

Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов Polybenzoxazine binders for polymeric composite materials

И.С. СИРОТИН, В.В. ПЕТРАКОВА, В.В. КИРЕЕВ

I.S. SIROTIN, V.V. PETRAKOVA, V.V. KIREEV

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева; Россия, Москва

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Moscow, Russia

sirotin.i.s@muctr.ru

В результате проведенной работы были получены фосфазенсодержащие бензоксазиновые соединения на основе диаминов различного строения. Полученные соединения охарактеризованы методами ^1H ЯМР спектроскопии, изучены термические и реологические свойства для бензоксазинов на основе диаминов, а также представлены данные по горючести. Исследовано влияние структуры исходного диамина на свойства получаемого мономера и полимера. Изучена кинетика отверждения композиций бензоксазинов с разным содержанием фосфорсодержащих катализаторов-антипиренов на основе гексахлорциклотрифосфазена и м-толуидина. Синтезированные мономеры и полученные композиции бензоксазинов с катализаторами-антипиренами могут быть использованы в качестве термо- и огнестойких связующих для полимерных композиционных материалов, а также в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

Ключевые слова: бензоксазины, полибензоксазины, гетероциклы, термореактивные связующие, фосфазен, гексахлорциклотрифосфазен, кинетика отверждения, горючесть, антипирен, катализ

Phosphazene-containing benzoxazine compounds based on diamines of various structures were obtained as a result of the work performed. The resulting compounds were characterized by ^1H NMR spectroscopy, the thermal and rheological properties of benzoxazines based on diamines were studied, and data of flammability were presented. The effect of the structure of the initial diamine on the properties of the resulting monomer and polymer has been studied. The curing kinetics of compositions of benzoxazines with different contents of phosphorus-containing flame retardant catalysts based on hexachlorocyclotriphosphazene and m-toluidine was studied. The synthesized monomers and the resulting compositions of benzoxazines with flame retardant catalysts can be used as heat and fire resistant binders for polymer composite materials, as well as hardeners for epoxy resins.

Keywords: benzoxazines, polybenzoxazines, heterocycles, thermosetting binders, phosphazene, hexachlorocyclotriphosphazene, curing kinetics, flammability, flame retardant, catalysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-4-12

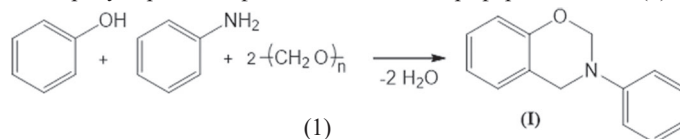
Введение

Полибензоксазины – относительно новый класс термореактивных полимеров, обладающий рядом преимуществ, включая высокие механические свойства и термостойкость, почти нулевую усадку при отверждении и низкое влагопоглощение. Совокупность этих свойств обуславливает растущий интерес к бензоксазинам как к универсальным связующим для композиционных материалов и покрытий, в том числе в электронной и аэрокосмической промышленности [1–6].

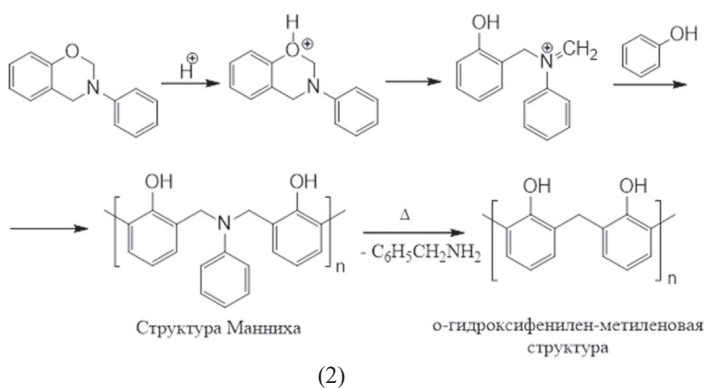
Различают несколько классов бензоксазиновых мономеров, которые отличаются как своим строением, так и физико-химическими свойствами. Бифункциональные мономеры на основе диаминов и монофункциональных фенолов являются более перспективными по сравнению с мономерами на основе дифенолов и моноаминов, поскольку характеризуются повышенными механическими свойствами, термо- и огнестойкостью [2–4, 7–10]. При температуре выше 180°C эти мономеры подвергаются термической полимеризации с раскрытием оксазинового кольца и образованием сшитых полимерных структур, которые можно использовать в качестве связующих для композиционных материалов, в качестве отдельного компонента термореактивных систем, в комбинации с эпоксидными смолами [11], бисмалеимидами, полиуретанами, циановыми эфирами, фталонитрилами и др. [12]. Бензоксазиновые мономеры и олигомеры могут быть переработаны методом литья под давлением (RTM) и вакуумной инфузии благодаря широкому технологическому окну [13–16]. На данный момент бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и анилина (BA-a), а также 4,4'-диаминодифенилметана и фенола (P-ddm) промышленно получают ведущие производители, такие как Huntsman Advanced Materials, Kaneka Aerospace, Gurit и т.д. Несмотря на относительно высокую огнестойкость полимеров на основе чистых бензоксази-

новых мономеров и их смесей с эпоксидными смолами, полимеры на их основе, как правило, не достигают максимального уровня негорючести по стандарту UL-94. Для достижения приемлемой огнестойкости требуется введение антипиренов, в первую очередь фосфорсодержащих, поскольку полибензоксазины с момента их открытия и коммерциализации позиционируются исключительно в качестве безгалогеновых, экологичных, бездымных материалов.

Простейшим представителем бензоксазиновых мономеров является продукт реакции фенола, анилина и параформальдегида (1):



Каталитическая ($T < 160^\circ\text{C}$) и термическая ($T > 180^\circ\text{C}$) полимеризация соединения (I) протекает через несколько стадий [1] (схема (2)):



И хотя бензоксазиновых циклов в образующемся по схеме (2) полимере нет, их называют по исходному мономеру полибензоксазинами (аналогично продукт полимеризации этилена называют полиэтиленом). Мономеры типа I используют в качестве модельных для установления закономерностей образования полимеров и зависимости их свойств от природы радикалов R и наличия в них заместителей, а также числа бензоксазиновых циклов в макромолекуле.

В настоящей работе представлены результаты синтеза бензоксазиновых мономеров различной структуры, их термические и реологические свойства, а также данные по огнестойкости. Для получения бензоксазиновых связующих с максимальными показателями огнестойкости, регламентированными стандартом UL-94, предложено два основных подхода: введение фосфазенов различного строения и использование бензоксазинов на основе диаминов. В первом случае фосфазен может быть пассивным или активным антипиреном, а, например, ариламинофосфазены, помимо понижения горючести, ускорят полимеризацию бензоксазинов. Рассмотрено влияние безгалогенного фосфорсодержащего антипирена на основе гексахлорциклотрифосфазена и м-толуидина на кинетику термического отверждения и горючесть бензоксазинового полимера, а также свойства фосфазен-содержащих бензоксазиновых мономеров с разным содержанием фосфазеновой части.

Бензоксазиновые мономеры на основе ди- и полифенолов и моноаминов

Бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина (ВА-а) является базовым мономером и одним из промышленно выпускаемых бензоксазинов. В работе [6] мономер ВА-а получали растворным методом в среде толуола по схеме (3). В качестве источника формальдегида был использован параформ, так как он удобен в использовании, имеет большой срок хранения, а также более низкую реакционную способность по отношению к первичному амину за счет гетерогенности реакции, что понижает вероятность образования олигомеров с «мостиками» Манниха. Аналогично, по схеме (3) в работе [17] был получен бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и м-толуидина.

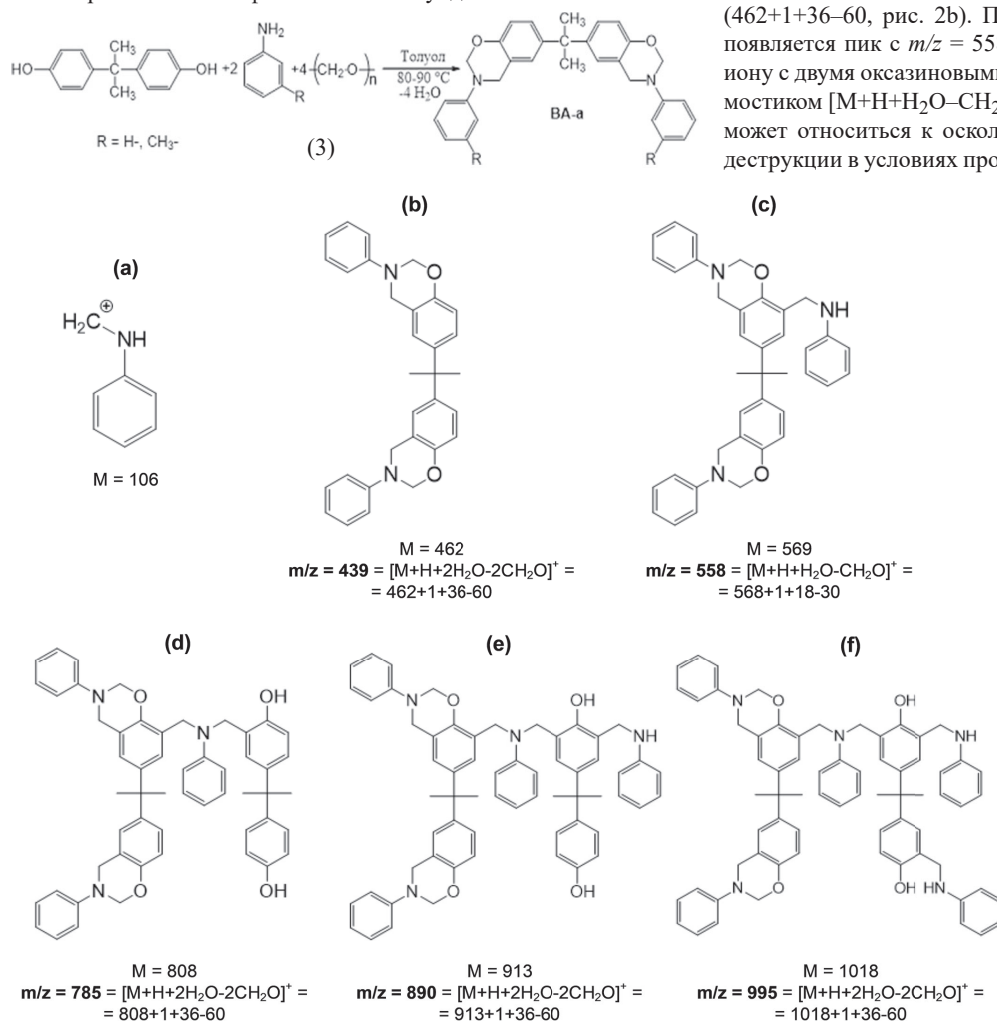


Рис. 2. Структуры ионов (и значения их m/z), образующихся при масс-спектрометрии бензоксазинов ВА-а, полученных по схеме (3).

При таком подходе удается получать бензоксазиновые олигомеры с минимальным количеством фрагментов с гидроксильными группами, которые могут образоваться по реакции Манниха, и избежать нежелательной стадии промывки продуктов реакции раствором щелочи для удаления таких олигомеров, поскольку при их наличии в процессе промывки щелочной водой образуется трудноотделимый устойчивый промежуточный слой.

Полученные таким образом соединения, как известно [18], содержат некоторые количества димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров. Для их обнаружения в работе [6] была использована хромато-масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем, ранее успешно примененная для анализа 1,3-бензоксазинов [9]. Масс-спектры фракций со временем выхода из хроматографической колонки через 13,4; 15,4; и 17,6 минут представлены на рис. 1. Значения m/z бензоксазинов находили по формулам $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ или $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$, где M – молекулярная масса фрагментов, приведенных на рис. 2.

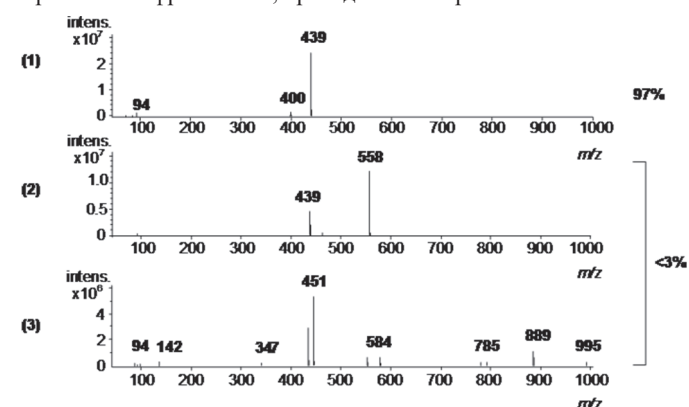


Рис. 1. ESI + масс-спектры фракций бензоксазина, синтезированного по схеме (1). Время выхода фракций 13,4 (1), 15,4 (2) и 17,6 мин (3).

Молекулярные ионы с $m/z = 439$ (время удерживания = 13,4 мин) отвечают дибензоксазину по формуле $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ (462+1+36–60, рис. 2b). При времени удерживания 15,4 минуты появляется пик с $m/z = 558$, который относится к молекулярному иону с двумя оксазиновыми кольцами и одним аминотетилеиновым мостиком $[M + nH + 2nH_2O - 2nCH_2O]^+$ (569+1+18–30, рис. 2c); этот же пик может относиться к осколку от димера бензоксазина вследствие деструкции в условиях проведения анализа. Относительная интен-

сивность основного компонента (фракции 1 со временем удерживания 13,4 мин) составляет 97%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта. Ниже приведены другие возможные структуры ионов (и значения их m/z), образующихся при ионизации электро-спреем бензоксазина ВА-а.

Молекулярные ионы с $m/z = 785, 890, 995$ при времени удерживания 17,6 мин отличаются на 104–106 а.е.м., что близко к массе фениламинотриэтилового фрагмента, вероятно, образующегося при фрагментации тримерного или более высокомолекулярных олигомерных бензоксазинов.

Таким образом, при использовании избытка параформальдегида в одностадийном синтезе удастся получать бензоксазиновые мономеры с минимальным количеством олигомеров с фенольными гидроксильными группами, которые могут образовываться по реакции Манниха.

Фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры на основе бисфенола А и анилина

Для получения фосфазенсодержащих бензоксазинов в качестве исходных реагентов использовали смеси олигомерных гидрокси-арилоксициклотрифосфазенов с бисфенолом А с различным содержанием фосфазенового компонента, полученные ранее [6] при соотношениях $P_3N_3Cl_6$: бисфенол А = 1:24 (BP-1), 1:16 (BP-2) и 1:12 (BP-3). Условия реакции подобны таковым при синтезе бензоксазина ВА-а на основе только бисфенола А по схеме (4), возможные побочные олигомерные продукты не показаны.

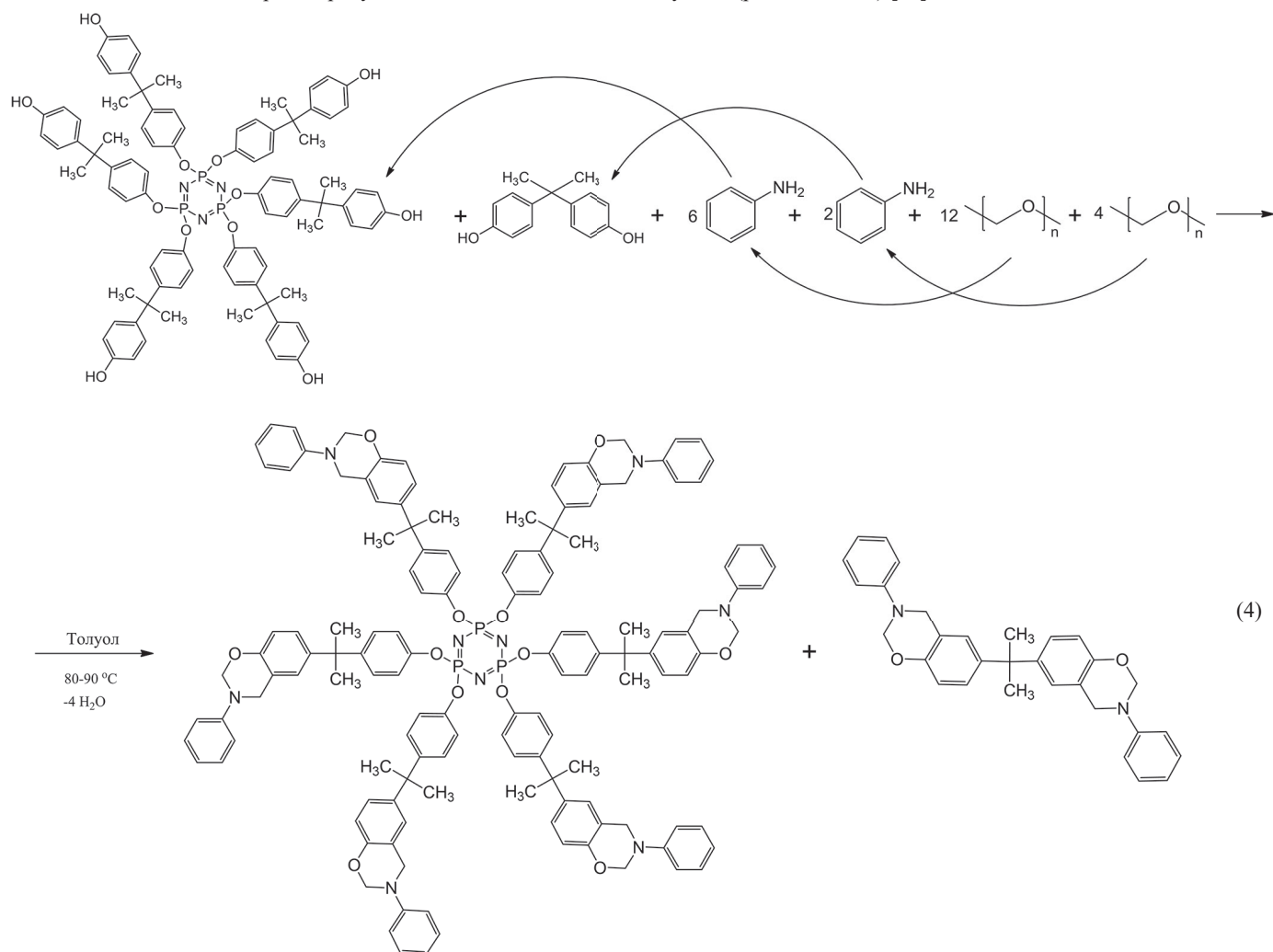


Таблица 1. Результаты 1H ЯМР спектроскопии бензоксазина ВА-а и фосфазенсодержащих бензоксазиновых олигомеров.

Образец	Содержание фосфазенового фрагмента, %	Относительная интенсивность сигнала 1H ЯМР			
		$-CH_2O-$ ($\delta_H = 5,37$ м.д.)	$-CH_2N-$ ($\delta_H = 4,62$ м.д.)	$-CH_2N-$ в олигомере ($\delta_H = 4,48$ м.д.)	$-CH_3$ ($\delta_H = 1,63$ м.д.)
ВА-а	0	1,00	1,00	0,02	1,49
BP-1	27	1,00	1,01	0,13	2,05
BP-2	40	1,01	0,99	0,17	2,39
BP-3	52	1,00	1,01	0,29	3,19

Результаты 1H ЯМР спектроскопии приведены в таблице 1.

Использование бензоксазиновых мономеров на основе диаминов и монофенолов

В работах [19, 20] были получены бензоксазиновые мономеры на основе диаминов различной структуры по схеме (5). Получение бифункциональных мономеров бензоксазина связано с трудностями: прямое взаимодействие диамина, фенола и формальдегида на первой стадии приводит к образованию гексагидротриазинных циклов, а в силу полифункциональности амина они могут приводить к образованию нерастворимых сверхразветвленных структур по схеме (6). Последние удаляются из зоны реакции, что снижает выход целевого соединения или делает невозможным одностадийный синтез бензоксазинов на основе диаминов. Однако было установлено, что одностадийный синтез можно проводить в смеси растворителей в соотношении толуол:спирт = 2:1 [21].

В работе [19] был получен бензоксазиновый мономер на основе куамина двумя методами: в среде толуола и в его смеси с изопропанолом в соотношении 2:1. На 1H ЯМР спектре продукта, синтезированного в толуоле (рис. 3), виден слабоинтенсивный сигнал с химическим сдвигом при $\delta_H = 5,1$ м.д., который указывает на небольшое количество триазинных структур.

В смеси толуол/изопропанол с объемным соотношением 2:1, благодаря сродству гидроксильных групп к изопропанолу и повышенной общей сольватации, триазинные структуры не образуются (рис. 3, табл. 2) [22]. Бензоксазин на основе 4,4'-диамино-

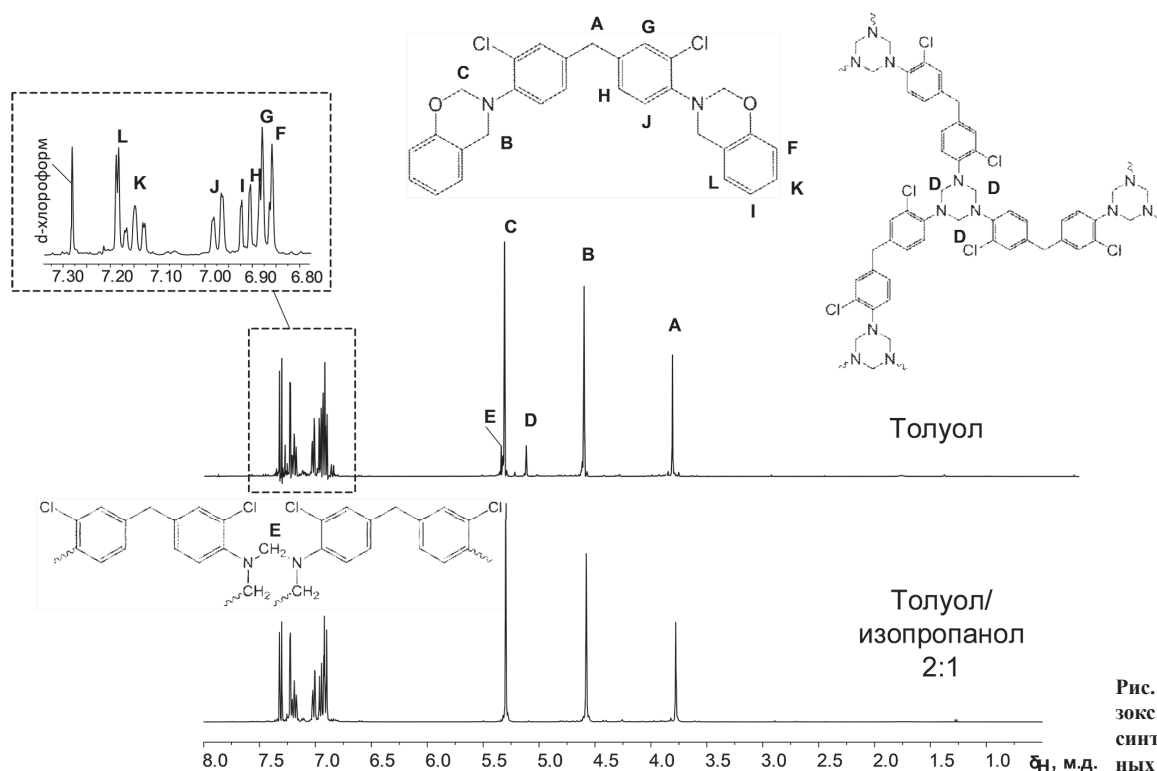


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр бензоксазина на основе кинамина, синтезированного в различных растворителях.

Таблица 2. Результаты ^1H ЯМР спектроскопии бензоксазиновых мономеров на основе диаминов.

Бензоксазин	Значения химических сдвигов δ_{H} м.д.					Ссылка
	Оксазиновое кольцо		Диаминовый фрагмент			
	$-\text{CH}_2-\text{N}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}_2-$	CH_3-	$-\text{CH}-$ группы ароматических колец	
P-ddm	4,70	5,44	3,96	—	6,96 – 7,49	[15]
P-q	4,58	5,30	3,78	—	6,81 – 7,35	—
P-4,4'oda	4,56	5,30	—	—	6,81 – 7,23	[23]
P-3,4'oda	4,58	5,32	—	—	6,42 – 7,24	—
P-mt	4,66	5,39	—	2,04	6,81 – 7,23	—
P-bapp	4,59	5,31	—	1,66	6,81 – 7,27	[24]
P-tpcr	4,61	5,33	—	—	6,57 – 7,26	—
P-ot	4,44	5,20	—	2,41	6,86 – 7,35	—

дифенилметана (P-ddm) получали аналогичным способом в смеси растворителей толуол/изопропанол.

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H можно сделать вывод, что при проведении реакции в смеси толуол/изопропанол образуется более чистый продукт.

Результаты спектроскопии ^1H ЯМР полученных мономеров приведены в таблице 2, где особый интерес представляют значения химических сдвигов метиленовых протонов оксазиновых колец, которые, по-видимому, не имеют больших различий, за исключением P-ot мономера, в котором сигналы протона оксазинового кольца сдвинуты в более сильное поле. Для известных бензоксазинов P-ddm, P-4,4'oda и P-bapp полученные данные ЯМР полностью согласуются с литературными данными.

Процесс отверждения различных бензоксазиновых мономеров на основе диаминов 4,4'-диаминодифенилметана и кинамина также исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (таблица 3) [19]. Полученные данные показывают, что полимеризация P-ddm протекает в более мягких условиях, чем P-q. Это может быть связано с тем, что ароматические кольца диамина в P-q дезактивированы атомами хлора – присоединение в орто-положение будет затруднено как стерически, так и энергетически (схема (5)).

По результатам ДСК анализа [20] при нагревании в динамическом режиме (таблица 3) наблюдается различие в температурах начала и максимального тепловыделения для мономеров P-4,4'oda и P-3,4'oda с понижением для 3,4' изомера при практически одинаковом тепловом эффекте реакции. Кардинальные различия T_g наблюдаются и в случае мономеров P-ot и P-mt, причем для орто-изомера также наблюдается снижение теплового эффекта реакции на 30%, а T_g различается более чем на 100°C.

Мономеры P-bapp и P-tper в сравнении с мономером P-ddm обладают сравнительно низким тепловым эффектом реакции, что связано с пониженным содержанием в них оксазиновых колец ввиду химического строения диаминов.

Низкая T_g полибензоксазина на основе о-толуидина в сравнении с мономером на основе м-толуидина может быть связана со стерическими затруднениями как при полимеризации, так и при образовании внутримолекулярной водородной связи. Еще одним объяснением низкой теплоустойчивости может быть возможность свободного вращения бензольных колец вокруг σ -связи в бифенильном фрагменте, которое тормозится в полимере на основе P-mt ввиду наличия в мета-положении метильных групп, затрудняющих это вращение [24].

В случае фосфазеносодержащих олигомеров температура начала отверждения, пиковая температура и тепловой эффект реакции понижаются с увеличением доли фосфазенового компонента (рис. 4, таблица 3) в сравнении с бензоксазиновым полимером, не содержащим фосфазена. Это связано, по всей видимости, с уменьшением массовой доли оксазиновых колец в продукте. Также наблюдается понижение температуры отверждения, что может быть обусловлено каталитическим эффектом фосфазеновых фрагментов, ускоряющих полимеризацию бензоксазина.

На основании данных ТГА при нагревании на воздухе (таблица 4) можно сделать вывод о положительном влиянии фосфазенового компонента как на начальные температуры деструкции, так и на величину коксового остатка. Температуры 5%-ной потери массы в сравнении с мономером ВА-а, выше на 12, 20 и 18°C для образцов ВР-1, ВР-2 и ВР-3, соответственно. Температуры 10%-ной потери массы с ростом содержания фосфазеновой фракции практически не отличаются, повысились лишь на 12–14°C [6].

Таблица 3. Результаты ДСК бензоксазиновых мономеров.

Бензоксазин	Характеристики экзотермы отверждения, °C			Теплота полимеризации, Дж/г	T_g , °C
	начало	пик	конец		
BA-a	233	242	252	346	168
BA-mt	222	232	242	346	207
BP-1	223	234	247	297	173
BP-2	209	227	250	283	168
BP-3	181	215	248	247	169
P-ddm	224	234	246	310	190
P-q	242	247	253	295	182
P-4,4'oda	244	249	255	371	170
P-3,4'oda	186	206	266	379	202
P-ot	216	235	251	264	124
P-mt	236	242	248	344	239
P-bapp	243	255	270	223	159
P-tper	249	256	262	302	158

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа полибензоксазинов в среде воздуха.

Полибензоксазин	Температура, °C		Коксовый остаток (%) при		UL-94
	5%-ной потери массы	10%-ной потери массы	800°C	900°C	
BA-a	318	351	0	—	V-1
BP-1	330	365	1	—	V-1
BP-2	338	366	2	—	V-0
BP-3	336	363	2	—	V-0
P-ddm	391	416	46	45	V-1
P-q	380	390	57	57	V-0
P-4,4'oda	338	379	44	42	—
P-3,4'oda	371	392	56	55	V-0
P-ot	337	365	39	39	—
P-mt	397	418	37	30	V-1
P-bapp	387	418	35	32	—
P-tper	380	408	46	45	V-1

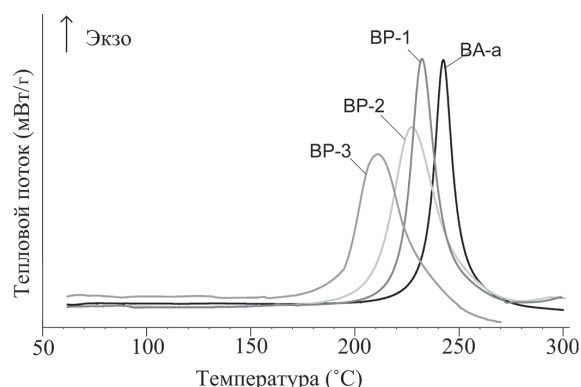


Рис. 4. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения бензоксазина BA-a и фосфазенсодержащих бензоксазинов. Нагревание со скоростью 10 град/мин.

Полибензоксазины на основе диаминов [19, 20] показали более высокие температуры начала деструкции, а также более высокие значения коксового остатка при 800°C. Из таблицы 4 хорошо заметно различие в величине последнего в зависимости от структуры диаминов в полибензоксазинах. Так, полимер на основе P-bapp показывает самый низкий выход угля из-за наличия в структуре метильных групп, однако обладает большим коксовым остатком в сравнении с поли-BA-a и более высокой температурой $T_{5\%}$. Самым высоким выходом кокса обладает полибензоксазин на основе мономера P-3,4'oda. Прямое сравнение термостойкости полибензоксазинов на основе P-4,4'oda и P-3,4'oda свидетельствует не только о наличии определенных групп в звене полимера, но и об их пространственном расположении. По всей видимости, полибензоксазин на основе P-3,4'oda характеризуется более плотной сшивкой.

Полибензоксазины на основе P-4,4'oda и P-ot обладают самыми низкими показателями $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$ в данном ряду бензоксазинов на основе диаминов, однако коксовый остаток полимеров находится на уровне с другими полибензоксазинами.

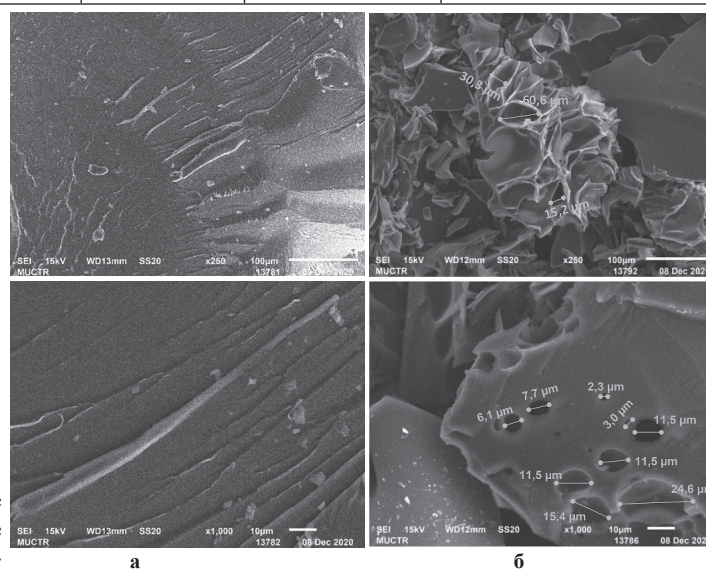


Рис. 5. СЭМ-анализ поверхностей полибензоксазина P-q (а) и коксового остатка (б).

Самые высокие значения термостойкости показали полимеры на основе P-ddm, P-q, P-mt и P-bapp, температура 5%-ной потери массы которых вплотную приближается к 400°C, что на 50–80°C выше, чем у полибензоксазинов на основе бифункциональных мономеров, синтезированных из дифенолов и аминов.

Определение сопротивления горению по стандарту UL-94 показало (таблица 4), что при содержании фосфазена более 30% в композициях (BP-2, BP-3) образцы имеют максимальную стойкость к горению (класс V-0), и наблюдается небольшое вспучивание, более заметное при увеличении содержания фосфазена.

Среди полибензоксазинов на основе диаминов повышенную стойкость к горению имеют полибензоксазины на основе P-q и P-3,4'oda. Полибензоксазины на основе P-mt и P-tper имеют категорию горения V-1.

Поверхность образца полибензоксазина Р-q и коксовый остаток исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 5а видно, что полимер имеет стеклообразную объемную поверхность без каких-либо специфических морфологических особенностей. Можно полагать, что данный полимер находится в стеклообразном состоянии и достаточно хрупок. СЭМ-изображение коксового остатка (рис. 5б) показало, что при горении полибензоксазина образуется плотный вспененный защитный слой с диаметром пор от 2,3 до 60,6 мкм, препятствующий дальнейшему горению полимера [19].

Полученные бензоксазиновые мономеры Р-ddm, Р-q, Р-tper и Р-mt имеют достаточно широкое технологическое окно – 115–225°C (рис. 6) при низкой вязкости (< 1 Па·с), что позволяет перерабатывать эти мономеры методами вакуумной инфузии и трансферным формованием.

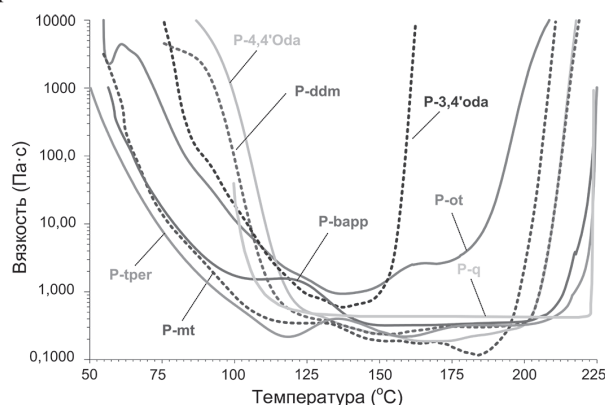
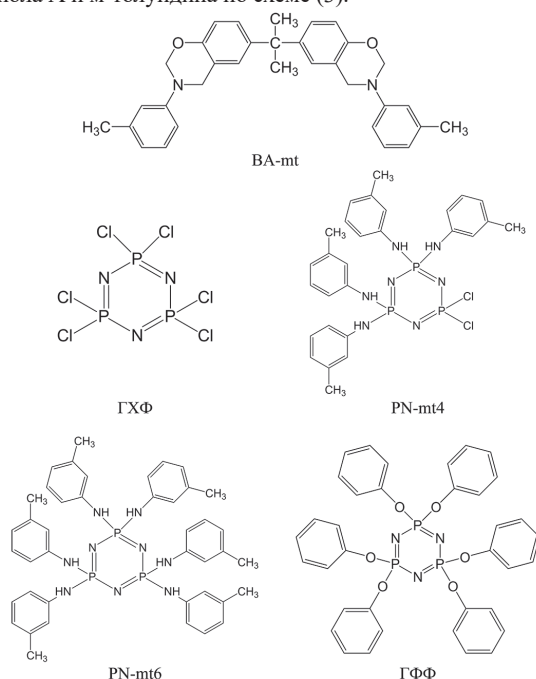


Рис. 6. Изменение вязкости бензоксазиновых мономеров на основе диаминов в динамическом режиме. Нагревание со скоростью 2 град/мин.

Аминофосфазеновые катализаторы-антипилены в составе бензоксазин-эпоксидных композиций

Как следует из вышеизложенного, несмотря на некоторый положительный эффект от введения фосфазенов в мономер ВА-а, по совокупности свойств полибензоксазины на основе диаминов выглядят предпочтительнее. В настоящем разделе описана другая стратегия применения фосфазенов в составе бензоксазиновых композиций, а именно в качестве катализатора полимеризации и антипилена одновременно. Для этого [17] были синтезированы и апробированы в качестве потенциальных катализаторов-антипиленов гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и продукты его взаимодействия с м-толуидином (PN-mt6, PN-mt4) и фенолом (ГФФ). Последний использовали для сравнения, поскольку он не должен влиять на полимеризацию бензоксазинов, но является антипиленом. В качестве мономера использовали бензоксазиновый мономер ВА-mt, синтезированный из бисфенола А и м-толуидина по схеме (3).



Каталитический эффект PN-mt6 выражен заметно: результаты ДСК показывают значительный сдвиг температуры начала отверждения в сторону более низких температур при добавлении модификатора (рис. 7 и табл. 5). При 10%-ном содержании добавки (образец 2) этот сдвиг оказался равным 16°C, для 30%-ного (образец 4) – 37°C. При этом наблюдается снижение теплового эффекта отверждения с 346,2 Дж/г для не модифицированного ВА-mt до 252,0 Дж/г для композиции 4 (30% PN-mt).

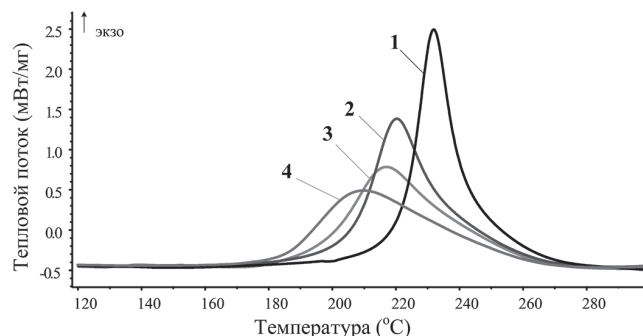


Рис. 7. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения композиций ВА-mt с добавками PN-mt6. Номер кривой соответствует номеру образца в таблице 5.

Возможно, это связано с нуклеофильной атакой неподеленной электронной пары атома азота в PN-mt6 на метиленовый мостик, соединяющий атомы кислорода и азота в бензоксазиновом кольце.

Причиной понижения T_g предположительно является значительный размер молекул модификатора PN-mt6, сравнимый с наночастицами диаметром 1–2 нм. Это приводит к увеличению свободного объема образующейся полибензоксазиновой сетки и уменьшению числа водородных связей между ее фрагментами.

С другой стороны, PN-mt, наряду с каталитическим влиянием на полимеризацию ВА-mt, играет роль сомономера, который может встраиваться в трехмерную структуру полибензоксазина благодаря наличию реакционноспособных групп. Этот эффект связан с повышенной реакционной способностью орто- и пара-положений в м-толуидине за счет присутствия метильной группы в мета-положении, обладающей электронодонорным действием.

Содержание более 10 м.ч. PN-mt6 в составе связующего позволяет достичь категории воспламеняемости V-0 по стандарту UL-94 (таблица 5). Достижение высшей категории огнестойкости обеспечивается как за счет увеличения содержания фенильных остатков в составе, так и за счет синергетического действия вводимых в смесь фосфора и азота.

Каталитическая активность фосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазиновой смолы снижалась в ряду: ГХФ > PN-mt4 > PN-mt6 > ГФФ, причем последний полностью неактивен. ГХФ, PN-mt4 и PN-mt6 снижали температуру начала полимеризации и энтальпию.

Воспламеняемость отвержденных композиций оценивали по стандарту UL-94 (таблица 6). Отвержденный ВА-mt в чистом виде достиг лишь категории воспламеняемости V-1; использование добавок в количестве 5% не снижает общее время горения образцов, за исключением ГХФ. Для всех используемых антипиленов общее время горения уменьшалось с увеличением количества добавки за счет роста содержания фосфазена. Также важно отметить, что ни послесвечения, ни горящих частиц и капель при испытаниях на горение не наблюдалось. Содержание ГФФ 10% и более позволяет получить категорию горючести V-0, при этом, как и предполагалось, он не влияет на процесс полимеризации. Концентрация ГХФ 10% и более также приводила к образованию композиции с категорией горючести V-0. Высокие огнезащитные свойства ГХФ связаны с введением фосфазенового кольца в полимерную матрицу и высоким содержанием фосфора за счет низкой молекулярной массы модификатора (по сравнению с другими добавками). Состав с 15% PN-mt6 достиг категории воспламеняемости V-0, но составы с PN-mt4 имеют категорию воспламеняемости V-1. Таким образом, все представленные добавки повышают огнестойкость бензоксазиновой смолы при увеличении содержания фосфазена.

Примечательна высокая температура стеклования композиции ГХФ-15 (222°C) – единственный превосходящий по теплостойко-

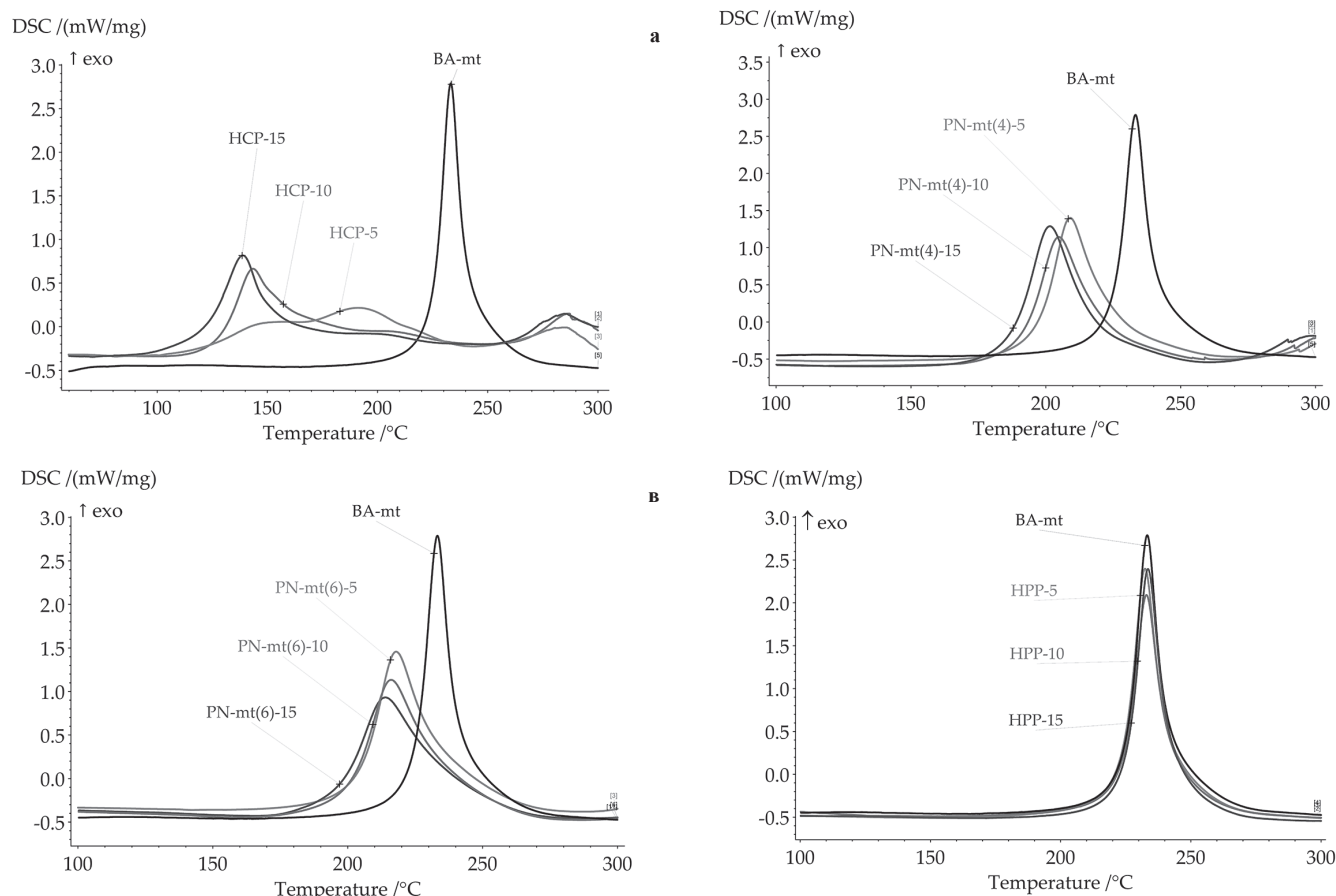
Таблица 5. Результаты ДСК анализа процесса полимеризации мономера ВА-mt с добавкой PN-mt6, температуры стеклования и показатели горючести полученных полимеров.

Образец	Добавка PN-mt6, % масс.	Характеристики экзотермы отверждения, °C			ΔH , Дж/г	T_g , °C	UL-94
		начало	пик	конец			
1	0	222	232	242	346	207	V-1
2	10	206	220	238	269	167	V-1
3	20	196	217	247	261	162	V-0
4	30	185	210	256	252	160	V-0

Таблица 6. Термические свойства и горючесть композиций.

Композиция*	ТГА			ДСК		UL-94
	$T_{\text{начало}}$, °C	$T_{5\%}$, °C	Коксовый остаток при 800°C, %	T_g , °C	$\Delta H_{\text{остаточный}}$, Дж/г	
ВА-mt	348,5	358,5	30	203	38,4	V-1
ГХФ-5	298,7	304,7	28	161*	0	V-1
ГХФ-10	299,6	306,1	30	193*	0	V-0
ГХФ-15	312,5	319,6	35	222*	0	V-0
PN-mt4-5	307,2	318,3	31	159	1,0	V-1
PN-mt4-10	313,1	320,0	33	159	0	V-1
PN-mt4-15	314,4	320,3	34	161	0	V-1
PN-mt6-5	329,1	329,2	27	181	9,3	V-1
PN-mt6-10	324,8	327,1	28	167	6,0	V-1
PN-mt6-15	322,9	327,0	29	160	5,0	V-0
ГФФ-5	345,9	350,1	33	196	21,7	V-1
ГФФ-10	342,6	341,9	31	187	14,4	V-0
ГФФ-15	336,5	336,5	29	176	9,1	V-0
HCP	118,5	–	5	–	–	
PN-mt(4)	257,6	–	35	–	–	
PN-mt(6)	254,1	–	31	–	–	
HPP	332,0	–	4	–	–	

* содержание соответствующей добавки в % показано через дефис после ее обозначения.

**Рис. 8. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения чистого ВА-mt и с добавками ГХФ (а), PN-mt4 (б), PN-mt6 (в) и ГФФ (г). На кривых содержание соответствующей добавки в % показано через дефис после ее обозначения.**

сти немодифицированный полибензоксазин. Данный факт обусловлен образованием дополнительных поперечных межмолекулярных ковалентных связей с участием фенольных групп и связей Р–Сl с выделением HCl и формированием жесткой полимерной сетки из-за полифункциональности модификатора.

Для хлорсодержащих катализаторов выделяющаяся при фенолизе HCl катализирует полимеризацию с раскрытием цикла бензоксазина по кислотному механизму. Для м-толуидинсодержащих катализаторов неподеленная электронная пара атомов азота, находящихся в заместителях, катализирует полимеризацию с раскры-

тием цикла по основному механизму. Наибольшая каталитическая активность ГХФ и PN-mt4 объясняется именно выделением HCl в процессе полимеризации, в этом случае схема полимеризации и размыкание бензоксазинового цикла изменяется с основного (схема (7)) на кислотный механизм (схема (8)).

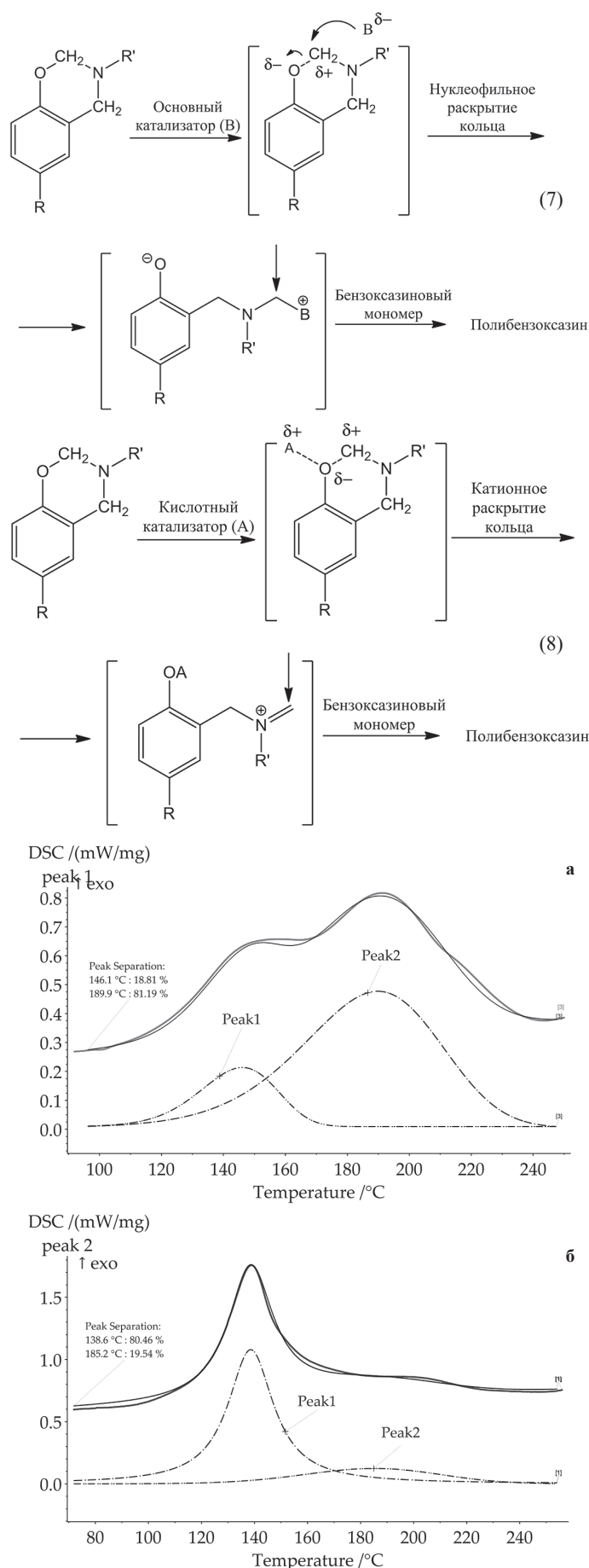


Рис. 9. Кривые ДСК, полученные в процессе отверждения композиций ВА-mt с содержанием 5 (а) и 15 (б) % ГХФ.

Примечательно, что количество катализатора ГХФ сильно влияет на характер отверждения (рис. 9); при 5%-ном его количестве полимеризация идет по смешанному механизму (схемы (7) и (8)), а при большем количестве (15%) катализатора процесс практически полностью вырождается в схему (8).

В сравнении с бензоксазин-фосфазенами рассмотренными выше, катализаторы-антипирены ГХФ, PN-mt4 и PN-mt6 выглядят привлекательно благодаря простоте синтеза. PN-mt4 и PN-mt6 к тому же характеризуются возможностью сополимеризации с эпоксидами, которые часто входят в состав бензоксазиновых связующих. Добавление модификаторов в целом вызвало заметное понижение температуры стеклования (кроме ГХФ в количестве 15%) и незначительное снижение термостабильности отвержденной смолы. Использование 10–15% фосфазеновых катализаторов понижает горючесть полибензоксазинов до категории воспламеняемости V-0.

Литература

- Lochab B. et al. Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers. 2021. P. 99. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.
- Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // Polymer. 1995. Vol. 36, №16. P. 3151–3158. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)97878-J](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)97878-J).
- Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Elsevier, 2017. 1128 p.
- Men W., Lu Z. Synthesis and characterization of 4,4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 106, №4. P. 2769–2774. <https://doi.org/10.1002/app.26820>.
- Kiskan B., Ghosh N.N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // Polymer International. 2011. Vol. 60, №2. P. 167–177. <https://doi.org/10.1002/pi.2961>.
- Sirotn I.S. et al. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines // Polymers. 2020. Vol. 12, №6. P. 1225. <https://doi.org/10.3390/polym12061225>.
- 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. Vol. 32, №6. P. 1121–1129. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320614>.
- Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of thermoset plastics, third edition. San Dieco, CA: William Andrew, 2014.
- Puchot L. et al. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets // Green Chem. 2016. Vol. 18, №11. P. 3346–3353. <https://doi.org/10.1039/C5GC03102H>.
- Liu Y. et al. The polymerization behavior and thermal properties of benzoxazine based on o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl methane // Reactive and Functional Polymers. 2014. Vol. 75. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.12.001>.
- Chang S.L., Lin C.H. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and their advantages over diamines as epoxy hardeners // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2010. Vol. 48, №11. P. 2430–2437. <https://doi.org/10.1002/pola.24013>.
- Burke W.J., Weatherbee C. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of Polyhydroxybenzenes with N-Methylolamines 1 // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72, №10. P. 4691–4694. <https://doi.org/10.1021/ja01166a094>.
- Ran Q. et al. Chemorheology and Curing Kinetics of a New RTM Benzoxazine Resin // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2009. Vol. 46, №7. P. 674–681. <https://doi.org/10.1080/10601320902939598>.
- Dai J. et al. Synthesis of Biobased Benzoxazines Suitable for Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding Process via Introduction of Soft Silicon Segment // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57, №8. P. 3091–3102. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04716>.
- Ma H.-X. et al. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134, №6. <https://doi.org/10.1002/app.44453>.

16. Rimdusit S., Jubsilp C., Tiptipakorn S. Alloys and Composites of Polybenzoxazines: Properties and Applications. Springer Science & Business Media, 2013. 164 p.
17. Bornosuz N.V. et al. Synthesis and Application of Arylamino-phosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines // *Polymers*. 2021. Vol. 13, №2. P. 263. <https://doi.org/10.3390/polym13020263>.
18. Ko Y.J. et al. Structural Study of Bisphenol-A Benzoxazine by Tandem Mass Analysis // *AMR*. 2012. Vol. 560–561. P. 62–65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.62>.
19. Petrakova V.V. et al. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization // *Polymers*. 2021. Vol. 13, №9. P. 1421. <https://doi.org/10.3390/polym13091421>.
20. Sarychev I.A. et al. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods // *J Appl Polym Sci*. 2021. Vol. 138, №10. P. 49974. <https://doi.org/10.1002/app.49974>.
21. Lin C.H. et al. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer*. 2008. Vol. 49, №5. P. 1220–1229. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.042>.
22. Lin C.H. et al. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polym. Chem*. 2012. Vol. 3, №4. P. 935. <https://doi.org/10.1039/C2PY00449F>.
23. Lin C.H. et al. Miscibility, Microstructure, and Thermal and Dielectric Properties of Reactive Blends of Dicyanate Ester and Diamine-Based Benzoxazine // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, №18. P. 7461–7466. <https://doi.org/10.1021/ma3009433>.
24. Leroux F. Atropisomerism, Biphenyls, and Fluorine: A Comparison of Rotational Barriers and Twist Angles // *ChemBioChem*. 2004. Vol. 5, №5. P. 644–649. <https://doi.org/10.1002/cbic.200300906>.