не разрушился и не набух, только через две недели начал разрушаться.

Образцы сополимеров, отвержденных с 2% 1-MEI, в сравнении с сополимерами, полученными без катализатора, не теряли прозрачность, что говорит об отсутствии фазового разделения между ПБз и полиэпоксидными фрагментами, однако разделение фаз в подобных системах при более высоких концентрациях имидзола, наблюдалось в работе [24]. Тем не менее, использование катализатора имидзольного типа влияет на термостойкость бензоксазин-эпоксидных сополимеров. Температуру стеклования измеряли методом ТМА, а для сравнения полученных в данной работе результатов с результатами других исследований, например, полученных методами ДСК или ДМА, можно воспользоваться корреляцией, приведенной в работе [25]. Температура стеклования (T_c) сополимеров 2–4 выше ПБз 1 на 6–22°C, тогда как у сополимеров, полученных с применением катализатора 6–8, выше ПБз 5 всего на 3–12°C, вдобавок, при использовании 1-MEI снижается T_c чистого полибензоксазина 5 (таблица 2). Наибольшее положительное влияние на T_c ожидаемо оказала тетрафункциональная смола ЭМДА.

Термостойкость полимерной матрицы является одной из ключевых характеристик при создании негорючих ПКМ, поскольку высокая температура деструкции способствует снижению скорости образования пиролизных газов, что напрямую влияет на способность материала к самозатуханию [26]. Из таблицы 2 видно, что сополимеризация ПБз с эпоксидными смолами приводит к снижению температуры начала интенсивной деструкции с повышением температуры 1%-ной потери массы для сополимеров 2–4. Коксовый остаток образцов 2–4 ожидаемо снижается ввиду наличия алифатических 2-гидроксипропильных «мостиков» в полимерной матрице. Введение катализатора в сополимеры 6–8 в целом снижает все температурные характеристики относительно образцов 2–4, кроме сополимера 7 со смолой УП-637, который показал самый высокий коксовый остаток среди исследованных в работе. При сравнении ПБз 1 и 5 видно, что введение 1-MEI также приводит к снижению основных термических характеристик.

Таблица 3. Реологические характеристики некатализированных бензоксазин-эпоксидных композиций.

Композиция, №	Динамическая вязкость, мПа·с					
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
1	317/490	146/195	77/94	44/55	27/33	14/19
2	371/1272	156/494	76/211	40/104	23/54	17/32
3	194/878	91/325	49/140	27/71	19/38	12/23
4	620/1691	246/605	120/248	60/118	34/66	21/39

* В числителе – вязкость после приготовления; в знаменателе – после 30 суток хранения при комнатной температуре.

Дополнительно оценивали жизнеспособность некатализованных композиций, исследуя динамическую вязкость сразу после приготовления и через 30 суток при комнатной температуре, поскольку одной из важных характеристик связующих для ПКМ является сохранение реологических свойств длительное время без использования специальных методов хранения и транспортировки [27, 28].

После хранения в течение месяца при комнатной температуре возросла вязкость всех композиций при 50°C в 3–4 раза, однако с ростом температуры разница сокращается, и исследованные бензоксазин-эпоксидные композиции по-прежнему сохраняют достаточно низкую вязкость (таблица 3), а следовательно, могут быть использованы в качестве связующих для ПКМ, получаемых по технологиям RTM и VARTM, где пропитка и полимеризация происходят в закрытом объеме, позволяя нивелировать высокую летучесть мономера Р-а [29].

Экспериментальная часть

В работе использовали: бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (Р-а), который получали по методике [20], без проведения стадии очистки от олигомеров с аминотиленовыми «мостиками» Манниха; эпоксидную смолу УП-637 (ТУ 6-05-241-79 изм. №3) производства компании «Химэкс Лимитед»; смолу ЭМДА (ТУ 2225-037-33452160-2015) производства компании «Дорос» и смолу DER-330 производства компании Olin Epoxy; 1-метилимидазол (1-MEI) 99% компании Acros Organics.

Процесс приготовления композиций заключался в смешивании мономера Р-а и эпоксидных смол при комнатной температуре до образования гомогенной системы. Катализатор 1-MEI вводили непосредственно перед использованием, также смешивая с композициями до однородного состояния. Образцы полимеров получали путем нагрева по ступенчатому режиму: 1 ч. при 150°C и по 2 ч. при 180 и 200°C [12].

Содержание гель-фракции оценивали путем экстракции низкомолекулярных веществ ацетоном на аппарате Сокслета в течение пяти часов.

Стойкость к высокополярным растворителям оценивали визуально путем погружения монолитного образца массой ~0,5 г в 4 мл ДМФА.

Анализ мономера Р-а методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H проводили на настольном ЯМР-спектрометре Spin-solve Carbon 80 (Magritek, Германия), в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в спектральном диапазоне от 650 см⁻¹ до 4000 см⁻¹.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили на приборе Netzsch TMA 402 F1, скорость нагрева 5°C/мин в режиме пенетрации, с силой 0,5 Н, в токе азота.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Netzsch STA 449 F3, скорость нагрева 20°C/мин, в токе азота.

Исследования реологических свойств проводили на ротационном вискозиметре Brookfield CAP 2000+ и реометре AR 2000 ex фирмы TA Instruments.

Заключение

В результате данного исследования установлено следующее: полимеризация и сополимеризация с эпоксидными смолами монофункционального мономера Р-а проходит со значительной потерей массы, которую можно уменьшить введением катализатора имидазольного типа, способного катализировать как полимеризацию эпоксидной смолы, так и бензоксазинового мономера; в результате сополимеризации повышается выход гель-фракции и теплостойкость, а наибольший рост температуры стеклования происходит при сополимеризации без введения катализатора; наибольшей теплостойкостью обладает сополимер с тетрафункциональной эпоксидной смолой; термостойкость сополимеров бензоксазин-эпоксидная смола ниже, чем у ПБз, кроме сополимера с УП-637, полученного с применением катализатора; реологические характеристики рассмотренных некатализованных композиций сохраняются на протяжении месяца хранения при комнатной температуре.

Литература

1. Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокомолекулярные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №2. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.
2. Комагоркина А.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Сиротин И.С. Синтез бензоксазинов на основе дифенолов и гидроксиарил-оксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 11 (192). С. 52–54.
3. Ishida H., Allen D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy // Polymer. 1996. Vol. 37, №20. P. 4487–4495.
4. Rimdusit S. et al. Highly processable ternary systems based on benzoxazine, epoxy, and phenolic resins for carbon fiber composite processing // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 111, №3. P. 1225–1234.
5. Jubsilp C. et al. Curing kinetics of Benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95. P. 918–924.
6. Peng C. et al. 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. Vol. 157. P. 131–142.
7. Espinosa M.A., Galià M., Cádiz V. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novolac systems // Polymer. 2004. Vol. 45, №18. P. 6103–6109.
8. Chou T.Y., Tsai H.-Y., Yip M.C. Preparation of CFRP with modified MWCNT to improve the mechanical properties and torsional fatigue of epoxy/polybenzoxazine copolymer // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 118. P. 30–40.
9. Rimdusit S. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // Smart Materials and Structures (Print). 2013. Vol. 22, №7.
10. Kuo S.-W., Liu W.-C. Synthesis and characterization of a cured epoxy resin with a benzoxazine monomer containing allyl groups // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117, №6. P. 3121–3127.
11. Rimdusit S., Kunopast P., Dueramae I. Thermomechanical properties of arylamine-based benzoxazine resins alloyed with epoxy resin // Polymer Engineering & Science. 2011. Vol. 51, №9. P. 1797–1807.
12. Kimura H. et al. Epoxy resin cured by bisphenol A based benzoxazine // Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol. 68, №12. P. 1903–1910.
13. Takeichi T. et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide // Polymer. 2008. Vol. 49, № 5. P. 1173–1179.
14. Rimdusit S. et al. Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study // Polymer Engineering & Science. 2005. Vol. 45, №3. P. 288–296.
15. Rimdusit S. et al. Effects of polyol molecular weight on properties of benzoxazine-urethane polymer alloys // Polymer Engineering & Science. 2008. Vol. 48, №11. P. 2238–2246.
16. Takeichi T., Guo Y. Preparation and Properties of Poly(urethane-benzoxazine)s Based on Monofunctional Benzoxazine Monomer // Polymer Journal. 2001. Vol. 33, №5. P. 437–443.
17. Kimura H., Ohtsuka K., Matsumoto A. Curing reaction of bisphenol A based benzoxazine with cyanate ester resin and the properties of the cured thermosetting resin, // Polymer Letters. 2011. Vol. 5, №12. P. 1113–1122.
18. Wang Y.-X., Ishida H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2002. Vol. 86, №12. P. 2953–2966.
19. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
20. 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. Vol. 200, №7. P. 1745–1752.
21. Soto M. et al. Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures // Polymers. 2016. Vol. 8, №8. P. 278.

22. Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier, 2011. 709 p.
 23. Wang H. et al. The effect of curing cycles on curing reactions and properties of a ternary system based on benzoxazine, epoxy resin, and imidazole // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 127, №3. P. 2169–2175.
 24. Zhao P. et al. Reaction induced phase separation in thermosetting/thermosetting blends: effects of imidazole content on the phase separation of benzoxazine/epoxy blends // RSC Adv. 2014. Vol. 4, №106. P. 61634–61642.
 25. Хасков М.А. Сравнительный анализ определения температур стеклования композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА // Вопросы материаловедения. 2014. Т. 79, №3. С. 138–144.
 26. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 408 с.
 27. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.
 28. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
 29. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т.2. №2. С. 37–42.
-