

Оригинальная статья

УДК 620.22:620.17

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>**Выбор катализаторов и оптимизация процесса отверждения бензоксазиновых связующих****В.С. Никитин¹, Л.М. Амирова¹, К.А. Андрианова¹, Р.Р. Амиров²✉**¹*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, Россия*²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*✉ramirov@kpfu.ru**Аннотация**

В работе рассмотрен процесс отверждения бензоксазиновой смолы в присутствии различных катализаторов. Проведено сравнительное исследование их каталитической активности и выбран катализатор, позволяющий наиболее эффективно снизить температуру отверждения бензоксазина. Оценено влияние содержания катализатора на отверждение бензоксазиновой смолы и рассчитаны энергии активации процесса, а также кинетические параметры по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью программного пакета Thermokinetics3. Показана возможность управления фронтом температуры и конверсии связующего за счет послойного изменения его состава (варьирование содержания катализатора в бензоксазиновой композиции) по толщине изделия, что обеспечивает изменение реакционной способности связующего. На основе полученных данных подобран одноступенчатый режим отверждения бензоксазинового связующего, позволяющий сократить цикл отверждения изделия за счет формирования композита в режиме динамического нагрева.

Ключевые слова: бензоксазины, катализаторы, дифференциальная сканирующая калориметрия, отверждение, градиент матрицы.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Для цитирования: Никитин В.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р. Выбор катализаторов и оптимизация процесса отверждения бензоксазиновых связующих // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 713–727. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>

Catalyst selection and optimization of curing process for benzoxazine binders

V.S. Nikitin¹, L.M. Amirova¹, K.A. Andrianova¹, R.R. Amirov²✉

¹Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

²Kazan Federal University, Kazan, Russia

✉ramirov@kpfu.ru

Abstract

The process of benzoxazine resin curing in the presence of various catalysts was investigated. The catalytic activities were compared to identify the catalyst that most effectively reduced the benzoxazine curing temperature. The effect of the catalyst content on the curing of benzoxazine was assessed. The activation energies for the curing process were determined. The curing kinetics parameters were calculated from differential scanning calorimetry (DSC) data using Thermokinetics3 software. The possibility to control the temperature front and conversion of the binder through layer-by-layer changing of its composition (by varying the content of the catalyst in the benzoxazine system) across the thickness of the product, and thus altering the binder reactivity, was demonstrated. Based on the results obtained, a single-stage curing mode of benzoxazine binder that shortens the curing cycle through composite molding under dynamic heating conditions was singled out.

Keywords: benzoxazines, catalysts, differential scanning calorimetry, curing, matrix gradient

Acknowledgments. This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

For citation: Nikitin V.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Amirov R.R. Catalyst selection and optimization of curing process for benzoxazine binders. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 713–727. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>. (In Russian)

Введение

Бензоксазины, благодаря высокой теплостойкости и низкой горючести, являются перспективным классом термореактивных мономеров для разработки связующих армированных композитов [1]. Однако процесс отверждения наиболее многообещающих бензоксазинов происходит при высоких температурах, что значительно затрудняет получение композитов с высокими эксплуатационными характеристиками [2]. При этом предварительная полимеризация бензоксазиновых мономеров не оказывает существенного влияния на процесс последующего отверждения [3]. Увеличение скорости и снижение температуры полимеризации бензоксазиновых смол являются актуальными задачами, для решения которых предложены различные подходы. Так, улучшение реакционной способности выявлено при

отверждении бензоксазина на основе фуриламина с использованием меламина в качестве источника амина [4]. Низкотемпературная сополимеризация между аминогруппой этилендиамина и кольцом бензоксазина приводит к образованию промежуточного продукта, содержащего амин, и композиции, медленно отверждающейся при пониженных температурах [5]. Отверждение бензоксазинов промотируется фенольными нафтоксазинами [6], а для мономера 1,3-бензоксазина на основе дезоксибензоина наблюдается самокатализируемая катионная полимеризация с раскрытием цикла [7].

На примере широкого круга бензоксазинов с различными заместителями установлено, что температура полимеризации зависит от электронного строения заместителей в алкоксифенильном кольце [8]. Для бензоксазиновых смол на основе метазамещенных анилинов показано противоположно направленное влияние электроноакцепторных и электронодонорных заместителей на температуру полимеризации (увеличение и снижение соответственно). Для полибензоксазина с электронодонорным заместителем в структуре наблюдается уменьшение температуры стеклования, а в случае электроноакцепторного заместителя – повышение. Кроме того, показано, что введение заместителей приводит к уменьшению термической стабильности полибензоксазина и изменению механизма его термической деградации [9].

Одним из ключевых факторов, влияющих на температуру отверждения бензоксазинов, является катализатор, используемый в процессе отверждения. Кислоты Льюиса, кислоты Бренстеда, металлоорганические и органические катализаторы и др. влияют на полимеризацию с раскрытием кольца 1,3-бензоксазина. Показана высокая активность кислот Льюиса [10], особенно PCl_5 [11], и катиона лития в контролируемой полимеризации 3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазина [12]. Соли церия [13] и других металлов [14, 15], ацетилацетонат меди(II) [16] и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ [17] также являются эффективными катализаторами отверждения бензоксазина. Описано снижение температуры полимеризации с раскрытием цикла 1,3-бензоксазинов в присутствии алкиламмониевых солей вследствие противоионного эффекта, обусловленного нуклеофильностью противоиона. Значение температуры полимеризации уменьшается в следующем ряду противоионов: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [18].

Особый интерес представляет кислотно-катализируемый синтез полибензоксазинов [19]. Установлено, что *E*- и *Z*-изомеры 3-метоксикоричной кислоты выступают как эффективные органокатализаторы полимеризации бензоксазинов [20]. В работе [21] в качестве кислотных катализаторов рассмотрены бензойная, 4-диметиламинобензойная, 4-нитробензойная, 4-гидроксibenзойная, 4-формилбензойная, дифенил-4-карбоновая, 4-фторбензойная, 4-трифторметилбензойная и галловая кислоты. Наилучшую эффективность показывает галловая кислота (3,4,5-триоксibenзойная кислота или 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота), обеспечивающая снижение температуры отверждения бензоксазинов до 130 °С. Представляют интерес пути полимеризации бензоксазина в среде 0.1%-ной муравьиной кислоты по данным микроструктурного анализа [22], что дает информацию о механизме снижения температуры отверждения полимера.

Таким образом, кислотные катализаторы являются эффективными для получения полибензоксазинов. Однако это направление недостаточно изучено, поэтому востребован сравнительный анализ активности различных органических кислот при отверждении бензоксазинов. Использование кислотных катализаторов для ускорения процесса полимеризации бензоксазинов может быть также актуальным при создании так называемых градиентных матриц для полимерных композиционных материалов на основе бензоксазиновых связующих [23, 24]. Для матриц с градиентом состава требуется подбор условий отверждения в

каждом слое композита, а для этого необходимы катализаторы с различной активностью и данные о влиянии содержания катализаторов на процесс отверждения бензоксазинов.

Целью данной работы является сравнительная оценка активности ряда катализаторов полимеризации бензоксазинов, выбор наиболее эффективного катализатора и его содержания, а также установление оптимального режима отверждения бензоксазинов с использованием выбранного катализатора.

1. Материалы и методы

В качестве бензоксазина использовали бензоксазин на основе бисфенола А, параформа и анилина (БА-а) (рис. 1), синтезированный безрастворным методом [25]. Для регистрации масс-спектров реакционных смесей использовали tandemный квадруполь-времяпролетный хромато-масс-спектрометр Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, США). Получены пики, соответствующие целевому соединению $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+$ с m/z 463.2390 (теоретическое значение m/z 463.2380) и димеризованному бисбензоксазину $[C_{62}H_{61}N_4O_4]^+$ с m/z 925.4681.

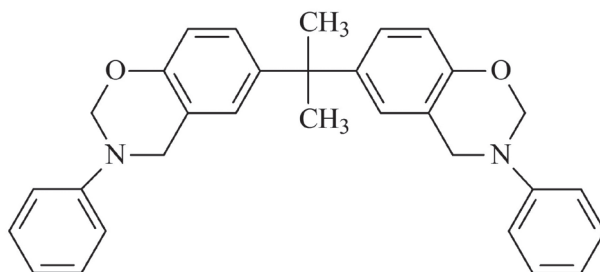


Рис. 1. Структура бензоксазина на основе бисфенола А, параформа и анилина

Fig. 1. Structure of benzoxazine based on bisphenol A, paraform, and aniline

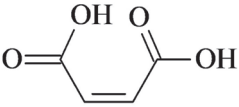
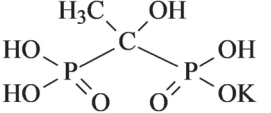
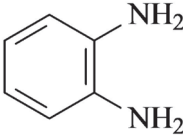
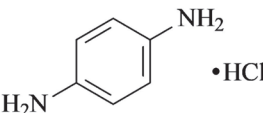
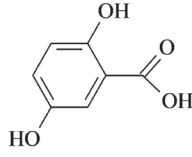
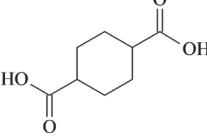
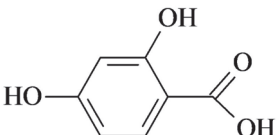
В табл. 1 приведена информация о рассматриваемых в работе катализаторах отверждения бензоксазинов.

Табл. 1. Катализаторы и их характеристики

Table 1. Catalysts and their characteristics

№	Название	Брутто формула	Структурная формула	M , г/моль	$t_{пл}$, °C
1	2	3	4	5	6
1	Винная кислота	$C_4H_6O_6$		150.09	168
2	Янтарная кислота	$C_4H_6O_4$		118.09	183
3	Аминоуксусная кислота	$C_2H_5O_2N$		75.07	234

Окончание табл. 1 / End of Table 1

1	2	3	4	5	6
4	Малеиновая кислота	$C_4H_4O_4$		116.07	135
5	Однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота	$C_2H_4KO_7P_2$		206.02	200
6	<i>o</i> -Фенилендиамин	$C_6H_8N_2$		108.14	103
7	<i>n</i> -Фенилендиамина дигидрохлорид	$C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$		108.14	146
8	2,5-Дигидроксibenзойная кислота	$C_7H_6O_4$		154.22	205
9	1,4-Циклогександикарбоновая кислота	$C_8H_{12}O_4$		172.18	31
10	2,4-Дигидроксibenзойная кислота	$C_7H_6O_4$		154.12	229

Процесс отверждения связующих изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) согласно ISO 11357-5 [26] при скоростях нагрева 1, 2.5 и 5 К/мин. Кинетический анализ проводили на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью программы Thermokinetics 3 (Netzsch, Германия).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Активность катализаторов. Проведена оценка активности рассматриваемых катализаторов в смеси с беноксазином. На рис. 2 приведены ДСК-кривые составов на основе системы БА-а–катализатор с 1 %-ным содержанием последнего и чистого бензоксазина, полученные при нагреве со скоростью 10 К/мин. Номер катализатора указан в табл. 1. Реакционную способность композиций оценивали по начальным ($t_{нач}$), пиковым ($t_{пик}$) и конечным ($t_{кон}$) температурам экзотермических эффектов (табл. 2).

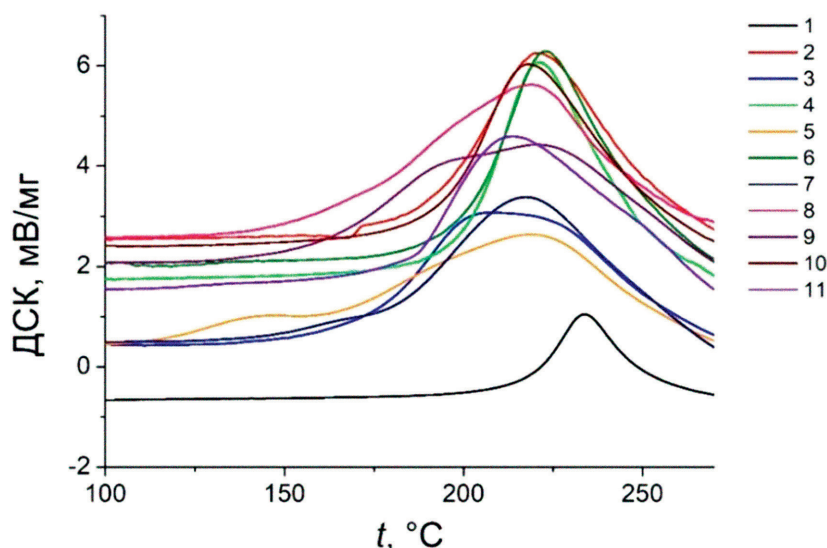


Рис. 2. ДСК кривые отверждения чистого БА-а (кривая 1) и композиций БА-а–винная кислота (кривая 2), БА-а–янтарная кислота (кривая 3), БА-а–аминоуксусная кислота (кривая 4), БА-а–малеиновая кислота (кривая 5), БА-а–однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота (кривая 6), БА-а–*o*-фенилендиамин (кривая 7), БА-а–*p*-фенилендиамина дигидрохлорид (кривая 8), БА-а–2,5-дигидроксибензойная кислота (кривая 9), БА-а–1,4-циклогександикарбоновая кислота (кривая 10) и БА-а–2,4-дигидроксибензойная кислота (кривая 11). Содержание катализатора составляет 1 %, скорость нагрева 10 К/мин

Fig. 2. DCS curves of the curing process for pure BA-a (curve 1) and compositions such as BA-a–tartaric acid (curve 2), BA-a–succinic acid (curve 3), BA-a–aminoacetic acid (curve 4), BA-a–maleic acid (curve 5), BA-a–monosubstituted oxyethylidenediphosphonic acid (curve 6), BA-a–*o*-phenylenediamine (curve 7), BA-a–*p*-phenylenediamine dihydrochloride (curve 8), BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid (curve 9), BA-a–1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (curve 10), and BA-a–2,4-dihydroxybenzoic acid (curve 11). Catalyst content 1 %, heating rate 10 K/min

Табл. 2. Данные ДСК анализа чистого БА-а и композиций БА-а–катализатор при скорости нагрева 10 К/мин

Table 2. DSC analysis data for BA-a and BA-a–catalyst compositions at the heating rate of 10 K/min

Образец	$t_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{конеч.}}, ^\circ\text{C}$
БА-а	218.2	234.0	253.0
БА-а–винная кислота	188.9	221.5	249.3
БА-а–янтарная кислота	172.7	207.5	250.3
БА-а–аминоуксусная кислота	198.5	221.4	247.8
БА-а–малеиновая кислота	171.1	219.0	251.4
БА-а–однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота	199.0	222.9	245.1
БА-а– <i>o</i> -фенилендиамин	181.3	217.6	251.8
БА-а– <i>p</i> -фенилендиамина дигидрохлорид	167.0	219.0	241.7
БА-а–2,5-дигидроксибензойная кислота	158.7	220.8	269.1
БА-а–1,4-циклогександикарбоновая кислота	193.7	218.0	247.4
БА-а–2,4-дигидроксибензойная кислота	184.9	213.6	258.3

Из данных ДСК видно, что все кислотные катализаторы снижают температуру начала, пика и конца отверждения БА-а. При этом композиция БА-а–2,5-дигидроксибензойная кис-

лота имеет самую низкую температуру начала отверждения, равную 158.7 °С, что указывает на высокую реакционную способность этой смеси. Таким образом, 2,5-дигидроксibenзойная кислота является более перспективным катализатором отверждения БА-а. Поэтому она была использована в дальнейших исследованиях.

2.2. Оценка влияния содержания катализатора. Для оптимизации процесса отверждения композиции БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота необходимо оценить влияние содержания катализатора. С этой целью были подготовлены композиции, содержащие 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 и 4 % катализатора, и получены кривые ДСК при различных скоростях нагрева, по которым были установлены температуры начала, пика и конца отверждения. На рис. 3, а приведены зависимости температуры начала отверждения системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора, полученные при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10 К/мин.

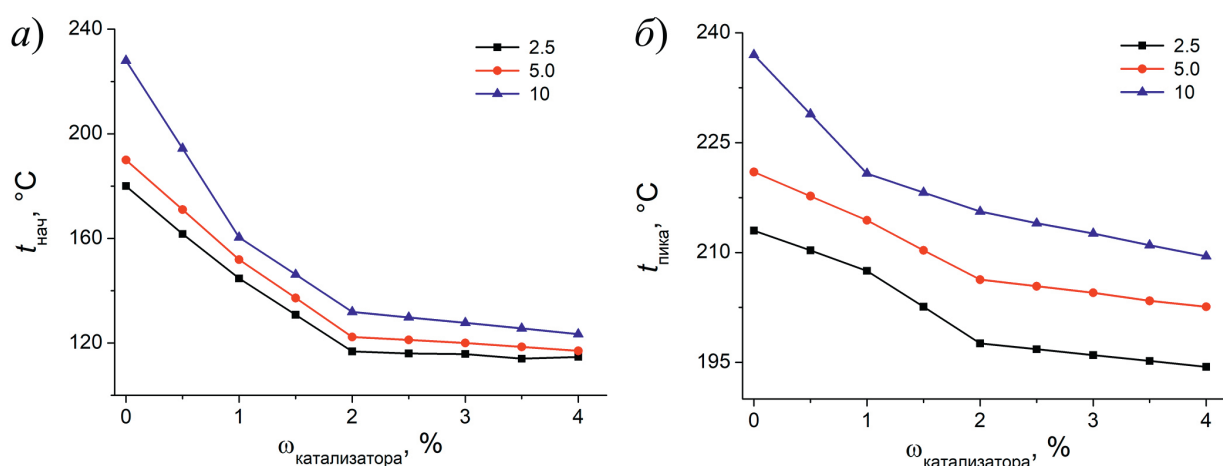


Рис. 3. Зависимость температуры начала отверждения (а) и пика отверждения (б) системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора при различных скоростях нагрева

Fig. 3. Dependence of the curing onset (a) and peak (b) temperatures of the BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid system on the catalyst content at different heating rates

При всех скоростях нагрева температура начала отверждения существенно снижается с увеличением содержания катализатора до 2 %, а затем влияние практически не проявляется. По достижении 4%-ного содержания катализатора температура начала отверждения практически выходит на предел. Температура пика отверждения системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота также уменьшается с ростом содержания катализатора (рис. 3, б), причем при достижении им значений > 2 % скорость снижения падает. Таким образом, 2%-ное содержание катализатора в системе БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота является достаточным.

2.3. Поиск режима отверждения БА-а. Для оценки энергии активации реакций отверждения составов на основе БА-а и 2,5-дигидроксibenзойная кислоты (2 % (масс.)) использован изоконверсионный метод Фридмана на основе данных ДСК-термограмм, полученных при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10 К/мин. Зависимость энергии активации процесса отверждения БА-а от содержания катализатора представлена на рис. 4. Энергия активации процесса существенно снижается по мере увеличения содержания катализатора до 2 %, а затем остается постоянной. То есть, для эффективного снижения температуры отверждения БА-а достаточно ввести 2 % 2,5-дигидроксibenзойной кислоты.

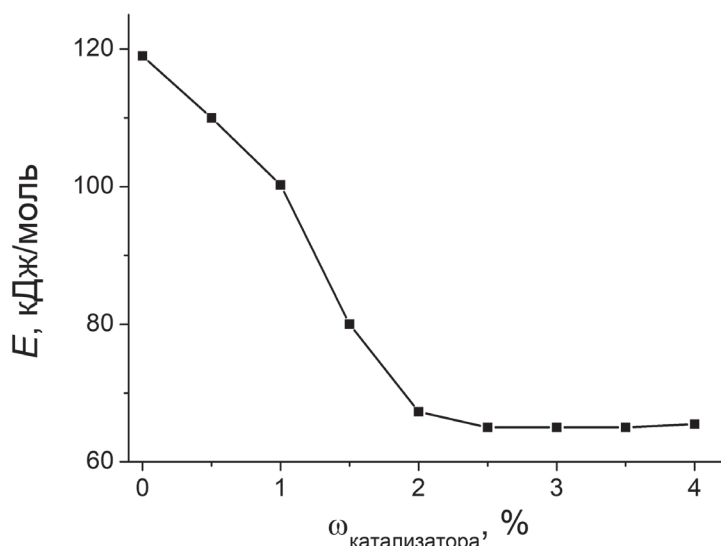


Рис. 4. Зависимость энергии активации процесса отверждения систем БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора

Fig. 4. Dependence of the activation energy of the curing process of the BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid systems on the content of the catalyst

2.3. Управление процессом отверждения бензоксазинового связующего путем создания градиента содержания катализатора. В процессе нагрева реакция отверждения термореактивного связующего начинается в первую очередь во внешнем слое композита и продвигается к центру, в котором из-за плохого теплоотвода начинается перегрев. Во избежание этого явления температура отверждения связующего должна плавно снижаться при переходе от наружного слоя изделия к внутреннему. Как показано на примере эпоксидного связующего, для достижения такого эффекта можно изменять соотношение отличающихся активностью отвердителей [27]. Управление процессом отверждения связующего на основе бензоксазинов возможно путем постепенного изменения содержания катализатора по толщине композитного изделия, то есть за счет создания градиента состава матрицы.

Схема изменения состава бензоксазинового связующего показана на примере образца цилиндрической формы, условно разделенного на 5 слоев (рис. 5, а).

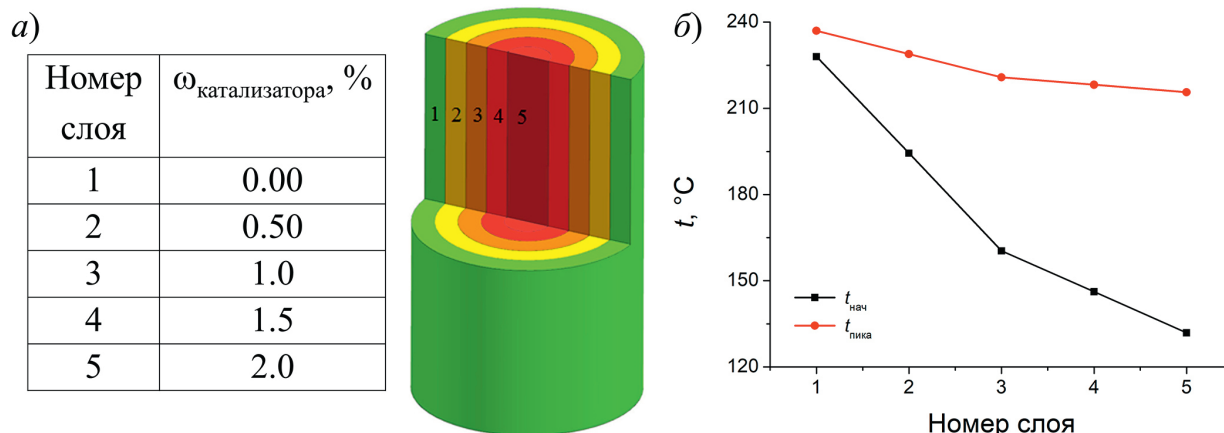


Рис. 5. Схема послойного изменения состава (а) и температуры начала и пика отверждения (б) бензоксазиновых связующих в слоях цилиндрического образца. Скорость нагрева 10 К/мин

Fig. 5. Scheme of the layer-by-layer change in the composition (a) and the onset and peak temperatures of curing (b) for benzoxazine binders in the layers of a cylindrical sample. Heating rate 10 K/min

Выбор состава связующего в каждом слое проводили, исходя из задачи создания направленного от центра образца к наружным слоям фронта полимеризации. Поэтому центральный (пятый) слой градиентного образца состоит из бензоксазиновой композиции с наибольшей реакционной способностью, то есть содержащей 2 % катализатора. Внешний (первый) слой формируется из бензоксазиновой композиции с наименьшей реакционной способностью, то есть бензоксазина без добавления катализатора. При переходе от пятого слоя к первому содержание катализатора в бензоксазиновом связующем плавно снижается. Как видно из данных ДСК на рис. 5, б, при переходе от наружного слоя изделия к внутренним слоям температура начала процесса отверждения и температура пика снижаются.

Расчет изменения температуры и степени конверсии в слоях градиентного образца при нагреве в процессе отверждения проведен путем моделирования теплового баланса в системе с внутренним тепловыделением в рамках модели Томаса [28] с помощью программного обеспечения Thermal Simulations. Процесс отверждения бензоксазиновых связующих с разным содержанием катализатора описан единым уравнением (уравнение 1), определяющим две параллельные реакции согласно модели Праута-Томпкинса и реакции n -ого порядка

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \times e^{\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} \times \alpha^m (1-\alpha)^{n_1} + A_2 \times e^{\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} \times (1-\alpha)^{n_2}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – константы уравнения Аррениуса (с^{-1}), E_1 и E_2 – энергии активации (Дж/моль), T – температура (К), R – универсальная газовая постоянная, (Дж/(моль×К)), n_1 , n_2 и m – порядки реакции. Для аппроксимации процесса отверждения составов использован метод нелинейной регрессии. Полученные результаты представлены на рис. 6 на примере третьего (1 % катализатора) и пятого (2 % катализатора) слоев.

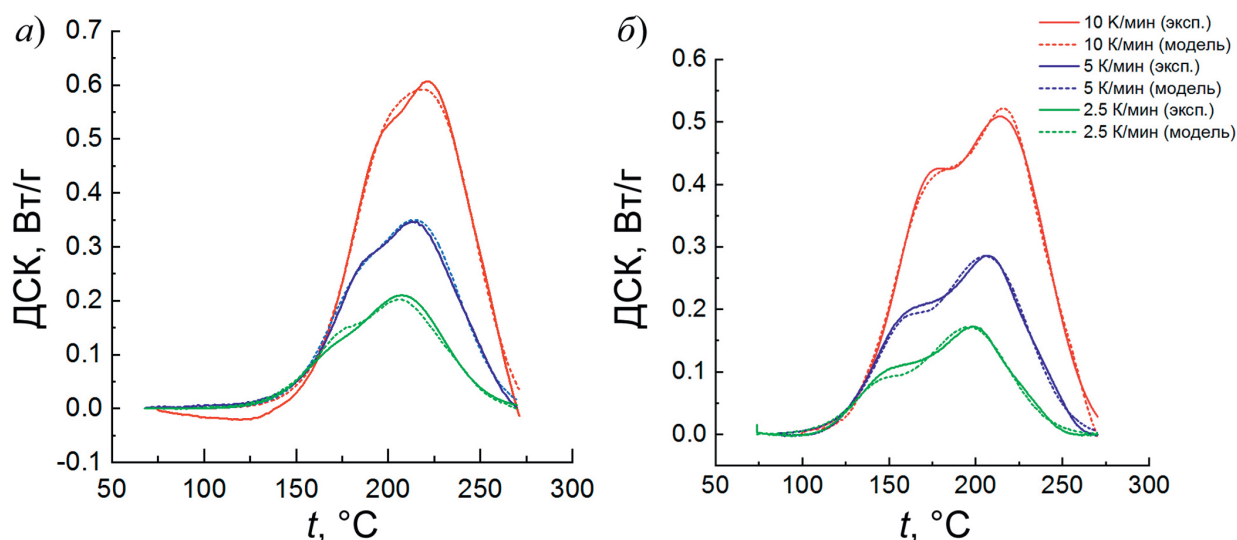


Рис. 6. Экспериментальные и аппроксимированные в рамках кинетической модели данные по отверждению третьего (1 % катализатора) (а) и пятого (2 % катализатора) (б) слоев

Fig. 6. Data, experimental and approximated within the kinetic model, on curing for the third (1 % catalyst) (a) and fifth (2 % catalyst) (b) layers

Изменение степени конверсии бензоксазинового связующего с градиентом состава иллюстрирует рис. 7, а. Фронт полимеризации в каждый момент времени направлен от внутренних слоев цилиндра к внешним, что достигается размещением менее реакционноспо-

собных составов бензоксазиновых связующих в более нагретых наружных слоях. Таким образом, отставание температуры центральных слоев от показаний печи в процессе нагрева компенсировано высокой активностью бензоксазинового связующего в центральных слоях композитного изделия.

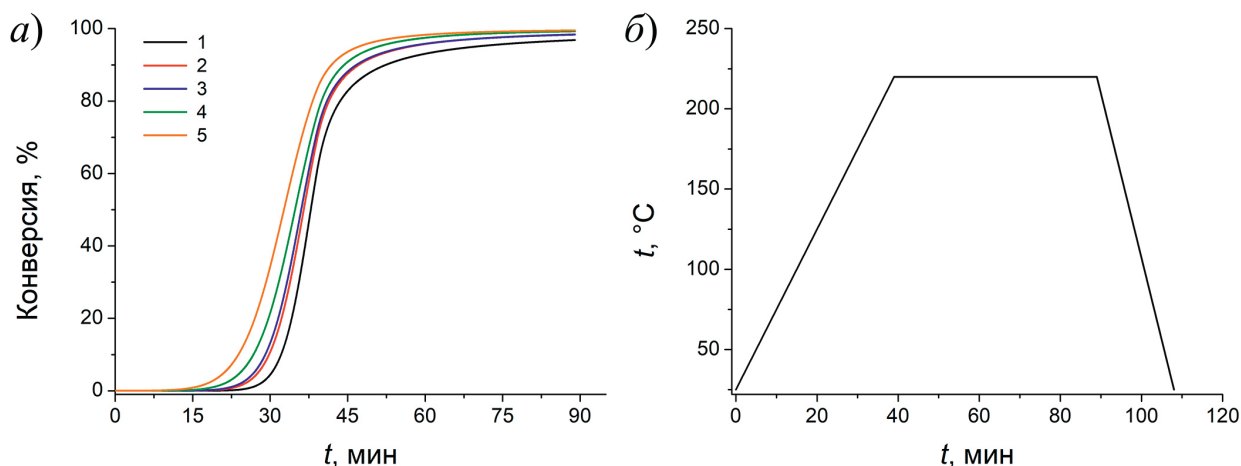


Рис. 7. Конверсия бензоксазинового связующего в концентрических слоях образца (содержание 2,5-дигидроксибензойной кислоты (%) составляет 0.00 (кривая 1), 0.50 (кривая 2), 1.0 (кривая 3), 1.5 (кривая 4) и 2.0 (кривая 5)) (а) и оптимизированный одноступенчатый режим отверждения бензоксазинового связующего с градиентом состава (б)

Fig. 7. Conversion of benzoxazine binder in the concentric layers of the sample (2,5-dihydroxybenzoic acid content (%) 0.00 (curve 1), 0.50 (curve 2), 1.0 (curve 3), 1.5 (curve 4), and 2.0 (curve 5)) (a) and an optimized single-stage curing mode of benzoxazine binder with the composition gradient (b)

На основе кинетических данных, полученных из ДСК термограмм, с помощью программы Thermokinetics установлен режим отверждения бензоксазинового связующего, исходя из условия достижения постоянной скорости отверждения, соответствующей линейному росту степени конверсии. На основе расчетных данных предложен оптимальный (одноступенчатый) режим отверждения системы бензоксазин–катализатор (рис. 7, б).

Заключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс отверждения бензоксазиновой смолы под действием различных катализаторов, среди которых наиболее эффективным является 2,5-дигидроксибензойная кислота. Показано, что ее добавление обеспечивает снижение температуры отверждения БА-а, причем 2 %-ное содержание катализатора можно считать достаточным для получения удовлетворительных результатов. Градиентное распределение катализатора по толщине изделия позволяет регулировать процесс отверждения изделий из бензоксазинового связующего. Моделирование изменения температуры и степени конверсии во времени для бензоксазинового связующего с градиентом состава в концентрических слоях цилиндрического образца дает возможность исключить перегрев в процессе отверждения за счет градиентного распределения катализатора по толщине изделия. Проведена оптимизация процесса отверждения бензоксазинового связующего и предложен одноступенчатый режим нагрева.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Li X.K., Zhang A.P., Bian J., Ni K.Y., Zhao W., Yang K.C., Lin H.L., Chen D.Q. Progress on the simulation, synthesis, processing and application of high performance thermosetting polybenzoxazine resin and its composites: A review // *Prog. Org. Coat.* 2024. V. 192. Art. 108506. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108506>.
2. Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers // *Polymers*. 2021. V. 13, No 8. Art. 1260. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.
3. Zhang S., Yang A., He P., Wang Y., Liu Y., Li G., Ren J., Han R. How does prepolymerization affect the curing and properties of the thermosetting resins—benzoxazine resin as an example // *Prog. Org. Coat.* 2024. V. 189. Art. 108291. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108291>.
4. Ye J., Fan Z., Zhang S., Liu X. Improved curing reactivity, thermal resistance and mechanical properties of furylamine-based benzoxazine using melamine as an amine source // *Polym. Adv. Technol.* 2023. V. 34, No 4. P. 1253–1264. <https://doi.org/10.1002/pat.5967>.
5. Yang X., Zhu Z., Wang P., Lei W., Zhong F., Li Y., Feng W. Low-temperature gelling phenomenon for a class of slow-curing phthalonitrile-benzoxazine resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2024. V. 141, No 6. Art. e54917. <https://doi.org/10.1002/app.54917>.
6. Kaya G., Kiskan B., Yagci Y. Phenolic naphthoxazines as curing promoters for benzoxazines // *Macromolecules*. 2018. V. 51, No 5. P. 1688–1695. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00218>.
7. Zhang K., Tan X., Wang Y., Ishida H. Unique self-catalyzed cationic ring-opening polymerization of a high performance deoxybenzoin-based 1,3-benzoxazine monomer // *Polymer*. 2019. V. 168. P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.089>.
8. Martos A., Sebastián R.M., Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 108. P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.025>.
9. Ren S., Tian F., Xiao F., Peng Z., Du Y. Polymerization behaviors and properties of benzoxazine resins based-on meta-substituted anilines // *Thermochim. Acta.* 2024. V. 736. Art. 179743. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179743>.
10. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure // *Polymer*. 2013. V. 54, No 12. P. 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.063>.
11. Zhang S., Ran Q., Fu Q., Gu Y. Controlled polymerization of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its properties tailored by Lewis acids // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 139. P. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.016>.
12. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 12. P. 4616–4622. <https://doi.org/10.1021/ma2007893>.
13. Zhang T., Bonnaud L., Raquez J.-M., Poorteman M., Olivier M., Dubois P. Cerium salts: An efficient curing catalyst for benzoxazine based coatings // *Polymers*. 2020. V. 12, No 2. Art. 415. <https://doi.org/10.3390/polym12020415>.
14. Devaraju S., Eswar P., Gangadhar Reddy T., Ravi Kumar K. Metal salts used as an efficient catalyst to reduce the ring opening polymerization temperature of benzoxazines // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2022. V. 59, No 8. P. 567–573. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2098144>.
15. Yang W., Xie Y., Chen J., Huang C., Xu Y., Lin Y. Metal ion-catalyzed low-temperature curing of urushiol-based polybenzoxazine // *Front. Chem.* 2022. V. 10. Art. 879605. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.879605>.

16. Zhang X., Mohamed M.G., Xin Z., Kuo S.-W. A tetraphenylethylene-functionalized benzoxazine and copper(II) acetylacetonate form a high-performance polybenzoxazine // *Polymer*. 2020. V. 201. Art. 122552. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122552>.
17. Zhang X., Hu W., Pei L., Zhao S., Zhang C., Wang Z. In(NO₃)₃ catalyzed curing reaction of benzoxazine // *High Perform. Polym.* 2020. V. 32, No 6. P. 702–709. <https://doi.org/10.1177/0954008319899128>.
18. Akkus B., Kiskan B., Yagci Y. Counterion effect of amine salts on ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines // *Macromol. Chem. Phys.* 2019. V. 220, No 1. Art. 1800268. <https://doi.org/10.1002/macp.201800268>.
19. Mahadik-Khanolkar S., Donthula S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Polybenzoxazine aerogels. 1. High-yield room-temperature acid-catalyzed synthesis of robust monoliths, oxidative aromatization, and conversion to microporous carbons // *Chem. Mater.* 2014. V. 26, No 3. P. 1303–1317. <https://doi.org/10.1021/cm403483p>.
20. Rodríguez R.B., Iguchi D., Erra-Balsells R., Salum M.L., Froimowicz P. Design and effects of the cinnamic acids chemical structures as organocatalyst on the polymerization of benzoxazines // *Polymers*. 2020. V. 12, No 7. Art.1527. <https://doi.org/10.3390/polym12071527>.
21. Mydeen K.M., Ramachandran S., Krishanasamy B., Muthukaruppan A. Studies on catalyst assisted low-temperature curing of benzoxazines // *React. Funct. Polym.* 2024. V. 198. Art. 105880. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105880>.
22. Ribeiro F.W.M., Omari I., Thomas G.T., Paul M., Williams P.J.H., McIndoe J.S., Correra T.C. Microstructural analysis of benzoxazine cationic ring-opening polymerization pathways // *Macromol. Rapid Commun.* 2024. V. 45, No 2. Art. 2300470. <https://doi.org/10.1002/marc.202300470>.
23. Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Никитин В.С., Антипин И.С., Амирова Л.М. Порошковые эпокси-бензоксазиновые связующие для получения армированных композитов с градиентом матрицы // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2024. Т. 166, кн. 4. С. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>.
24. Андрианова К.А., Никитин В.С., Амиров Р.Р., Антипин И.С., Амирова Л.М. Углепластик с градиентом состава матрицы на основе бензоксазин-фталонитрильных композиций // *Вопросы материаловедения*. 2024. Т. 120, № 4. С. 78–87.
25. Антипин И.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Мадиярова Г.М., Шумилова Т.А., Казымова М.А., Амиров Р.Р. Безрастворный синтез бензоксазиновых мономеров различного строения и полимеры на их основе // *Вестник Технологического университета*. 2023. Т. 26, № 9. С. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17.
26. ISO 11357-5:2013. Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. ISO TC 61/SC 5, 2013. 10 p.
27. Khamidullin O.L., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirova L.M. The process of curing epoxy–amine resins with a composition gradient in thick-walled cylindrical products // *J. Mater. Sci.* 2025. V. 60, No 11. P. 5267–5279. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10748-2>.
28. Thomas P.H. On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling // *Trans. Faraday Soc.* 1958. V. 54. P. 60–65. <https://doi.org/10.1039/TF9585400060>.

References

1. Li X.K., Zhang A.P., Bian J., Ni K.Y., Zhao W., Yang K.C., Lin H.L., Chen D.Q. Progress on the simulation, synthesis, processing and application of high performance thermosetting polybenzoxazine resin and its composites: A review. *Prog. Org. Coat.*, 2024, vol. 192, art. 108506. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108506>.
2. Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 8, art. 1260. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.

3. Zhang S., Yang A., He P., Wang Y., Liu Y., Li G., Ren J., Han R. How does prepolymerization affect the curing and properties of the thermosetting resins—benzoxazine resin as an example. *Prog. Org. Coat.*, 2024, vol. 189, art. 108291. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108291>.
4. Ye J., Fan Z., Zhang S., Liu X. Improved curing reactivity, thermal resistance and mechanical properties of furylamine-based benzoxazine using melamine as an amine source. *Polym. Adv. Technol.*, 2023, vol. 34, no. 4, pp. 1253–1264. <https://doi.org/10.1002/pat.5967>.
5. Yang X., Zhu Z., Wang P., Lei W., Zhong F., Li Y., Feng W. Low-temperature gelling phenomenon for a class of slow-curing phthalonitrile-benzoxazine resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2024, vol. 141, no. 6, art. e54917. <https://doi.org/10.1002/app.54917>.
6. Kaya G., Kiskan B., Yagci Y. Phenolic naphthoxazines as curing promoters for benzoxazines. *Macromolecules*, 2018, vol. 51, no. 5, pp. 1688–1695. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00218>.
7. Zhang K., Tan X., Wang Y., Ishida H. Unique self-catalyzed cationic ring-opening polymerization of a high performance deoxybenzoin-based 1,3-benzoxazine monomer. *Polymer*, 2019, vol. 168, pp. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.089>.
8. Martos A., Sebastián R.M., Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. *Eur. Polym. J.*, 2018, vol. 108, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.025>.
9. Ren S., Tian F., Xiao F., Peng Z., Du Y. Polymerization behaviors and properties of benzoxazine resins based-on meta-substituted anilines. *Thermochim. Acta*, 2024, vol. 736, art. 179743. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179743>.
10. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 12, pp. 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.063>.
11. Zhang S., Ran Q., Fu Q., Gu Y. Controlled polymerization of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its properties tailored by Lewis acids. *React. Funct. Polym.*, 2019, vol. 139, pp. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.016>.
12. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 12, pp. 4616–4622. <https://doi.org/10.1021/ma2007893>.
13. Zhang T., Bonnaud L., Raquez J.-M., Poorteman M., Olivier M., Dubois P. Cerium salts: An efficient curing catalyst for benzoxazine based coatings. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2, art. 415. <https://doi.org/10.3390/polym12020415>.
14. Devaraju S., Eswar P., Gangadhar Reddy T., Ravi Kumar K. Metal salts used as an efficient catalyst to reduce the ring opening polymerization temperature of benzoxazines. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2022, vol. 59, no. 8, pp. 567–573. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2098144>.
15. Yang W., Xie Y., Chen J., Huang C., Xu Y., Lin Y. Metal ion-catalyzed low-temperature curing of urushiol-based polybenzoxazine. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, art. 879605. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.879605>.
16. Zhang X., Mohamed M.G., Xin Z., Kuo S.-W. A tetraphenylethylene-functionalized benzoxazine and copper(II) acetylacetonate form a high-performance polybenzoxazine. *Polymer*, 2020, vol. 201, art. 122552. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122552>.
17. Zhang X., Hu W., Pei L., Zhao S., Zhang C., Wang Z. $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ catalyzed curing reaction of benzoxazine. *High Perform. Polym.*, 2020, vol. 32, no. 6, pp. 702–709. <https://doi.org/10.1177/0954008319899128>.
18. Akkus B., Kiskan B., Yagci Y. Counterion effect of amine salts on ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines. *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, vol. 220, no. 1, art. 1800268. <https://doi.org/10.1002/macp.201800268>.
19. Mahadik-Khanolkar S., Donthula S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Polybenzoxazine aerogels. 1. High-yield room-temperature acid-catalyzed synthesis of robust monoliths, oxidative aromatization, and conversion to microporous carbons. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 3, pp. 1303–1317. <https://doi.org/10.1021/cm403483p>.

20. Rodríguez R.B., Iguchi D., Erra-Balsells R., Salum M.L., Froimowicz P. Design and effects of the cinnamic acids chemical structures as organocatalyst on the polymerization of benzoxazines. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 7, art.1527. <https://doi.org/10.3390/polym12071527>.
21. Mydeen K.M., Ramachandran S., Krishanasamy B., Muthukaruppan A. Studies on catalyst assisted low-temperature curing of benzoxazines. *React. Funct. Polym.*, 2024, vol. 198, art. 105880. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105880>.
22. Ribeiro F.W.M., Omari I., Thomas G.T., Paul M., Williams P.J.H., McIndoe J.S., Correra T.C. Microstructural analysis of benzoxazine cationic ring-opening polymerization pathways. *Macromol. Rapid Commun.*, 2024, vol. 45, no. 2, art. 2300470. <https://doi.org/10.1002/marc.202300470>.
23. Amirov R.R., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Antipin I.S., Amirova L.M. Epoxy-benzoxazine powder binders for producing reinforced composites with a matrix gradient. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 4, pp. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>. (In Russian)
24. Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirov R.R., Antipin I.S., Amirova L.M. Carbon fiber with a gradient of matrix composition based on benzoxazinephthalonitrile compositions. *Vopr. Materialoved.*, 2024, vol. 120, no. 4, pp. 78–87. (In Russian)
25. Antipin I.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Madiyarova G.M., Shumilova T.A., Kazymova M.A., Amirov R.R. Solutionless synthesis of benzoxazine monomers of different structures and polymers based on them. *Herald Technol. Univ.*, 2023, vol. 26, no. 9, pp. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17. (In Russian)
26. ISO 11357-5:2013. Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. ISO TC 61/SC 5, 2013. 10 p.
27. Khamidullin O.L., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirova L.M. The process of curing epoxy–amine resins with a composition gradient in thick-walled cylindrical products. *J. Mater. Sci.*, 2025, vol. 60, no. 11, pp. 5267–5279. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10748-2>.
28. Thomas P.H. On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, vol. 54, pp. 60–65. <https://doi.org/10.1039/TF9585400060>.

Информация об авторах

Вадим Сергеевич Никитин, аспирант кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: vadim98@mail.ru

Лилия Миниахмедовна Амирова, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Кристина Александровна Андрианова, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: KAAndrianova@kai.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Рустэм Рафаэлевич Амиров, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: ramirov@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Author Information

Vadim S. Nikitin, Postgraduate Student, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *vadim98@mail.ru*

Liliya M. Amirova, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *amirovaliliyam@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Kristina A. Andrianova, Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *KAAAndrianova@kai.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Rustem R. Amirov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *ramirov@kpfu.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Поступила в редакцию 25.06.2025

Принята к публикации 31.10.2025

Received June 25, 2025

Accepted October 31, 2025