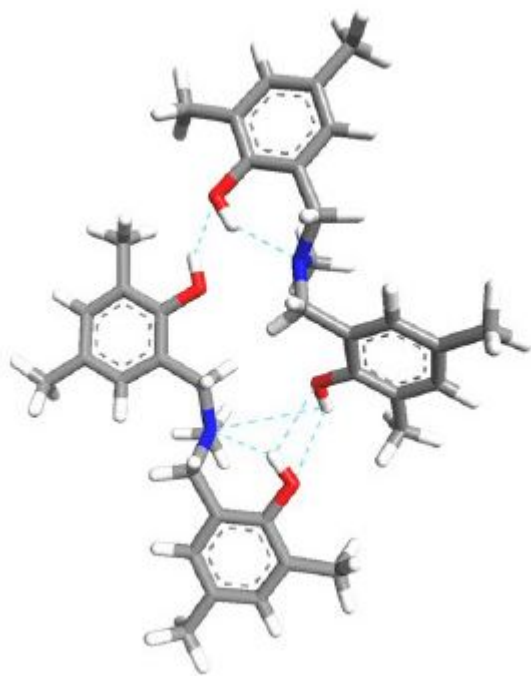


Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов
Кафедра химической технологии пластических масс

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ



Выполнил: магистрант 2 курса группы МП-21
Хавпачев М.А.

Москва 2016

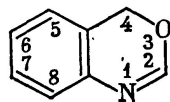
История открытия бензоксазинов

- 1,3-бензоксазины были впервые синтезированы Холли и Коуп в 1940 году.
- В 1950–1960-х гг., Берк и др. внесли значительный вклад в установление структуры и молекулярной массы бензоксазинов.
- Шрайбер в начале 70-х годов прошлого века привел методику синтеза бензоксазиновых олигомеров.
- Хиггинботтом был первым, кто синтезировал полибензоксазины на основе многофункциональных бензоксазинов.
- В 1988 году Терпин и Трэйн в своих патентах описали возможность использования многофункциональных фенолов и аминов в качестве исходных веществ для синтеза бензоксазиновых смол с небольшими значениями молекулярных масс.
- Первые исследования в области свойств полибензоксазинов были проведены лишь в 1994 году (Нин, Ишида).

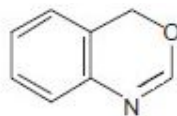
Номенклатура бензоксазинов

Бензоксазины представляют собой шестичленные гетероциклические соединения (с двумя гетероатомами), в котором бензольное кольцо конденсировано с оксазиновым кольцом.

Начало отсчета определяется не атомом кислорода, а гетероатомом, находящимся в нижнем положении оксазинового кольца. Так 3,1,4-бензоксазин (*The Ring Index*) изображается следующим образом:

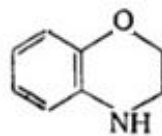


Позже положение метиленовой группы стали обозначать дополнительным *H*. Так, 3,1,4-бензоксазин именуется теперь как 4*H*-бензо [d] 1,3-оксазин.

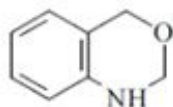


(4*H*-бензо [d] 1,3-оксазин)

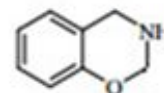
Химические формулы некоторых бензоксазинов с их соответствующими названиями (IUPAC)



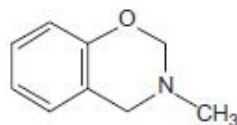
3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин:



1,4-дигидро-2Н-бензо [d] 3,1-оксазин

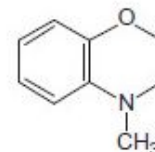


3,4-дигидро-2Н-бензо [e] 1,3-оксазин



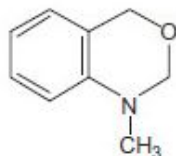
а) 1,3 - бензоксазин

(3-метил-2Н, 4Н-бензо [e] 1,3-оксазин)



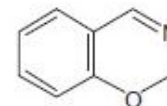
в) 1,4 – бензоксазин

(4-метил-2Н, 3Н-бензо [e] 1,4-оксазин)



б) 3,1 - бензоксазин

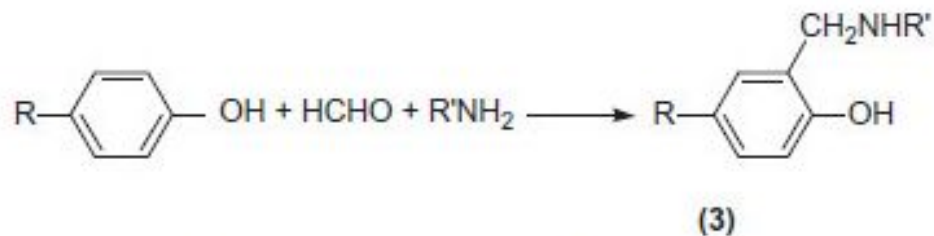
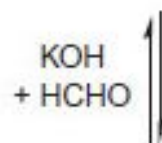
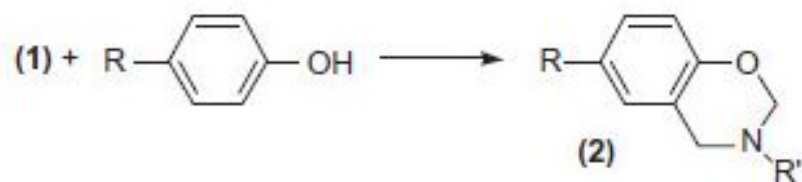
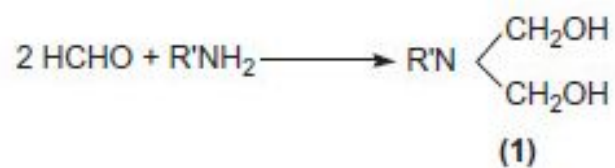
(1-метил-2Н, 4Н-бензо [d] 1,3-оксазин)



г) 1,3 – бензоксазин

(2Н-бензо [e] 1,3-оксазин)

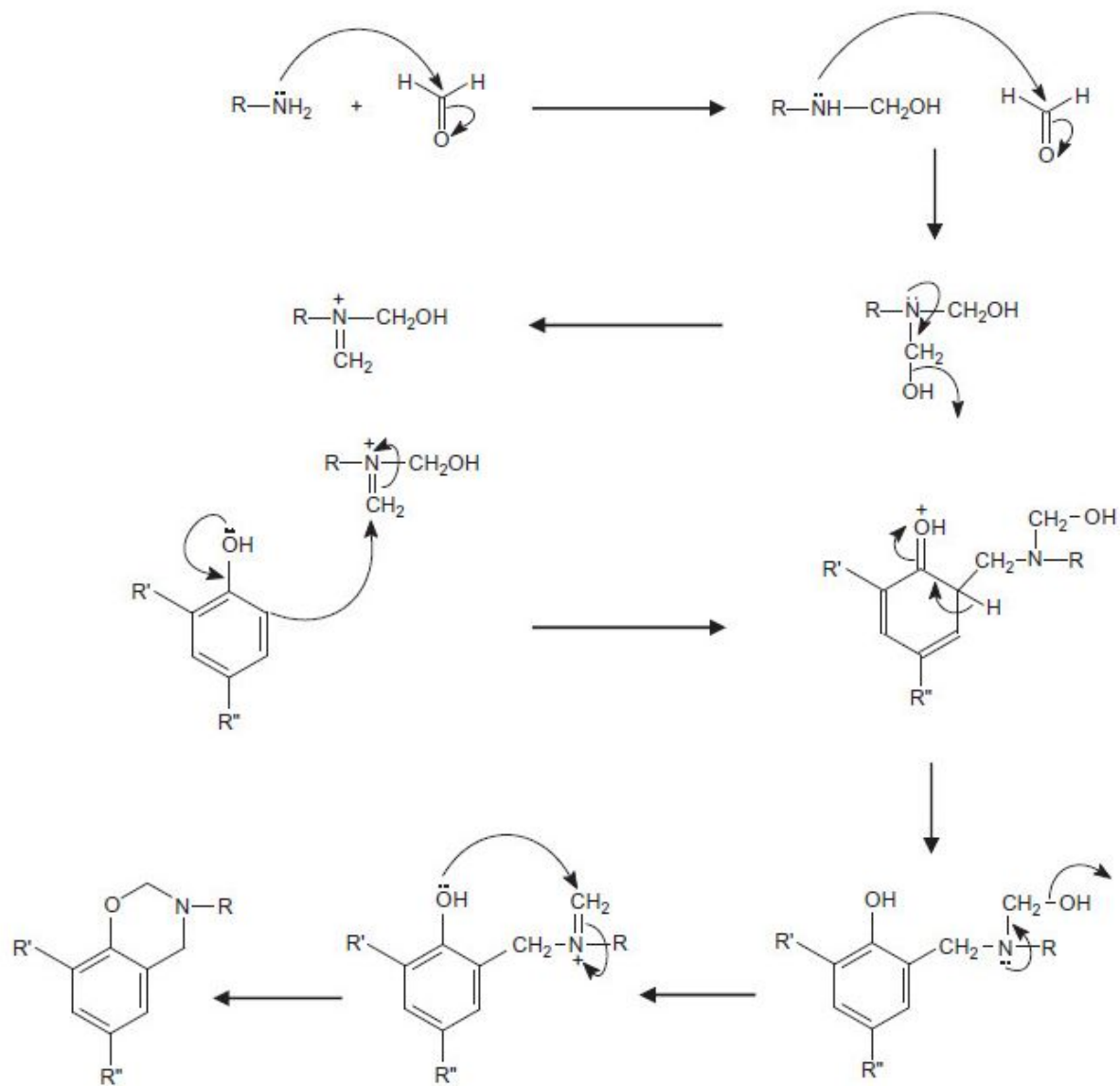
Синтез бензоксазиновых мономеров по реакции Манниха



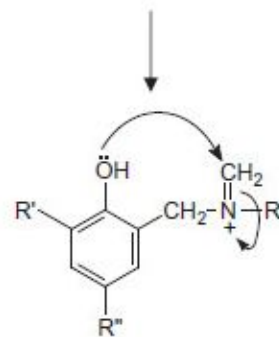
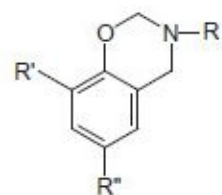
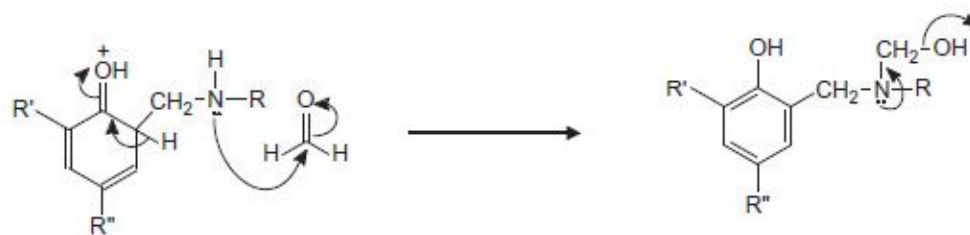
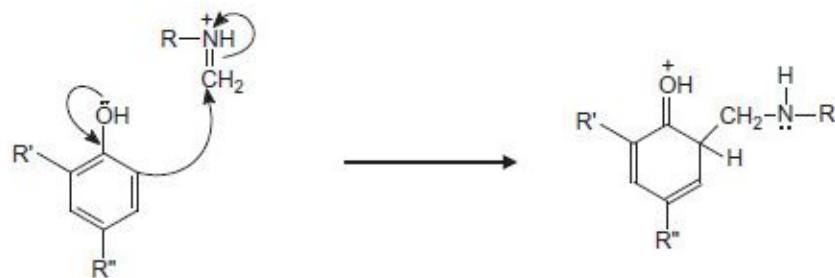
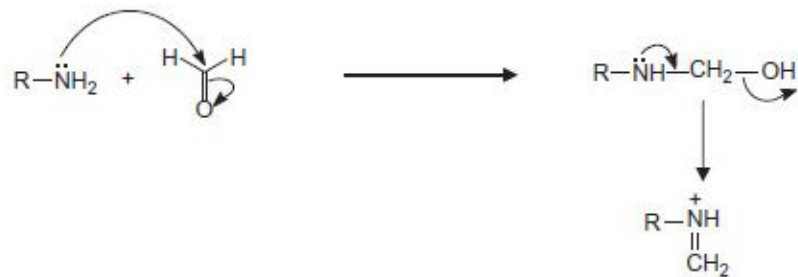
R: CH₃, C(CH₃)₃, C₆H₅, NHCOCH₃, Br, Cl, OH
 C(CH₃)C₆H₅OH, COC₆H₅OH, C₆H₅OH

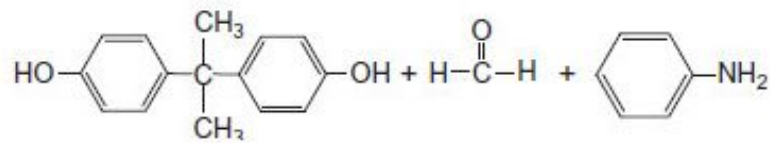
R': CH₃, C(CH₃)₃, C₆H₁₂, C₆H₅CH₂, C₆H₅(CH₃)CH, C₆H₅,
 HO(CH₂)₂, CH₂ = CHCH₂

- при молярном соотношении исходных реагентов 1:2:1



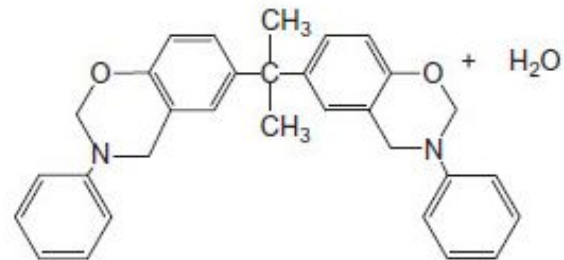
- при молярном соотношении исходных реагентов 1:1:1





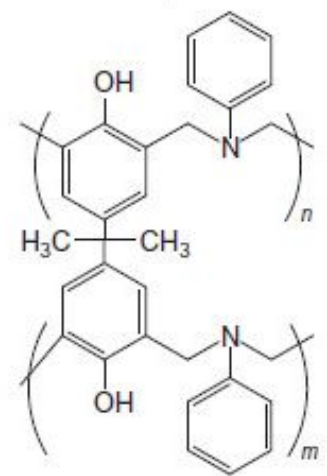
Бисфенол - А Формальдегид Анилин

110°C

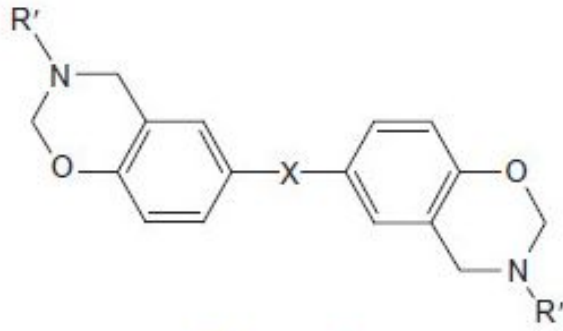


Бензоксазиновый мономер

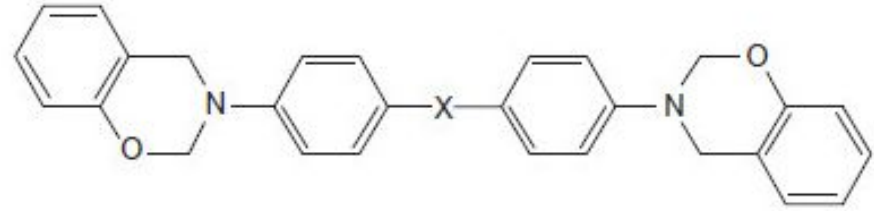
Δ



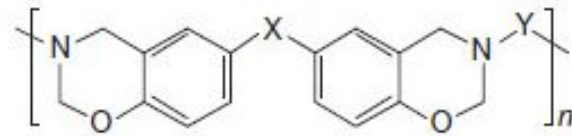
Полибензоксазин



Класс А

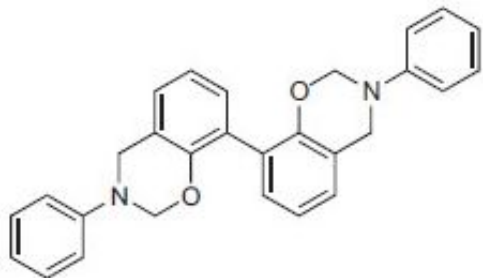
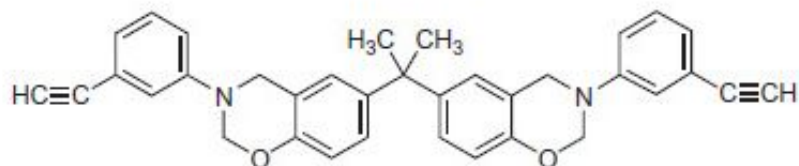
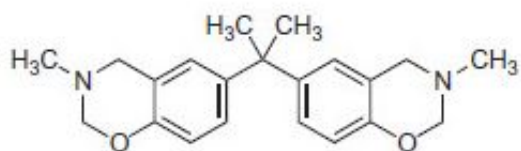
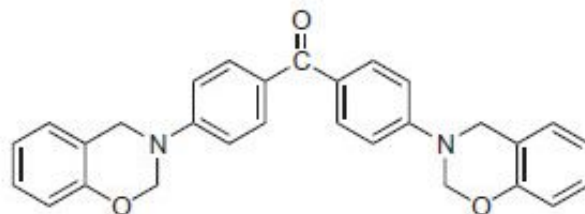
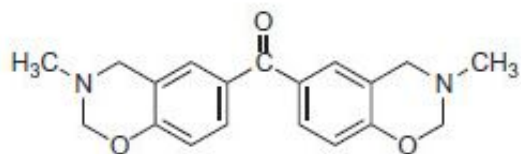
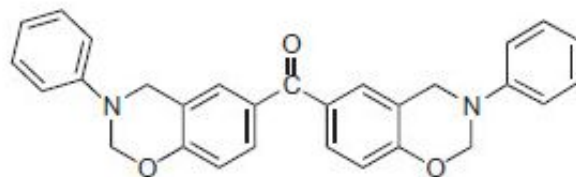
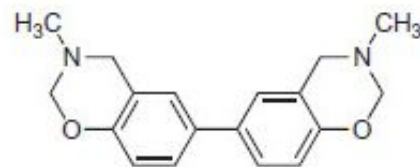
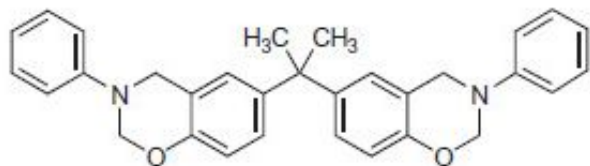


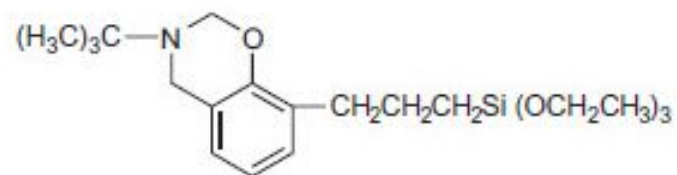
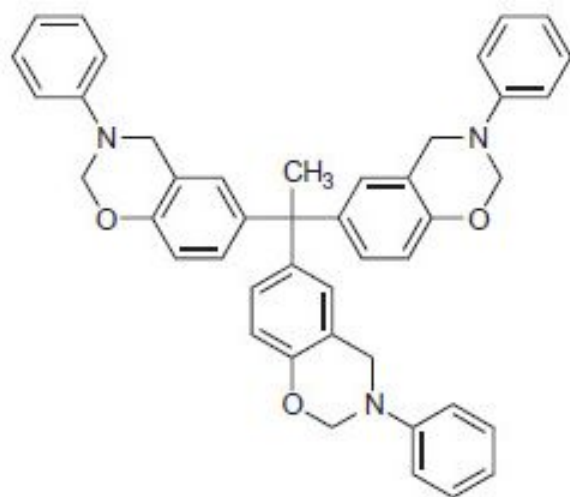
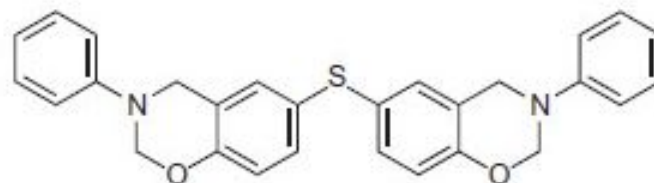
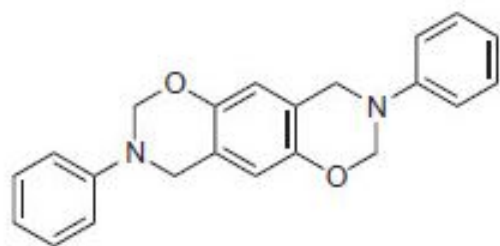
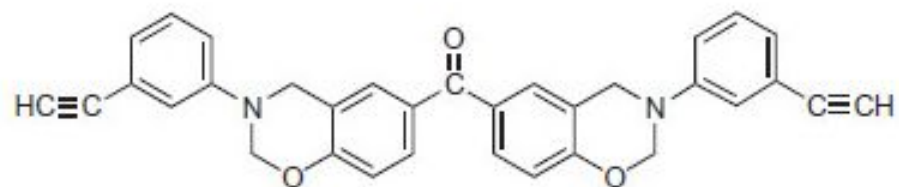
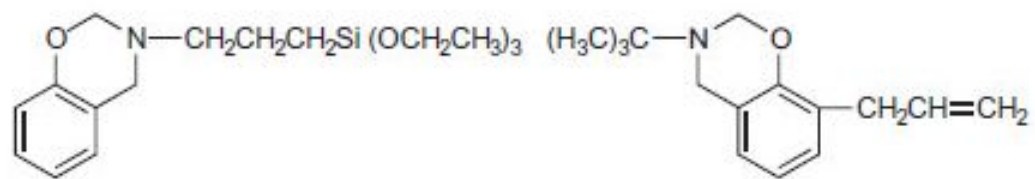
Класс В

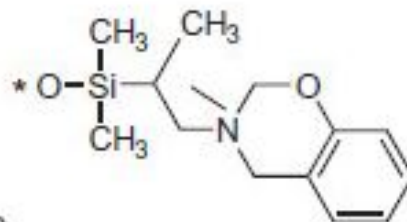
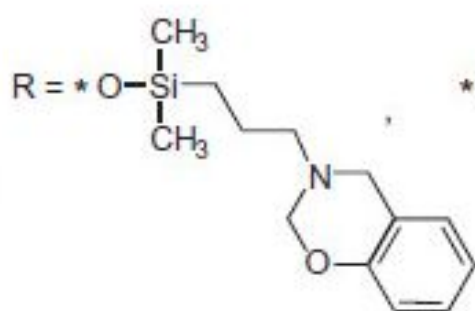
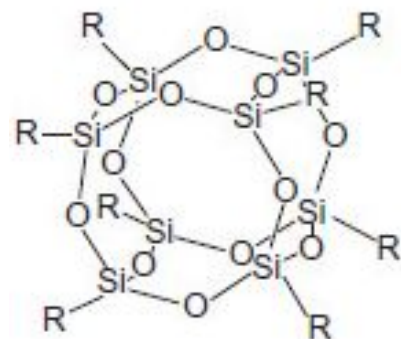
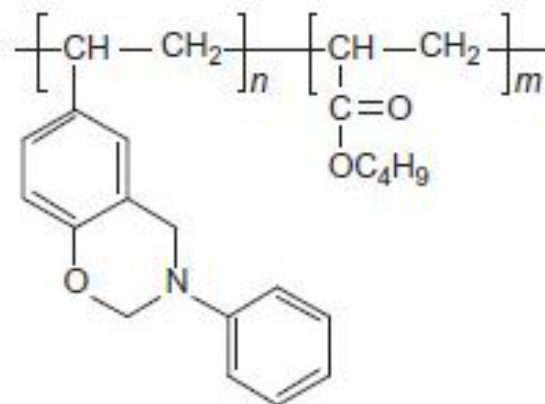
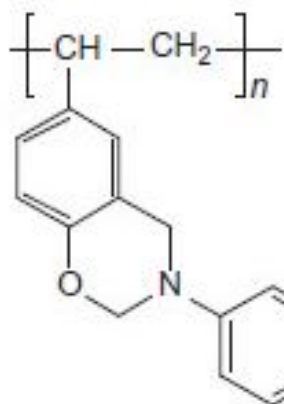
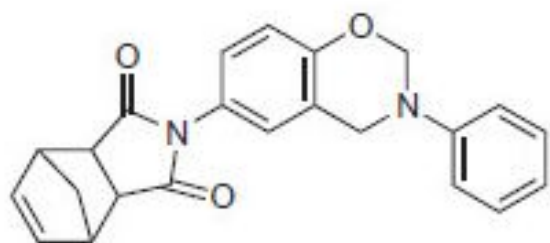
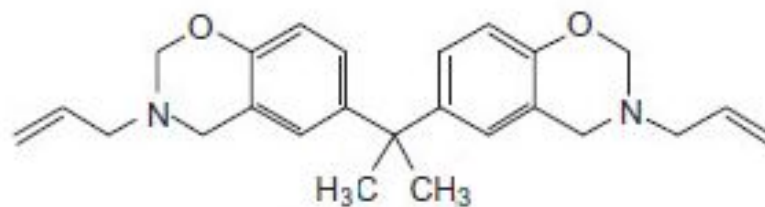


Класс С

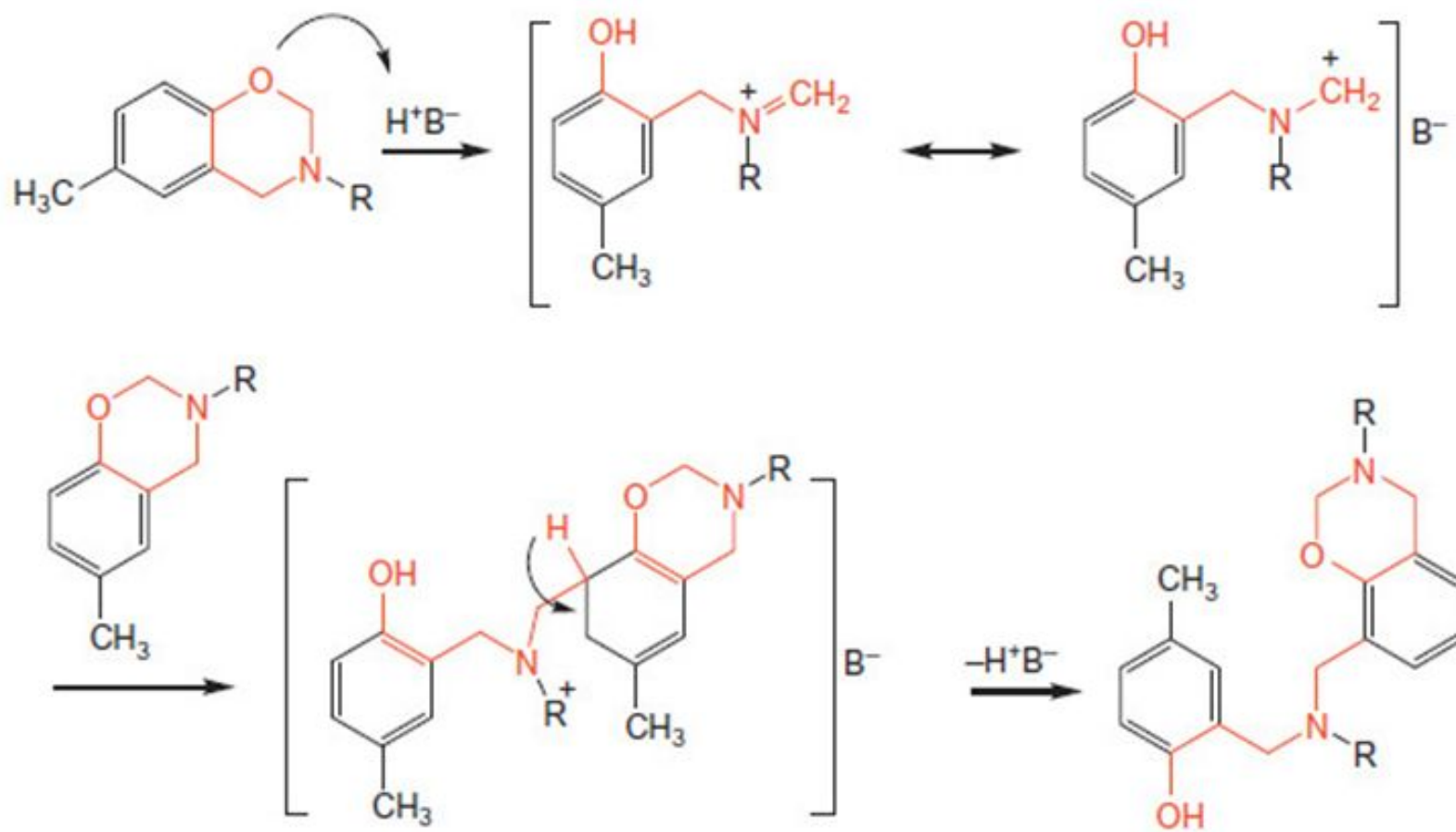
Примеры некоторых бензоксазиновых мономеров



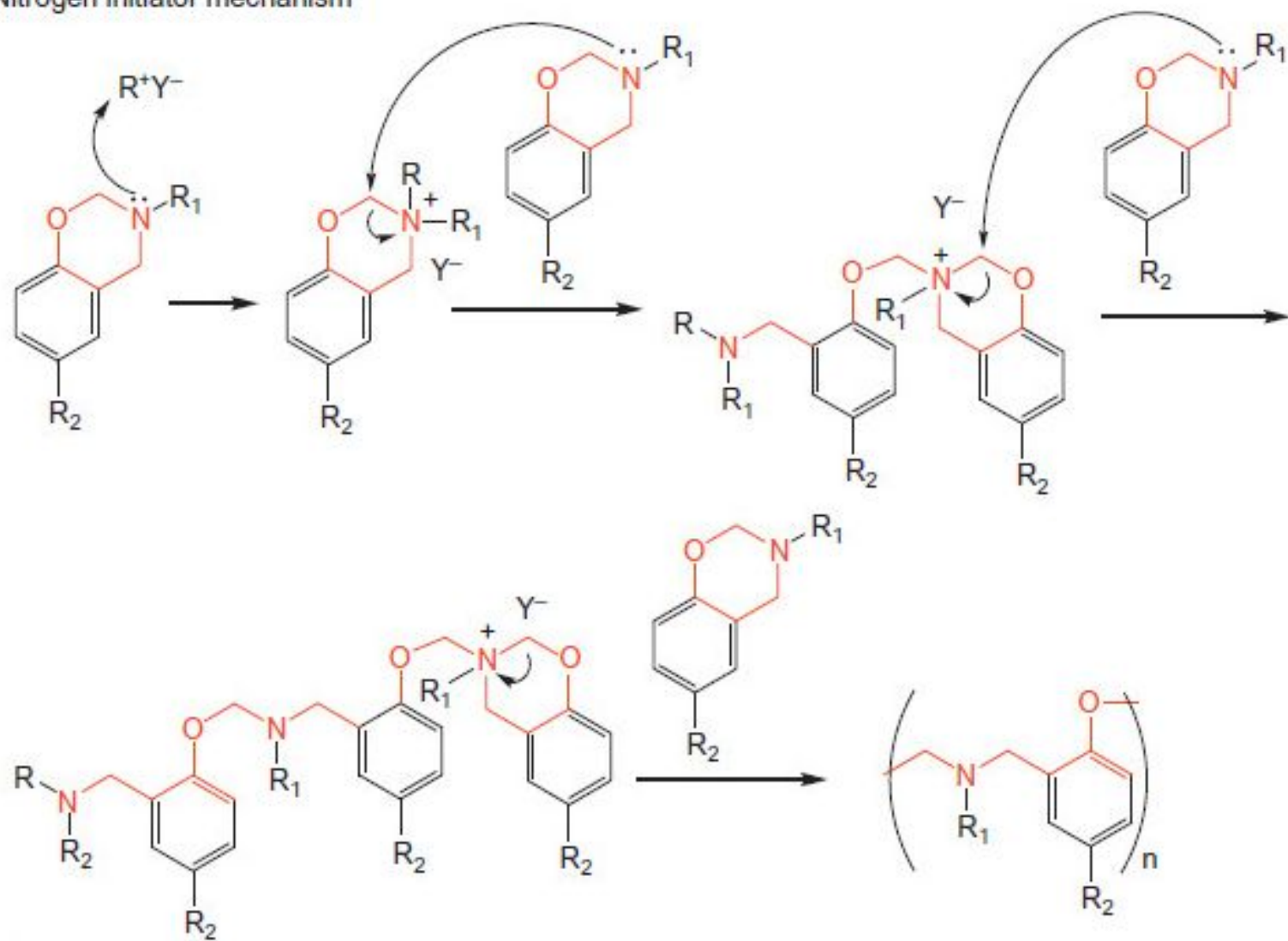




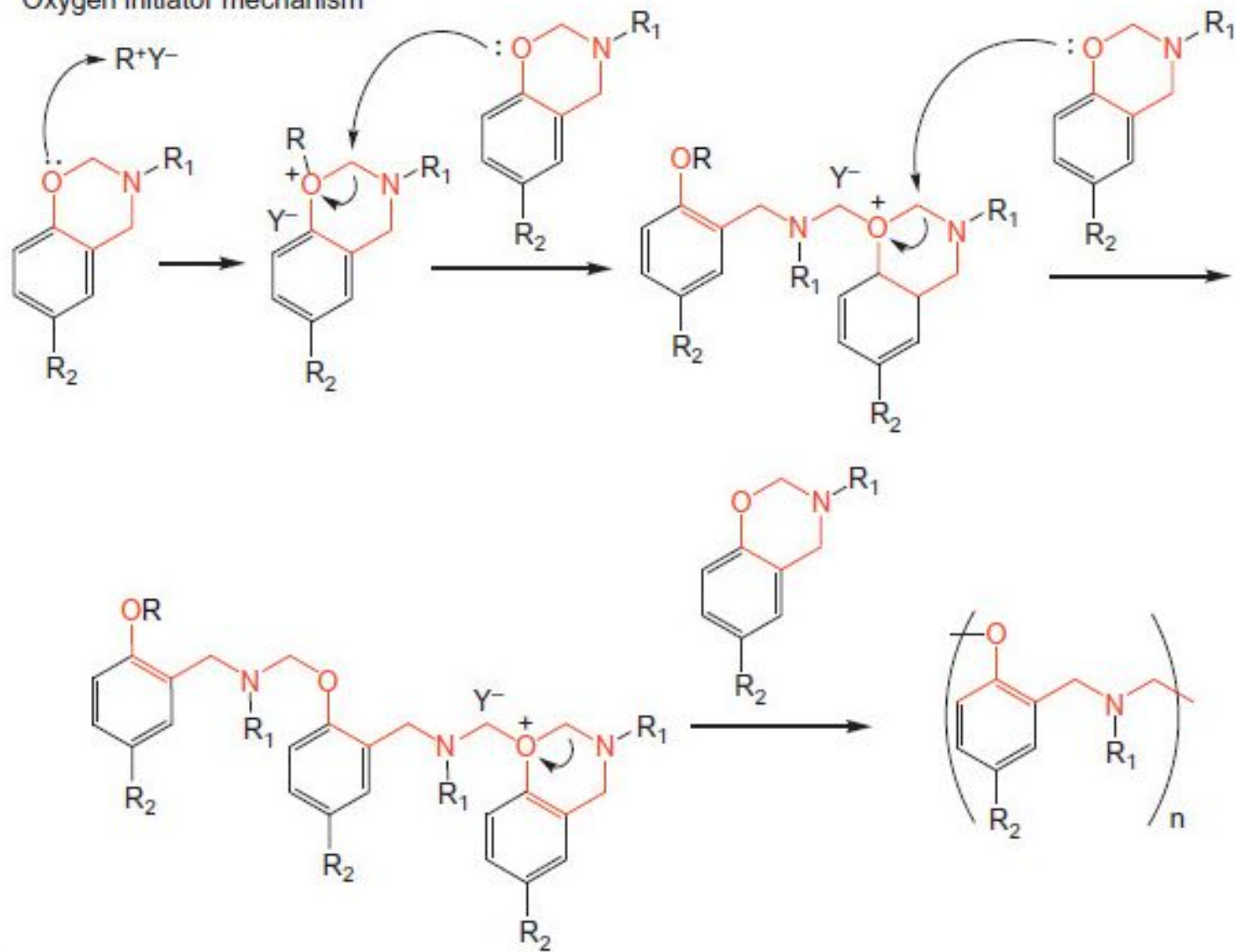
Катионная полимеризация бензоксазиновых мономеров



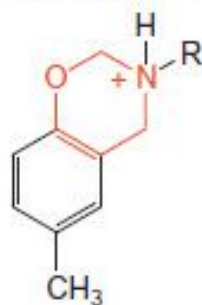
Nitrogen initiator mechanism



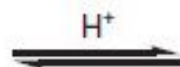
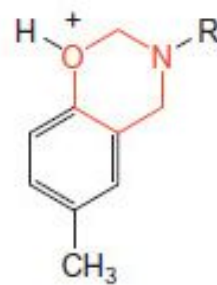
Oxygen initiator mechanism



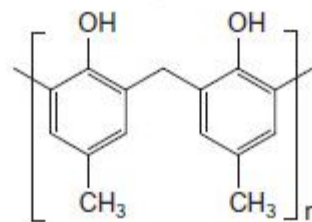
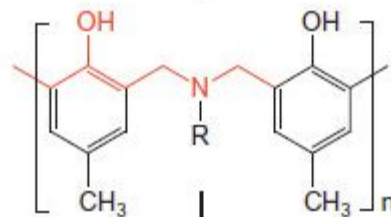
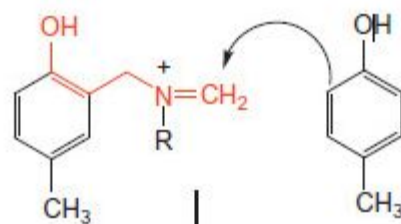
Nitrogen protonation



Oxygen protonation



$$K_1 \ll K_2$$



Основные преимущества материалов на основе полибензоксазинов

- Низкое водопоглощение, несмотря на наличие множества гидрофильных групп в основной цепи;
- Устойчивость к воздействию химических реагентов;
- Высокая температура перехода в стеклообразное состояние;
- Хорошие термические, механические, физические и электрические свойства;
- Пониженная горючесть;
- Высокие показатели прочности и модуля упругости;
- Усадка при отверждении стремится к нулю;
- Синтез полибензоксазинов представляет собой термически инициируемый процесс полимеризации 1,3 – бензоксазиновых мономеров, происходящий без использования каких-либо инициаторов и катализаторов.
- Мономеры могут быть получены из недорогого сырья, а процесс их полимеризации, протекающий с раскрытием бензоксаинового цикла, не сопровождается выделением каких-либо побочных продуктов.

Полибензоксазинам присущ ряд недостатков, а именно:

- повышенная хрупкость, свойственная практически всем реактопластам;
- высокая температура отверждения (200 °С и более), наличие некоторых сложностей, связанных с переработкой;

Существует несколько способов (путей), применяемых для улучшения механических свойств таких материалов:

- Синтез бензоксазиновых мономеров с дополнительными функциональными группами;
- Включение бензоксазиновых фрагментов в состав цепей различных полимеров;
- Синтез композиционных полимерных материалов на основе полибензоксазинов.

Химическое модифицирование боковых цепей различных полимеров бензоксазиновыми фрагментами

Были синтезированы бифункциональные мономеры, содержащие как метакриловые (малеимидные), так и бензоксазиновые функциональные группы. Эти группы вступают в реакцию полимеризации по свободнорадикальному механизму, а также способны к термической полимеризации с раскрытием цикла. Оба мономера легко вступают в сополимеризацию со стиролом при использовании различных фотоинициаторов, такого как, например, *w, w*-диметокси-*w*-фенилацетобензофенона.

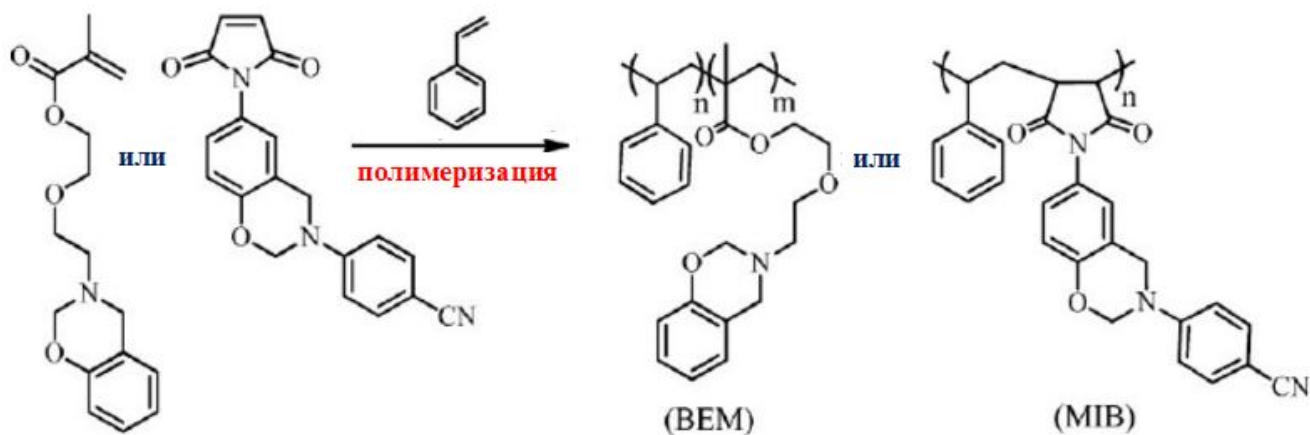


Рисунок – Схема реакции сополимеризации бензоксазинметакрилата и бензоксазинмалеимида со стиролом

Такечи и Ишида независимо друг от друга разработали методику синтеза бензоксазинового мономера из алифатического (ароматического) диамина, бисфенола-А и формальдегида.

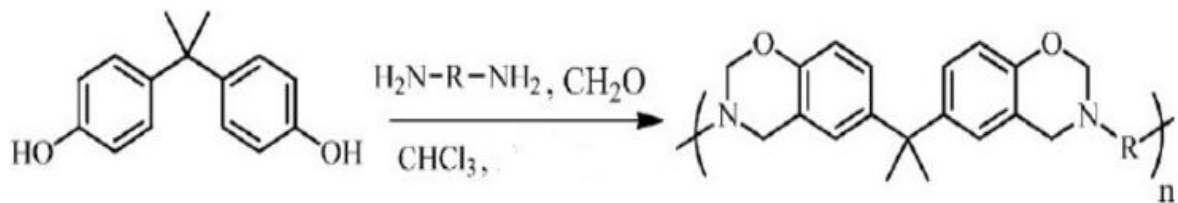
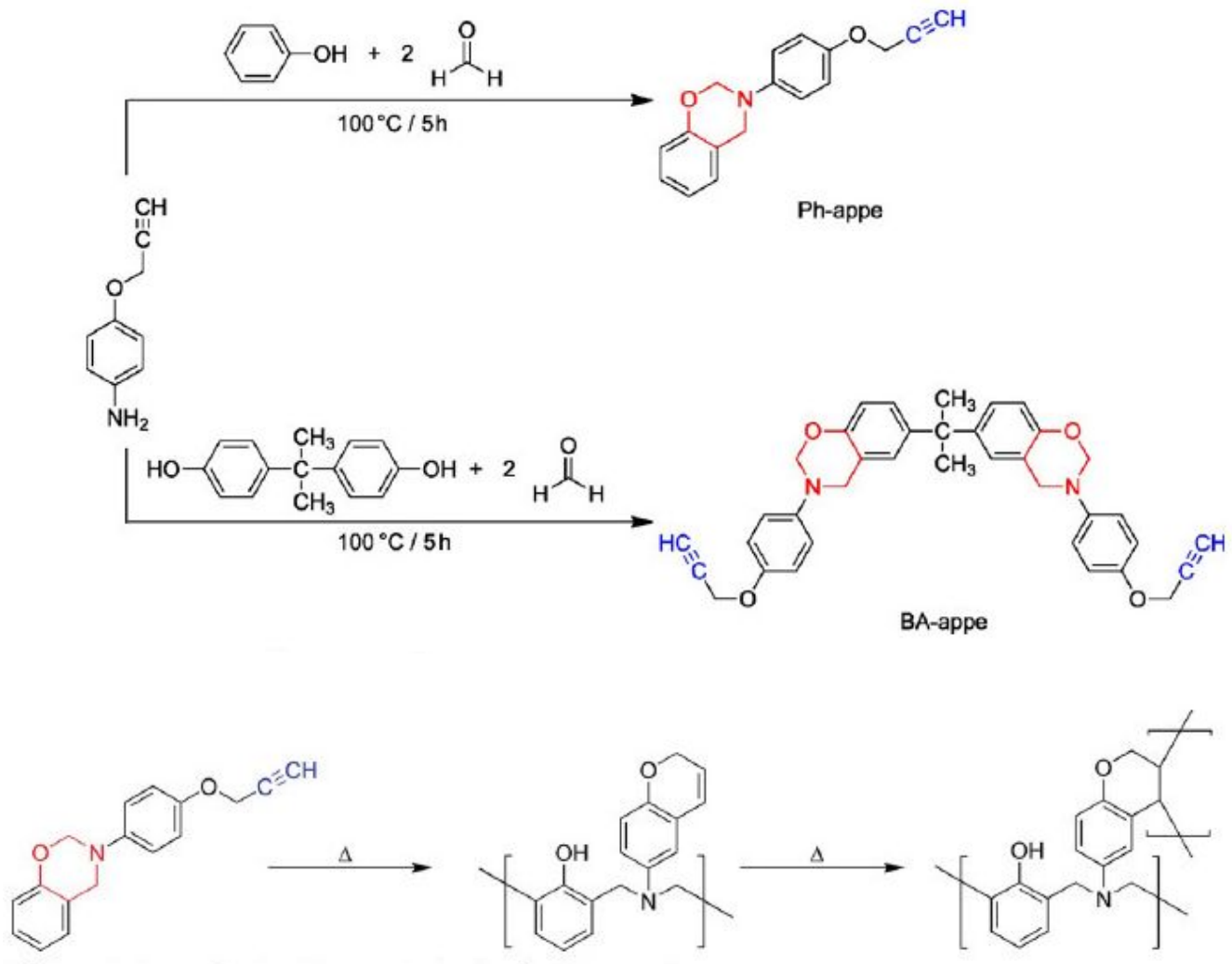


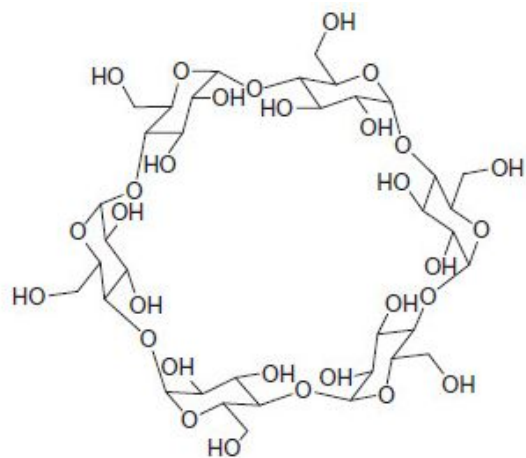
Рисунок – Схема реакции синтеза полибензоксазина на основе БА, алифатического (ароматического) диамина и формальдегида

Ими был получен высокомолекулярный полимер. Твердость и предел прочности пленок сшитого полибензоксазина были улучшены, при этом, полибензоксазины на основе ароматических диаминов демонстрировали самые высокие показатели прочности и модуля упругости среди всех синтезированных ранее полибензоксазинов.

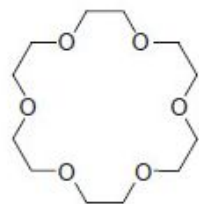
Они также провели синтез бензоксазиновых мономеров, содержащих в *n*-положении ароматического кольца пропаргилэфирную группу.

Схема реакции синтеза пропаргилэфирфункциональных бензоксазиновых мономеров с его дальнейшей полимеризацией

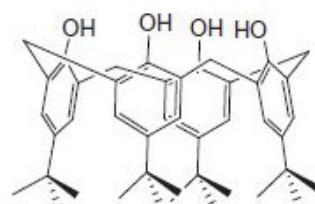




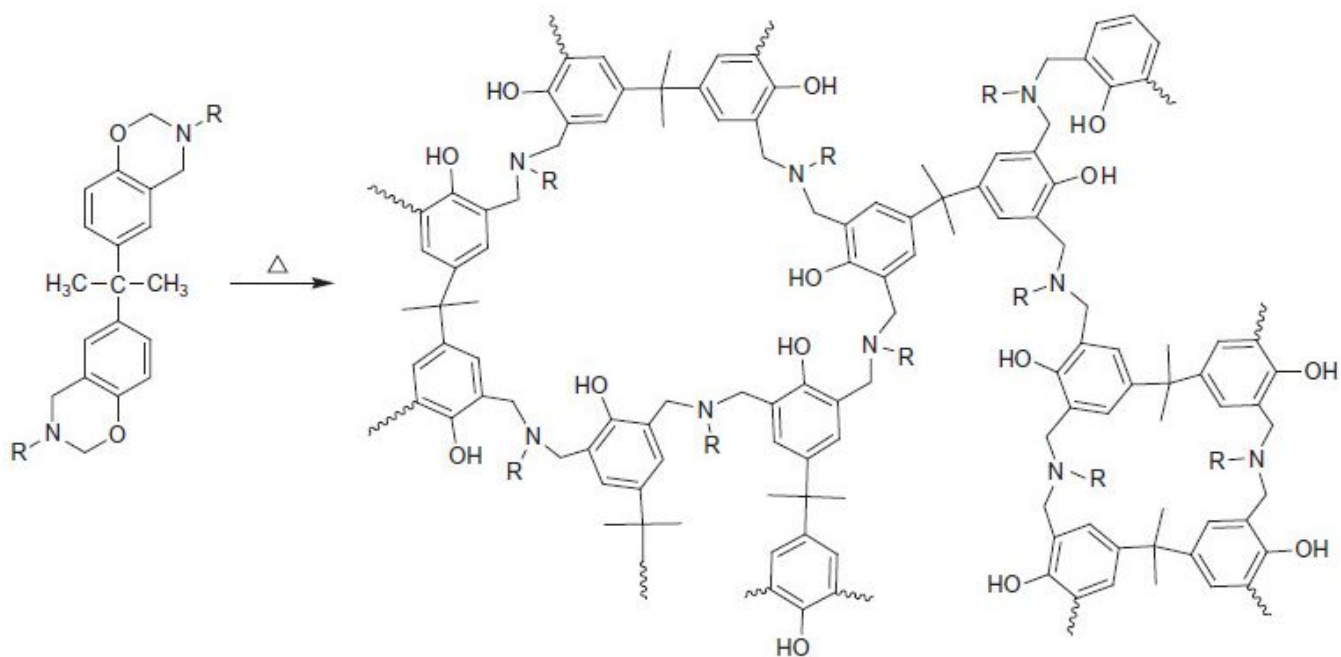
α -Cyclodextrin



18-Crown-6



Calix[4]arene



Образование внутри- и межмолекулярных водородных связей в полибензоксазинах

Ответственным за наличие уникальных свойств у материалов на основе полибензоксазинов, включающим повышенную гидрофобность и низкую диэлектрическую проницаемость, считаются возникающие в структуре его макромолекул обширные водородные связи. Почти все известные типы водородных связей возможны в полибензоксазинах.

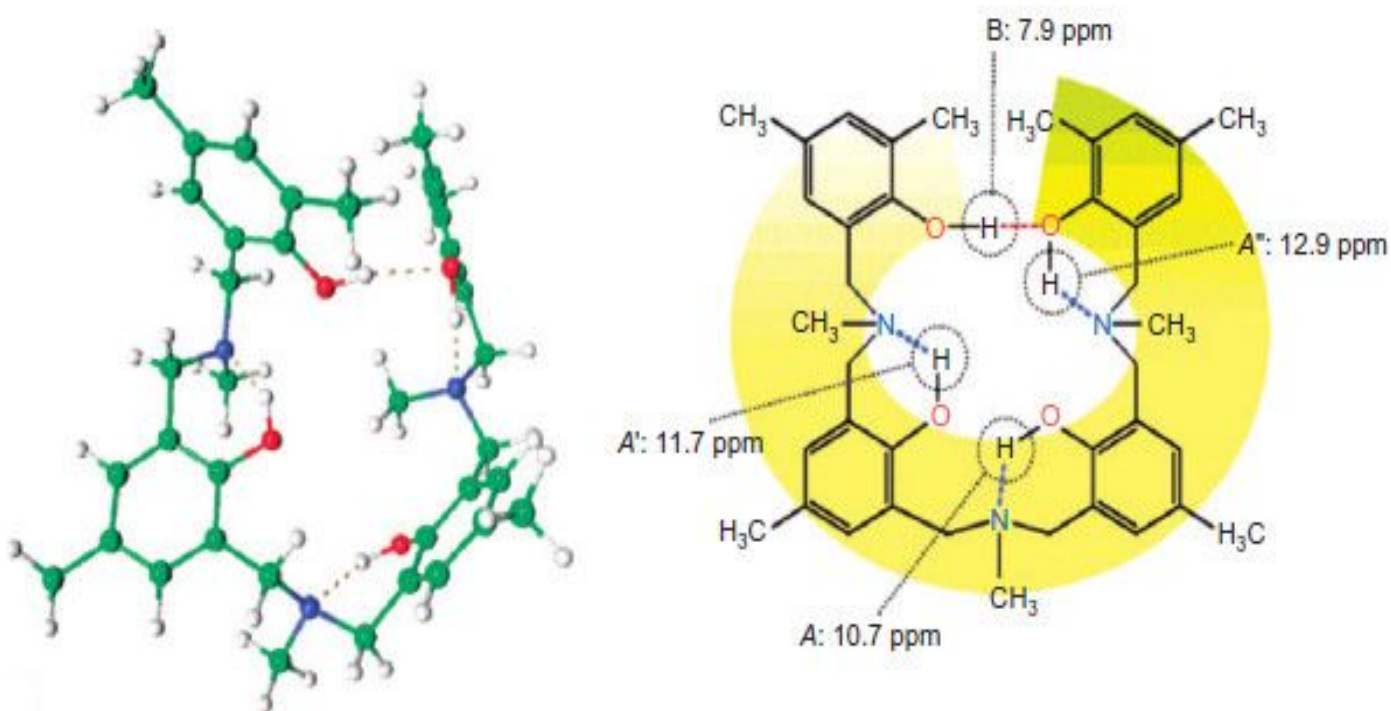
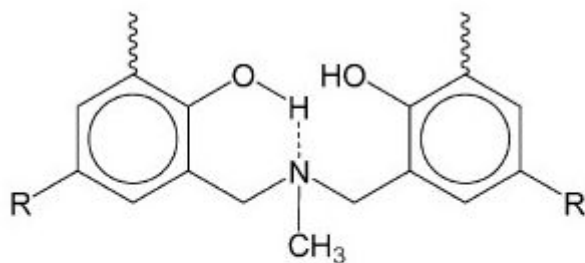


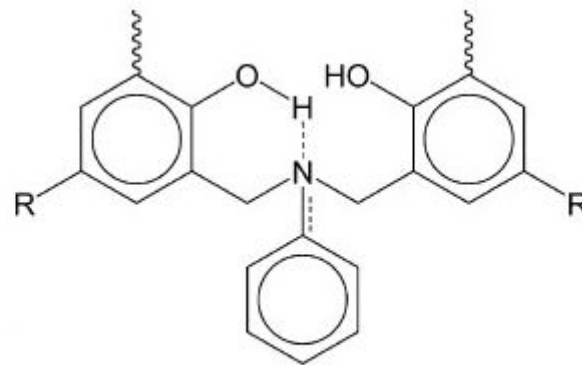
Рисунок – Формирование водородных связей в структуре тетрамера метилбензоксазина

Образования внутримолекулярной водородной связи в структуре макромолекул полибензоксазинов:

а) при наличии у атома азота метильного остатка; **б)** при наличии у атома азота фенильного остатка



а)



б)

Спасибо за внимание!!!