

УДК 678.072

В.В. Хмельницкий¹, А.А. Шимкин²**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БЕНЗОКСАЗИНЫ – НОВЫЙ ТИП
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57

Приведен обзор высокомолекулярных бензоксазинов – перспективных полимерных связующих. Проведено сравнение основных характеристик бензоксазиновых связующих с уже существующими типами смол. Рассмотрены основные достоинства и недостатки, а также методы синтеза бензоксазинов. Описаны особенности полимерных бензоксазинов, рассмотрена возможность их синтетического получения, проведено сравнение с низкомолекулярными бензоксазинами. Сделан вывод о перспективах распространения бензоксазинов в качестве связующих для полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: бензоксазины, полимерные бензоксазины, олигомерные бензоксазины, реактопласты, композиционные материалы, полимерные композиционные материалы.

V.V. Khmelnitskiy¹, A.A. Shimkin²**POLYMERIC BENZOXAZINES – A NEW TYPE
OF HIGH TEMPERATURE POLYMER RESINS (review)**

The review of polymeric benzoxazines – promising polymer resins is reported. Comparison of the main characteristics of benzoxazines with existing types of resins is given. The main advantages and disadvantages, as well as methods for the synthesis of benzoxazines are considered. The potential of synthetic methods of polymeric benzoxazines is described, comparison with low molecular weight benzoxazines is reported. The details of the prospects for the expansion of benzoxazines as resins for polymer composite materials are concluded.

Keywords: benzoxazines, polymeric benzoxazines, oligomer benzoxazines, thermosets, composite materials, polymer composite materials.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева [Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia]; e-mail: rector@muctr.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Композиционные материалы все более уверенно завоевывают место среди конструкционных материалов во многих отраслях. Из них полимерные композиционные материалы (ПКМ) можно без сомнения отнести к наиболее перспективным продуктам как современного, так и будущего промышленного производства. Развитие современных высоких технологий сопровождается повышением требований к новым материалам, а именно – увеличением механической прочности и эксплуатационных температур [1], а также разработкой материалов, сохраняющих свои свойства при воздействии различных деструктивных факторов [2].

Композиционный материал представляет собой сплошной гетерогенный материал, состоящий как минимум из двух компонентов [3]. Первый – это армирующий материал (наполнитель), второй – полимерная матрица. При изготовлении ПКМ конструкционного

назначения основной целью наполнения является получение усиленного полимерного материала. Как правило, это достигается введением волокнистых армирующих наполнителей.

Для получения сплошной пространственной структуры используют различные матрицы. Разработка полимерных матриц является важной задачей, многие характеристики изделия существенно зависят от свойств полимера. В настоящее время используются различные полимерные матрицы – как термореактивные (ненасыщенные полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные, полиуретановые, бисмалеинимидные, цианэфирные, бензоксазиновые смолы), так и термопластичные (полиолефины, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат, поликарбонаты, полиамиды и др.).

Требования к полимерным матрицам для конструкционных ПКМ можно разделить на три группы:

- прочность, жесткость, теплостойкость;
- пластичность, трещиностойкость, ударная вязкость;
- перерабатываемость и технологичность связующего.

Кроме того, зачастую требуется наличие у полимерной матрицы дополнительных функциональных характеристик, таких как пониженная горючесть и дымообразование, хорошие диэлектрические свойства или высокая электропроводность, стойкость к воздействию факторов окружающей среды и др. Основная цель при разработке нового материала – подобрать состав связующего, характеристики которого будут удовлетворять всем необходимым требованиям [4]. В связи с этим постоянно проводится поиск новых полимерных матриц, которые могут обладать требуемым набором характеристик [5, 6].

В 1990-х годах в качестве полимерных матриц было предложено использовать бензоксазины – новый класс термореактивных смол, обладающих уникальным набором свойств. За прошедшее время было синтезировано большое количество различных бензоксазиновых смол, многие из которых нашли применение в промышленности. В последнее время в основном проводятся исследования олигомерных и полимерных бензоксазинов, сочетающих свойства термо- и реактопластов, что позволяет значительно упростить технологию их переработки, а также получить материалы с уникальными характеристиками. Данный обзор посвящен обобщению информации по олигомерным и полимерным бензоксазинам, особенностям их синтеза, технологическим свойствам, а также характеристикам материалов на их основе.

Бензоксазиновые смолы в ряду полимерных связующих

Бензоксазины представляют собой особый тип аминифенолформальдегидных смол. Из всех возможных бензоксазиновых структур (рис. 1) для разработки полимерных материалов представляют интерес 3,4-дигидро-2Н-1,3-бензо[е]оксазины (рис. 1, а), так как только они способны полимеризоваться по механизму катионной полимеризации с раскрытием бензоксазинового кольца (рис. 2).

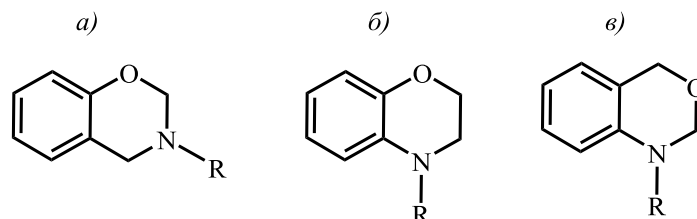


Рис. 1. Изомерные структуры бензоксазина

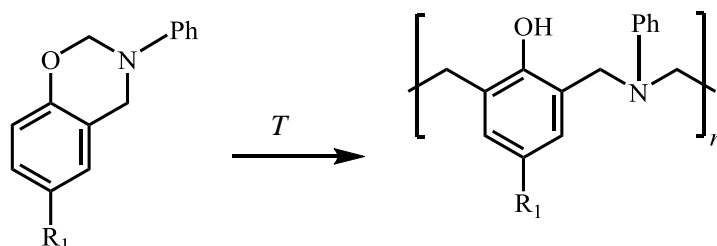


Рис. 2. Полимеризация бензоксазинов с раскрытием оксазинового цикла

На рис. 3 представлена достаточно полная классификация полимерных матриц, используемых в ПКМ. Данная диаграмма не учитывает исключения и отражает наиболее общие характеристики полимеров. На диаграмме изображены эксплуатационные характеристики основных классов полимерных связующих.

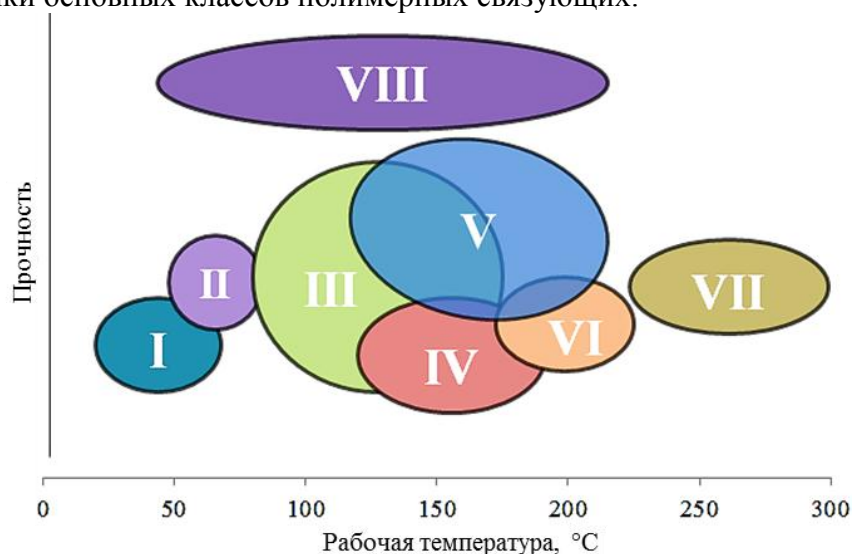


Рис. 3. Эксплуатационные характеристики различных полимерных связующих: I – полиэфирных; II – винилэфирных; III – эпоксидных; IV – фенолформальдегидных; V – бензоксазиновых; VI – бисмалеинимидных; VII – полиимидных; VIII – термопластичных

Традиционно в сфере высокоэффективных реактопластов лидирующие позиции занимают эпоксидные связующие. Характеристики пластиков на основе эпоксидных смол имеют хорошие показатели, которые достаточны для решения большинства задач. Однако зачастую теплостойкость эпоксидных связующих оказывается недостаточной, поэтому разработка полимеров с улучшенными характеристиками остается актуальным направлением.

Бензоксазиновые системы по прочности сравнимы с эпоксидами, при этом рабочая температура находится на уровне бисмалеинимидов, таким образом, бензоксазины могут обеспечить высокую конкурентоспособность уже существующим смолам.

К достоинствам бензоксазиновых связующих относятся [7]:

- отсутствие летучих соединений при отверждении;
- высокая механическая прочность;
- высокая температура стеклования отвержденной матрицы;
- почти нулевая объемная усадка/расширение при отверждении;
- низкое водопоглощение;
- стойкость к химически агрессивным средам и ультрафиолетовому излучению;
- высокий коксовый остаток при термодеструкции;
- высокие показатели пожарной безопасности (fire smoke toxicity – FST);

– возможность сополимеризации с другими мономерами – например, эпоксидными смолами.

На рис. 4 представлена диаграмма сравнения основных характеристик эпоксидных смол с бензоксазиновыми композициями. На шкале нанесены значения от 0 до 5 (чем выше значение, тем лучшие свойства проявляет материал). Исходя из этой диаграммы, бензоксазины значительно превосходят эпоксидные смолы по многим важным показателям, за исключением ширины технологического окна.

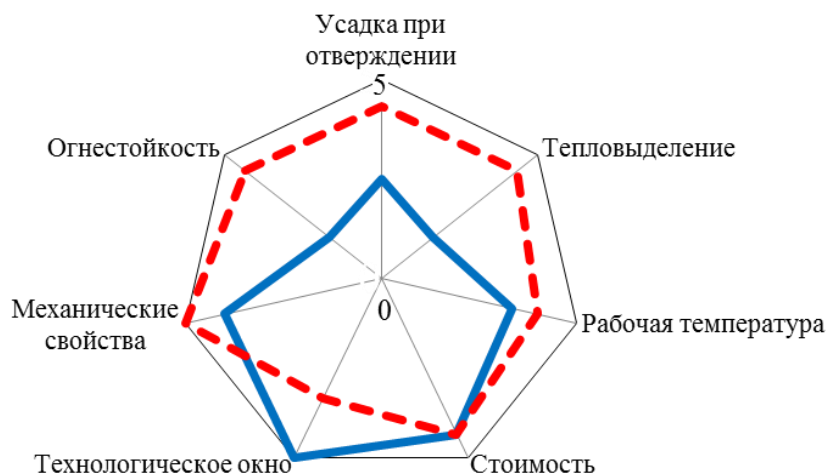


Рис. 4. Сравнение бензоксазиновых (---) и эпоксидных связующих (—)

Основными недостатками бензоксазинов, как и многих других высокотемпературных полимеров, являются низкая трещиностойкость и достаточно высокая температура отверждения (обычно $>200^{\circ}\text{C}$). Решению этих проблем посвящены многочисленные исследования, и найдены способы существенно улучшить характеристики бензоксазиновых связующих.

Таким образом, бензоксазины в настоящее время рассматриваются как новый перспективный класс термореактивных смол благодаря сочетанию уникальных свойств. Их развитие обусловлено необходимостью получения новых материалов, имеющих улучшенный комплекс характеристик [8].

Основные методы синтеза бензоксазинов

Известно два основных метода получения бензоксазинов. *Первый метод* (А, рис. 5, а) основан на реакции производных фенола (I) с первичными аминами (II), чаще всего анилином, и параформальдегидом (III). Реакцию проводят при нагревании в различных растворителях, наиболее распространены толуол, хлороформ и диоксан. Использование полярных растворителей (диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО), метанола) приводит к низкому выходу целевого продукта [9]. Существует безрастворный вариант проведения данной реакции, основными преимуществами которого являются сокращение времени протекания процесса и образование меньшего количества нежелательных побочных продуктов. Следует отметить, что формальдегид обычно не используется, вместо него применяют параформальдегид (параформ).

Реакция протекает с образованием активного интермедиата – триазина (IV), являющегося стабильным соединением, которое возможно выделить или синтезировать отдельно из соответствующего амина и параформальдегида. В ходе реакции триазин (IV) взаимодействует с фенолом (I) с образованием целевого бензоксазина (рис. 5, а). Триазин (IV) может быть использован в качестве исходного компонента вместо амина, при этом наблюдается образование меньшего количества побочных продуктов [10].

Способ проведения реакции (А) является наиболее распространенным за счет своей простоты и технологичности, а также доступности исходных компонентов, широкий выбор которых позволяет получать разнообразные производные бензоксазинов.

Второй метод синтеза бензоксазинов (Б, рис. 5, б) основан на реакции гидроксальдегидов (V) с аминами (II), восстановлении образующихся оснований Шиффа (VI) до вторичных аминов (VII) и циклизации последних с параформом (III).

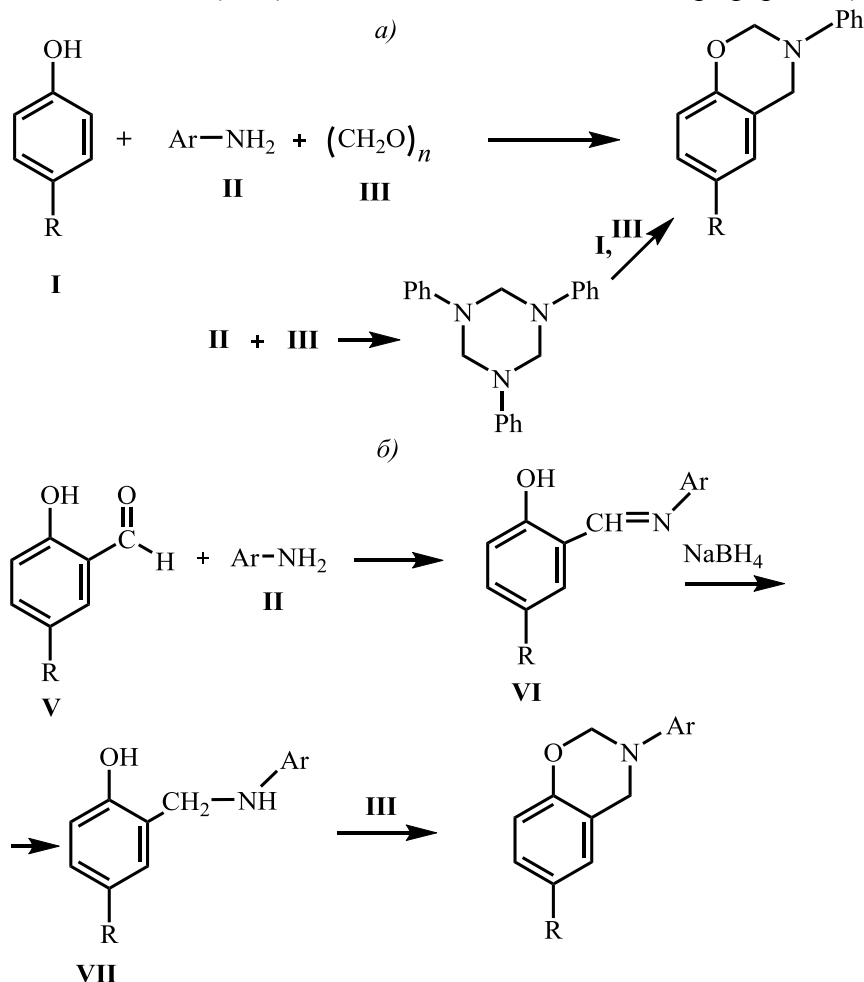


Рис. 5. Схема синтеза бензоксазинов по методам А (а) и Б (б)

Данный способ синтеза часто применяется для получения мономеров на основе фенола и диамина [11]. Первый метод (А) бывает недоступен для таких соединений, поскольку приводит к образованию нерастворимого сетчатого полимера на основе диамина и параформа – политриазина (рис. 6).

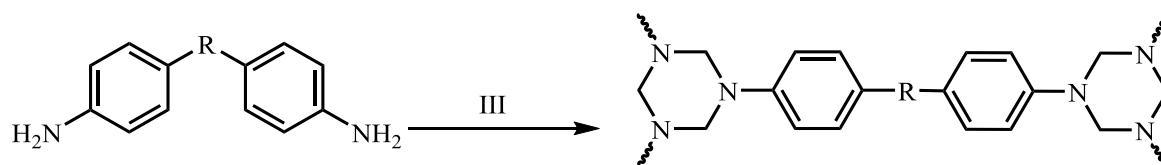


Рис. 6. Схема образования сетчатого триазина

При этом экспериментальным путем выявлено, что метод А все же пригоден для синтеза бензоксазинов из некоторых диаминов – в частности, с использованием алифатических диаминов. Однако лишь из некоторых ароматических диаминов удается

получать бензоксазины с использованием одностадийного метода А. Таким образом, прекурсоры для синтеза бензоксазинов можно выбирать из большого ассортимента исходных веществ, тем самым в широком диапазоне управляя свойствами конечного материала.

Классификация бензоксазинов

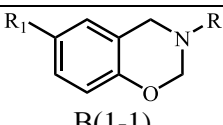
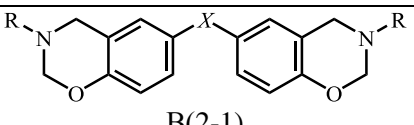
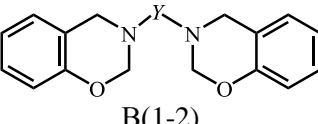
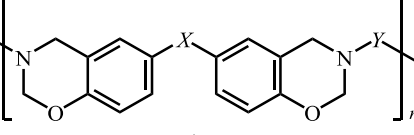
Бензоксазины являются продуктами взаимодействия фенола, первичного амина и параформальдегида или их производных. При использовании исходных мономеров различной функциональности возможно синтезировать разные бензоксазины. Поэтому целесообразно классифицировать бензоксазины по функциональности исходных фенолов и аминов. Так, различные бензоксазины можно обозначать $V(n-m)$, где n – функциональность фенола, а m – амина (см. таблицу).

Монофункциональные бензоксазины $V(1-1)$ могут быть получены при использовании в качестве исходных веществ производных фенола и первичного амина. При полимеризации с раскрытием цикла таких бензоксазинов образования пространственной сетки не происходит, поэтому монофункциональные бензоксазины не используют в качестве связующих, а применяют в качестве добавок.

В случае, когда один из компонентов является дифункциональным, получают дифункциональные бензоксазины. Возможны два варианта таких бензоксазинов – $V(1-2)$ и $V(2-1)$, среди этих бензоксазинов наиболее распространены последние, что связано с большей простотой их получения (чаще всего по методу А). При полимеризации таких соединений происходит образование пространственной сетки, и именно они чаще всего являются основой бензоксазиновых связующих.

При использовании двух дифункциональных компонентов либо многофункционального фенола или амина могут быть синтезированы полимерные бензоксазины $V(2-2)$, $V(3-1)$, $V(1-3)$, $V(n-1)$, $V(1-m)$. Наиболее широкое распространение получили соединения $V(2-2)$, остальные варианты встречаются достаточно редко [12].

Классификация бензоксазинов в зависимости от функциональности
(n – функциональность фенола, m – функциональность амина)

$n \backslash m$	1	2	>2
1	 <p>$V(1-1)$</p>	 <p>$V(2-1)$</p>	Полибензоксазин $V(n-1)$
2	 <p>$V(1-2)$</p>	 <p>$V(2-2)$</p>	$V(n-2)$
>2	Полибензоксазин $V(1-m)$	$V(2-m)$	$V(n-m)$

Данная классификация не охватывает все возможные структуры – например, вне ее рамок остаются чрезвычайно перспективные функционализированные бензоксазины. Однако по приведенным данным видно, насколько велики возможности синтеза бензоксазинов. Тем не менее, несмотря на многообразие вариантов синтеза, необходимо учитывать возможность переработки полученных связующих. В настоящее время внимание исследователей смещается от мономерных бензоксазинов в сторону полимерных, таких как $V(2-2)$, одним из преимуществ которых является возможность переработки с использованием отработанных технологий формования термопластов.

Полимерные бензоксазины

Полимерные бензоксазины представляют собой класс полимеров, в структуре которых присутствуют оксазиновые кольца. Такие соединения содержат не менее двух оксазиновых групп и способны отверждаться (полимеризоваться) под действием температуры с образованием сшитой пространственной матрицы. Как правило, высокомолекулярные бензоксазины отличаются от низкомолекулярных лучшими тепловыми и механическими характеристиками за счет образования более совершенной полимерной сетки с большей степенью сшивки [13]. Важным дополнением является возможность перерабатывать их как термопласты. Переход к высокомолекулярным бензоксазинам позволил найти им новое применение: так, на основе полибензоксазинов получены наноразмерные волокна [14], а также «умные» материалы с памятью формы [15].

В зависимости от положения оксазиновых колец различают три основных вида полимерных бензоксазинов:

- полимеры с бензоксазиновыми фрагментами в основной цепи (main-chain polybenzoxazines – MCPB);
- полимеры с бензоксазиновыми циклами в боковой цепи (side-chain polybenzoxazines – SCPB);
- полимеры с концевыми бензоксазиновыми группами (end group polybenzoxazines – EGPB).

На рис. 7 представлена схема, отражающая возможности синтетического получения полимерных бензоксазинов. Всего можно выделить девять общих способов получения – по три для каждого вида полибензоксазинов, включающих как общие методы синтеза бензоксазинов, так и процессы с использованием производных бензоксазинов, содержащих реакционноспособные функциональные группы.

Полимеры с бензоксазиновым циклом в основной цепи (MCPB)

Среди полимерных бензоксазинов наиболее распространенными являются полимеры с бензоксазиновыми циклами в основной цепи (main chain polybenzoxazine – MCPB). Первым разработанным методом является поликонденсация типа Манниха (I, рис. 7) с использованием диамина (VIII), дифенола (IX) и параформа (III) в соотношении 1:1:4 [16]. Синтез проводят при нагревании в толуоле или других неполярных растворителях [17]. Другие параметры реакции (температура, продолжительность) существенно зависят от исходных реагентов [18].

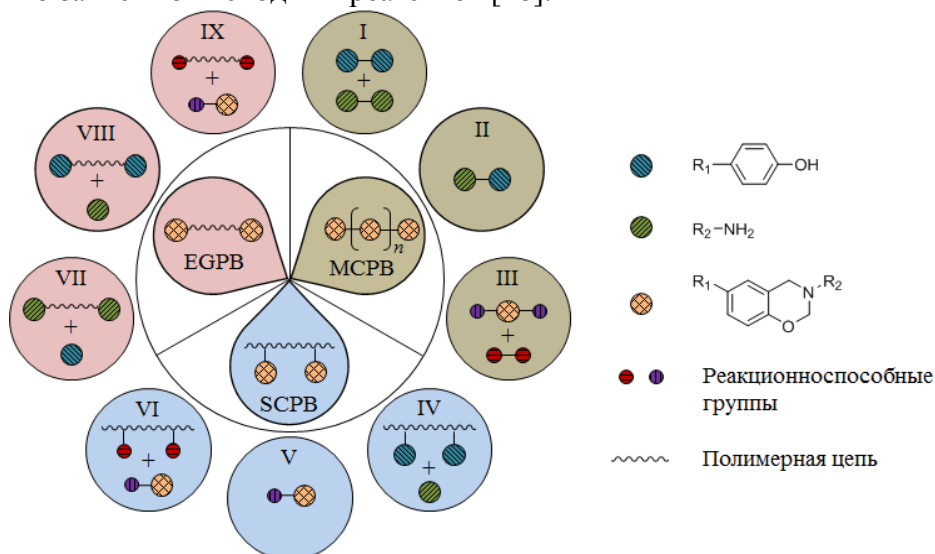


Рис. 7. Основные возможности синтетического получения полибензоксазинов

Прямой конденсацией Манниха (рис. 8) возможно получать только олигомеры с относительно небольшой молекулярной массой (от 1000 до 10000 а. е. м.) [19]. При этом на величину конечной молекулярной массы оказывают влияние условия синтеза. Так, при использовании смеси растворителей толуол/этанол возможно синтезировать относительно высокомолекулярные продукты с молекулярной массой до 24000 а. е. м. [20]. Получить еще более высокомолекулярные производные (с молекулярной массой до 40000 а. е. м.) удастся только с использованием двухстадийного метода (Б, рис. 5, б) [21].

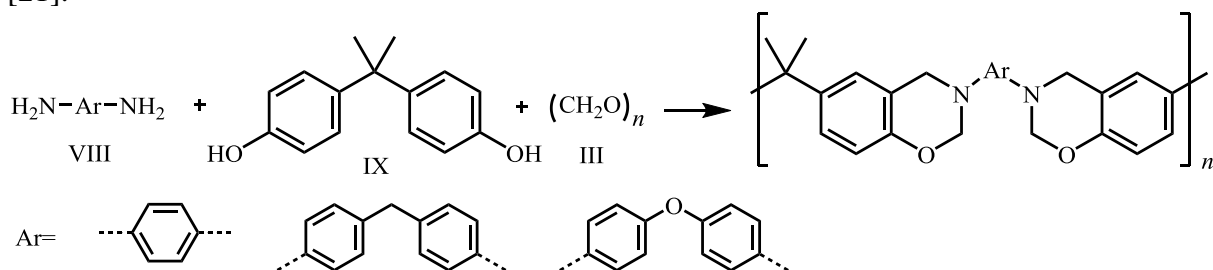


Рис. 8. Схема одностадийного синтеза полибензоксазина

В случае использования ароматических диаминов и дифенолов получают полимеры с превосходными термомеханическими свойствами и высокой термостабильностью – например, в случае использования дифенилолфлуорена и оксиданилина удалось получить образцы с температурой стеклования до 315°C (данные динамического механического анализа – ДМА), а температура 5%-ной потери массы достигала 396°C [21]. Однако использование ароматических производных приводит к высокой жесткости цепи получаемых полибензоксазинов, высокой вязкости их расплавов, что осложняет переработку. Поэтому предложено регулировать гибкость цепи путем подбора различных диаминов. В структуру полимера вводили длинные алифатические фрагменты (от 4 до 12 метиленовых групп), однако такой подход привел к ухудшению термомеханических характеристик [22]. Гибкоцепные полибензоксазины с циклом в основной цепи возможно получать из полиэфираминов – Джеффаминов® [23].

Для увеличения гибкости цепи без значительных потерь в термостойкости, получены полимерные бензоксазины на основе диаминов с силоксановыми или фторзамещенными мостиками. Оказалось, что такие полимеры легко растворимы в большинстве растворителей, а после отверждения характеризуются высокой температурой стеклования – до 220°C (по данным дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК), что сопоставимо с ароматическими аналогами [24].

Другой вариант синтеза МСРВ подразумевает использование исходных соединений, содержащих одновременно фенольную и аминогруппу (II, рис. 7). Получаемый форполимер имеет свободные фенольные концевые группы, что позволяет использовать его для дальнейшей модификации и получения сополимеров с бензоксазиновыми фрагментами [25].

Следующее направление в получении МСРВ (III, рис. 7) подразумевает синтез бензоксазинов с реакционноспособными функциональными группами. Это большой блок реакций с бензоксазинами, содержащими не меньше двух функциональных групп в одной молекуле. Синтез полимера осуществляется с использованием реакций полиэтерификации [26], клик-реакции [27], реакции Дильса–Альдера [28, 29], поликонденсации с уретанами [30], реакции гидросилилирования [31].

Так, бензоксазинсодержащие полиэфиры получают реакцией этерификации бензоксазинов, содержащих свободные гидроксильные группы, с дикарбоновыми кислотами

[32]. Интерес к таким бензоксазинам связан с несколькими факторами, основные из которых – это легкость и гибкость синтеза. Методика позволяет получать полибензоксазины со сложноэфирными группами, молекулярная масса которых достигает 30000 а. е. м. [33]. После отверждения возможно получение сшитых полиэфиров. Отвержденные полимеры имеют повышенную температуру стеклования (до 170°C) и высокую ударную вязкость, обусловленную гибкостью полиэфирной цепи [34, 35]. Из полученных образцов изготовлены прозрачные гибкие пленки [36].

Клик-реакции – это превосходный селективный метод синтеза, заключающийся в ацетилен-азидном [3+2] взаимодействии с образованием триазольных циклов. Преимуществами метода являются высокая скорость реакции, высокий выход целевого продукта и нечувствительность к влаге и кислороду воздуха [37]. Этот метод использован для синтеза широкого спектра линейных и разветвленных полимеров [38]. Первые полимерные бензоксазины с помощью клик-реакций получены из дифункциональных бензоксазинов с ацетиленовыми группами, которые в присутствии галогенидов меди реагировали с *p*-фенилендиазидом [39]. Такие полибензоксазины имеют более низкую температуру полимеризации с раскрытием цикла. В отвержденных образцах сохранялся триазольный цикл, что подтверждено с помощью ИК-спектроскопии [40, 41].

Реакция Дильса–Альдера является реакцией [4+2]-циклоприсоединения, в которой ненасыщенная группа (диенофил) реагирует с 1,3-диеном с образованием шестичленного кольца. Данная реакция успешно и широко применяется в химии полимеров для получения различных видов макромолекул. С помощью этой реакции возможно получать полимеры, содержащие бензоксазиновые группы в основной цепи. После отверждения сшитая полимерная матрица демонстрирует повышенные термомеханические характеристики: температура стеклования 242°C, динамический модуль упругости 5,2 ГПа [42].

Полимеры с боковыми бензоксазиновыми группами (SCPВ)

Синтез полимеров с бензоксазиновыми фрагментами в боковой цепи позволяет улучшить термические и механические свойства полибензоксазинов. Принципиально такие соединения можно получать тремя способами (IV, V, VI, рис. 7). Наибольшее распространение получил метод VI, когда к полимеру посредством полимераналогичных превращений прививают монофункциональный бензоксазин. Одним из способов присоединения бензоксазиновых фрагментов к полимерной цепи являются клик-реакции. Так, поливинилхлорид может быть функционализован азидными группами, к которым при помощи клик-реакций присоединяются ацетиленсодержащие бензоксазины [43]. Методом клик-реакций синтезированы, а затем исследованы бензоксазиновые производные таких полимеров, как полистирол [44], поли(ϵ -капролактон) [45], полиметилметакрилат [46] и целлюлоза [47].

Синтез бензоксазинов с циклами в основной цепи возможно осуществить путем взаимодействия бензоксазиновых мономеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы (V, рис. 7). Исследованы реакции полимеризации бензоксазинов с различными функциональными группами, такими как винильная [48, 49], нитрильная [50, 51] и др. [52]. При этом важно, чтобы полимеризация мономеров по функциональным группам протекала в более мягких условиях, чем раскрытие бензоксазинового цикла [53]. Основное преимущество таких соединений в том, что после первой стадии (полимеризация функциональной группы) получается полимер с боковыми реакционноспособными бензоксазиновыми группами. Такой полимер является растворимым и проявляет свойства термопластов, а образование сшитой пространственной матрицы происходит только в процессе полимеризации боковых бензоксазиновых групп

с раскрытием цикла (рис. 9). Отвержденные матрицы с винильными группами демонстрировали значительное улучшение термических характеристик: температура 5%-ной потери массы увеличивалась более чем на 20% и достигала 328°C [54]. Следует отметить, что получение функционализированных компонентов для синтеза мономеров достаточно трудоемко.

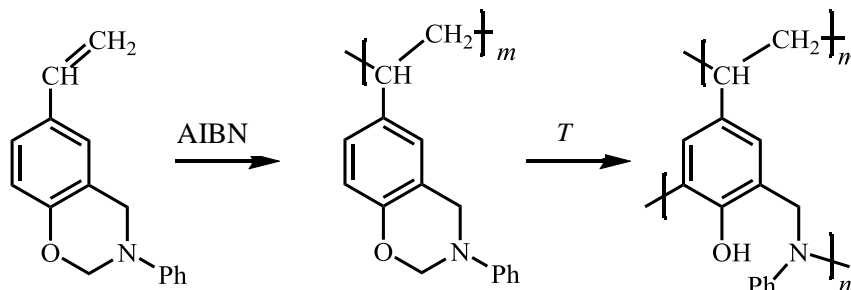


Рис. 9. Синтез и полимеризация полибензоксазина с бензоксазиновыми группами в боковой цепи

В таких бензоксазинах температура стеклования увеличивалась на 40–100°C за счет введения винильных групп и достигала 290°C (по данным ДСК). Температура 5%-ной потери массы, определяемая термогравиметрическим анализом (ТГА), также значительно увеличивалась [55].

Существуют варианты получения полимеров с оксазиновым циклом в боковой цепи за счет функциональных групп исходного полимера (VI, рис. 7). В таком случае оксазиновые кольца образуются сразу в виде боковых функциональных групп. Такой подход широко реализован в новолачных смолах, в молекулах которых есть свободные фенольные группы. Полученные полимеры после отверждения демонстрируют повышенную термостабильность: температура 5%-ной потери массы достигала 432°C (по данным ТГА) [56].

Полимеры с концевыми бензоксазиновыми группами (EGPB)

Одним из типов функционализированных полимеров являются продукты с реакционноспособными концевыми группами [57]. В случае бензоксазинов – это полимеры с реакционноспособными бензоксазиновыми группами. Введение бензоксазиновых групп по концам полимерной цепи позволяет превращать термопласты в реактопласты, сохраняя при этом положительные свойства обоих классов полимеров. По сравнению с другими типами полимерных бензоксазинов, EGPB характеризуются пониженной степенью сшивки, которую, однако, можно регулировать, меняя молекулярную массу основной цепи исходных олигомеров [58]. Благодаря этому возможно получать полимеры с различной жесткостью цепи и термомеханическими характеристиками [59].

Синтетические возможности получения EGPB представлены на рис. 7 (VII, VIII, IX). Из трех вариантов чаще всего используют вариант IX, данный способ хорошо подходит для модификации полимеров. Такой подход позволяет получить полимеры с бензоксазиновыми концевыми группами, используя подходящие полимераналогичные превращения. В большинстве случаев синтез EGPB является присоединением к полимеру функционализированных бензоксазинов. Синтезированы производные полисульфонов с концевыми бензоксазиновыми группами, такие полимеры демонстрируют высокую теплостойкость, сохраняя хорошие показатели эластичности за счет низкой плотности сшивки [60, 61].

Олигомерные бензоксазины

В отдельный класс, отличающийся от мономерных и полимерных бензоксазинов, можно выделить олигобензоксазины. С точки зрения структуры такие бензоксазины похожи на МСРВ, но отличие состоит в молекулярной массе – у олигомерных она ниже. Так, при всех достоинствах полимерных бензоксазинов их расплавы могут иметь высокую вязкость, что приводит к трудностям при переработке. Для решения технологических проблем был предложен метод регулировки молекулярной массы на стадии синтеза (рис. 10). Во время конденсации используют смесь аминов и фенолов различной функциональности – монофункциональные и дифункциональные [62].

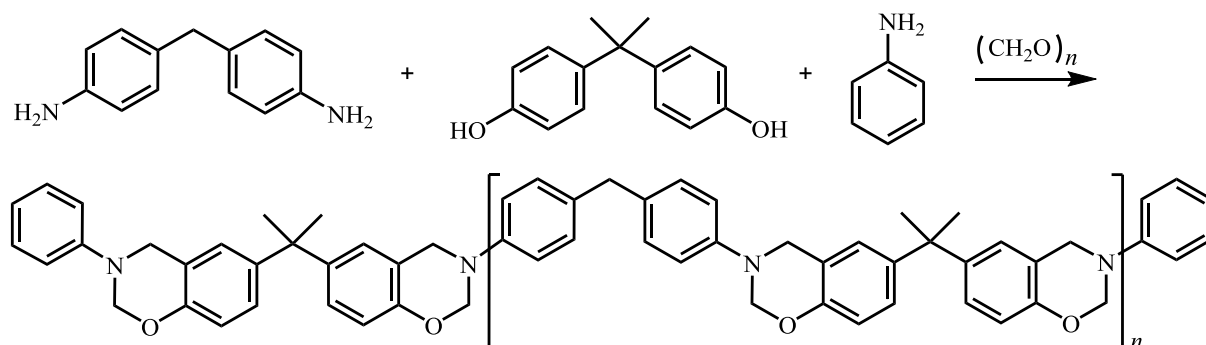


Рис. 10. Принципиальная схема получения олигомерных бензоксазинов

В данном случае монофункциональные соединения служат для регулирования (обрыва) цепи. Этот подход позволяет на стадии синтеза задавать некоторые свойства – например, молекулярную массу и вязкость. Впервые такой подход к синтезу был применен для получения бензоксазиновых связующих, пригодных для переработки методами инъекции связующего (resin transfer molding – RTM). Олигомерные бензоксазины за счет уменьшения длины цепи имеют пониженную вязкость расплава, что является обязательным для переработки таким способом [63].

В настоящее время синтезирован ряд олигомерных бензоксазинов. В одной из работ в качестве исходных веществ использовали смесь изомеров бисфенола F, ароматический амин, анилин и параформ. В данной работе использован монофункциональный амин для регулирования молекулярной массы. Кроме того, для получения олигомерных бензоксазинов возможно использовать смесь фенолов различной функциональности [64].

Для бензоксазинов, используемых в качестве связующих для ПКМ, переход к олигомерам является наиболее перспективным направлением. Отвержденные олигомерные матрицы демонстрируют улучшенные по сравнению с низкомолекулярными термомеханические характеристики. При этом их перерабатываемость лучше, чем у полимерных аналогов. Они сочетают все свойства полимерных бензоксазинов, обладая улучшенной перерабатываемостью.

Заключения

Благодаря уникальному сочетанию характеристик и широким возможностям синтеза бензоксазины рассматриваются как чрезвычайно перспективный класс полимерных смол. Переход к полимерным и олигомерным бензоксазинам открывает еще более широкие возможности модификации, позволяя приносить в систему свойства термопластов, повышая прочностные и термические характеристики материала.

В ближайшие годы можно ожидать бурного развития этой области и внедрения разрабатываемых материалов в различные отрасли, в том числе как замену полимерным связующим других классов – в частности, эпоксидным и фенолформальдегидным.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
3. *Composite Materials Handbook (CMH-17) Volume 3, Polymer Matrix Composites: Materials Usage, Design, and Analysis*. SAE International, 2002. Vol. 3. 694 p.
4. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
5. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
6. 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. С. 37–42.
7. Ishida H., Froimowicz P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Netherlands: Elsevier, 2017. 1126 p.
8. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400°C // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 58–61.
9. Lin C.H., Chang S.L., Shen T.Y., Shih Y.S. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3. P. 935. DOI: 10.1039/C2PY00449F.
10. 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. P. 1745–1752. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<1745::AID-MACP1745>3.0.CO;2-D.
11. Lin C.H., Chang S.L., Hsieh C.W. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 1220–1229. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.12.042.
12. Demir K.D., Kiskan B., Aydogan B., Yagci Y. Thermally curable main-chain benzoxazine prepolymers via polycondensation route // *Reactive & Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 346–359.
13. Chao L., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 4616–4622. DOI: 10.1021/ma2007893.
14. Yelda E., Tamer U. Main-chain polybenzoxazine nanofibers via electrospinning // *Polymer*. 2014. Vol. 55. P. 556–564. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.12.018.
15. Rimdusit S., Hemvichian K., Kasemsiri P., Dueramae I. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // *Smart Materials Structures*. 2013. Vol. 22. P. 12. DOI: 10.1088/0964-1726/22/7/075033.
16. Ishida H., Agag T. *Handbook of Benzoxazine Resins*. Amsterdam: Elsevier, 2011. 688 p. DOI: doi.org/10.1016/B978-0-444-53790-4.00063-1.
17. Aydogan B., Sureka D., Kiskan B., Yagci Y. Polysiloxane-containing benzoxazine moieties in the main chain // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 48. P. 5156–5162.
18. Demir K.D., Kiskan B., Yagci Y. Thermally Curable Acetylene-Containing Main-Chain Benzoxazine Polymers via Sonogashira Coupling Reaction // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 1801–1807.
19. Ghosh N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32. P. 1344–1391.

20. Lin C.H., Chang S.L., Shen T.Y. et al. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3. P. 935–945.
21. Wang M., Jeng R., Lin C. The robustness of a thermoset of a main-chain type polybenzoxazine precursor prepared through a strategy of A–A and B–B polycondensation // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 18678–18684. DOI: 10.1039/C5RA25619D.
22. Allen D.J., Ishida H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine based benzoxazines // *Polymer*. 2009. Vol. 50. P. 613–626.
23. Sawaryn C., Landfester K., Taden A. Benzoxazine miniemulsions stabilized with multifunctional main-chain benzoxazine protective colloids // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 5650–5658. DOI: /doi/10.1021/ma200973g.
24. Velez-Herrera P., Doyama K., Abe H., Ishida H. Synthesis and characterization of highly fluorinated polymer with the benzoxazine moiety in the main chain // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 9704–9714.
25. Deliballi Z., Kiskan B., Yagci Y. Main-chain benzoxazine precursor block copolymers // *Polymer Chemistry*. 2018. Vol. 9. P. 178–183.
26. Ishida H., Lee Y. Infrared and thermal analyses of polybenzoxazine and polycarbonate blends // *Application Polymer Science*. 2001. Vol. 81. P. 1021–1034. DOI: 10.1002/app.1524.
27. Chernykh A., Agag T., Ishida H. Synthesis of linear polymers containing benzoxazine moieties in the main chain with high molecular design versatility via click reaction // *Polymer*. 2009. Vol. 50. P. 382–390. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.11.017.
28. Chen N.H., Li H.Y., Lai J.-Y., Liu Y.-L. Synthesis and characterization of benzoxazine-containing, crosslinkable, and sulfonated polymer through Diels–Alder reaction for direct methanol fuel cells // *Polymer*. 2013. Vol. 54. P. 2096–2104.
29. Gacal B., Akat H., Balta D.K. et al. Synthesis and Characterization of Polymeric Thioxanthone Photoinitiators via Double Click Reactions // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 2401–2405.
30. Baqar M., Agag T., Ishida H. Poly(benzoxazine-co-urethane)s: A new concept for phenolic/urethane copolymers via one-pot method // *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 307–317. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.052.
31. Aydogan B., Sureka D., Kiskan B., Yagci Y. Polysiloxane-containing benzoxazine moieties in the main chain // *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 48. P. 5156–5162. DOI: 10.1002/pola.24313.
32. Kiskan B., Aydogan B., Yagci Y. Recent advancement on polybenzoxazine – A newly developed high performance thermoset // *Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 47. P. 804–811. DOI: 10.1002/pola.23597.
33. Takeichi T., Kano T., Agag T. Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 12172–12180. DOI: /10.1016/j.polymer.2005.10.088.
34. Barrett D.G., Yousaf M.N. Biocompatible multiblock aliphatic polyesters containing ether-linkages: influence of molecular architecture on solidstate properties and hydrolysis rate // *Soft Materials*. 2010. Vol. 6. P. 5026–5036. DOI: 10.1039/C4RA04248D.
35. Chernykh A., Liu J.P., Ishida H. Synthesis and properties of a new cross linkable polymer containing benzoxazine moiety in the main chain // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 7664–7669. DOI: /10.1016/j.polymer.2006.08.041.
36. Kiskan B., Yagci Y., Ishida H. Synthesis, characterization and properties of new thermally curable polyetheresters containing benzoxazine moieties in the main chain // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46. P. 414–420.
37. Binder W.H., Zirbs R. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: «Click» Chemistry in Macromolecular Synthesis*. New York: John Wiley&Sons, 2002. p. 45.
38. Zhang M., Feng C., Lin K., Lunn D. Modular Synthesis of Polyferrocenylsilane Block Copolymers by Cu-Catalyzed Alkyne/Azide «Click» Reactions // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46. P. 1296–1304. DOI: 10.1021/ma302054q.

39. Nagai A., Kamei Y., Wang S. et al. Synthesis and crosslinking behavior of a novel linear polymer bearing 1,2,3-triazole the main chain by and benzoxazine groups in a step-growth click-coupling reaction // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46. P. 2316–2325.
40. Chernykh A., Agag T., Ishida H. Synthesis of linear polymers containing benzoxazine moieties in the main chain with high molecular design versatility via click reaction // *Polymer*. 2009. Vol. 50. P. 382–390.
41. Ye Y.S., Huang Y.J., Chang F.C., Xue Z.G. Synthesis and characterization of thermally cured polytriazole polymers incorporating main or side chain benzoxazine crosslinking moieties // *Polymer Chemistry*. 2014. Vol. 5. P. 2863–2871. DOI: 10.1039/C3PY01432K.
42. Chou C.I., Liu Y.L. High performance thermosets from a curable Diels–Alder polymer possessing benzoxazine groups in the main chain // *Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46. P. 6509–6517. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.22960>.
43. Kiskan B., Yagci Y., Ishida H. Synthesis, characterization, and properties of new thermally curable polyetheresters containing benzoxazine moieties in the main chain // *Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2007. Vol. 46. P. 414–420. DOI: /10.1002/pola.22392.
44. Kiskan B., Colak D., Cianga I., Yagci Y. Synthesis and Characterization of Thermally Curable Benzoxazine-Functionalized Polystyrene Macromonomers // *Macromolecules Rapid Communication*. 2005. Vol. 26. P. 819–824. DOI: /10.1002/marc.200500079.
45. Kiskan B., Yagci Y. Synthesis and characterization of naphthoxazine functional poly(ϵ -caprolactone) // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 11690–11697. DOI: /10.1016/j.polymer.2005.09.061.
46. Tasdelen M.A., Kiskan B., Yagci Y. Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Benzoxazines as Hydrogen Donors // *Macromolecules Rapid Communication*. 2006. Vol. 27. P. 1539–1544. DOI: 10.1002/marc.200600424.
47. Agag T., Vietmeier K., Chernykh A., Ishida H. Side-chain type benzoxazine-functional cellulose via click chemistry // *Journal Application Polymer Science*. 2012. Vol. 125. P. 1346–1351.
48. Takeichi T., Thongpradith S., Kawauchi T. Copolymers of Vinyl-Containing Benzoxazine with Vinyl Monomers as Precursors for High Performance Thermosets // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 6488–6503. DOI: 10.3390/molecules20046488.
49. He-Ming M., Yun L., Ying-Xuan L., Jin-Jun Q. Vinyl benzoxazine: a novel heterobifunctional monomer that can undergo both free radical polymerization and cationic ring-opening polymerization // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 102441–102447. DOI: 10.1039/C5RA18058A.
50. Brunovska Z., Lyon R., Ishida H. Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines // *Thermochim Acta*. 2000. Vol. 357–358. P. 195–203. DOI: /10.1016/S0040-6031(00)00388-9.
51. Zou X., Yang X., Xu M. et al. Curing behaviors and properties of allyland benzoxazine-functional phthalonitrile with improved processability // *Journal Polymer Research*. 2016. Vol. 23. No. 2. P. 1–9. DOI: 10.1007/s10965-015-0891-3.
52. Koz B., Kiskan B., Yagci Y. A novel benzoxazine monomer with methacrylate functionality and its thermally curable (co)polymers // *Polymer Bulletin*. 2011. Vol. 66. P. 165–174.
53. Liu Y.X., Ma H.M., Liu Y. et al. A well-defined poly (vinyl benzoxazine) obtained by selective free radical polymerization of vinyl group in bifunctional benzoxazine monomer // *Polymer*. 2016. Vol. 82. P. 32–39.
54. Kiskan B., Demiray G.N., Yagci Y. Thermally Curable Polyvinylchloride via Click Chemistry // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46. P. 3512–3518. DOI: 10.1002/pola.22685.
55. Thongpradith T., Hirai S., Takiguchi S., Kawauchi T., Takeichi T. Syntheses of novel benzoxazines having vinyl groups and thermal properties of the thermosets // *High Performance Polymers*. 2012. Vol. 24. No. 8. P. 765–774. DOI: 10.1177/0954008312451479.
56. Shilin L., Jianying Y. Synthesis and Characterization of New Benzoxazine-Based Phenolic Resins from Renewable Resources and the Properties of Their Polymers Shengfang // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 122. P. 2843–2848.

57. Tsukahara Y., Adachi K. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Telechelic Polymer: Preparation and Application. Springer. Berlin/Heidelberg, 2015. P. 2491–2498.
58. Nakamura M., Ishida H. Synthesis and properties of new crosslinkable telechelics with benzoxazine moiety at the chain end // *Polymer*. 2009. Vol. 50. P. 2688–2695.
59. Li Y., Zhang C.Y., Zheng S.X. Microphase separation in polybenzoxazine thermosets containing benzoxazine-terminated poly(ethylene oxide) telechelics // *European Polymer Journal*. 2011. Vol. 47. P. 1550–1562.
60. Ates S., Dizman C., Aydogan B. et al. Synthesis, characterization and thermally activated curing of polysulfones with benzoxazine end groups // *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 1504–1509.
61. Orhana T., Atesb S., Hacaloglua J., Yagci Y. Thermal degradation characteristics of polysulfones with benzoxazine end groups // *Journal Analytical Applied Pyrolysis*. 2012. Vol. 94. P. 146–152.
62. Liu J., Agag T., Ishida H. Main-chain benzoxazine oligomers: a new approach for resin transfer moldable neat benzoxazines for high performance applications // *Polymer*. 2010. Vol. 51. P. 5688–5694. DOI: /10.1016/j.polymer.2010.08.059.
63. Zhang K., Qiu J., Li S. et al. Remarkable improvement of thermal stability of main-chain benzoxazine oligomer by incorporating o-norborneneas terminal functionality // *Journal Application Polymer Science*. 2017. Vol. 134. P. 45408–45415. DOI: /10.1002/app.45408.
64. Qingyu X., Ming Z., Jiangbing C. et al. Synthesis, polymerization kinetics, and high-frequency dielectric properties of novel main-chain benzoxazine copolymers // *Reactive and functional polymers*. 2018. Vol. 122. P. 158–166.