

**В. С. Никитин, А. Е. Гресь, Л. М. Амирова,
К. А. Андрианова, И. С. Антипин, Р. Р. Амиров**

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКСАЗИН-ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: фталонитрил, бензоксазин, кислотный катализатор, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, порошковое напыление, углепластик.

Для ускорения процесса отверждения бензоксазин-фталонитрильных композиций использован кислотный катализатор – бензойная кислота. В программе Thermokinetics проведен расчет кинетических процессов отверждения бензоксазин-фталонитрильных составов с различным содержанием катализатора. Показано, что введение катализатора в количестве до 2 масс. % достаточно для эффективного снижения температуры начала отверждения бензоксазин-фталонитрильной композиции. Процесс отверждения бензоксазин-фталонитрильных композиций изучен методом ИК-спектроскопии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что введение катализатора – бензойной кислоты в бензоксазин-фталонитрильное связующее позволяет эффективно снизить температуру начала отверждения. Методом динамического механического анализа показано, что бензоксазин-фталонитрильная композиция, содержащая катализатор, после отверждения имеет температуру стеклования около 212 °С. На основе полученных данных разработан состав порошкового связующего для получения углепластиков. Сухие препреги получали методом порошкового напыления бензоксазин-фталонитрильного связующего в электростатическом поле на углеродную ткань. Были выбраны режимы консолидации углепластиковой пластины из сухих препрегов. Для оптимизации процесса термоформования консолидированных пластин на основе бензоксазин-фталонитрильных связующих с применением реокинетической модели был подобран температурно-временной режим частичного отверждения связующего. Степень отверждения связующего около 20 % достигается при выдержке температуре 120 °С в течение 7 минут. С учетом полученных данных был предложен технологический режим термопрессования изделий из углепластиковой консолидированной пластины на основе бензоксазин-фталонитрильного связующего, содержащего катализатор.

**V. S. Nikitin, A. Ye. Gres', L. M. Amirova,
K. A. Andrianova, I. S. Antipin, R. R. Amirov**

PRODUCTION OF CARBON FIBER-REINFORCED RESIN BASED ON BENZOXAZINE-PHTHALONITRILE COMPOSITIONS CATALYZED BY BENZOIC ACID

Keywords: phthalonitrile, benzoxazine, acid catalyst, IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, powder coating, carbon fiber.

To accelerate the curing process of benzoxazine-phthalonitrile compositions, an acid catalyst, benzoic acid, was used. The Thermokinetics program was used to calculate the kinetic processes of curing benzoxazine-phthalonitrile compositions with different catalyst contents. It was shown that the introduction of the catalyst in an amount of up to 2 wt.% is sufficient to effectively reduce the curing onset temperature of the benzoxazine-phthalonitrile composition. The curing process of benzoxazine-phthalonitrile compositions was studied using IR spectroscopy. Using differential scanning calorimetry, it was shown that the introduction of the catalyst, benzoic acid, into the benzoxazine-phthalonitrile binder allows for an effective reduction in the curing onset temperature. Using dynamic mechanical analysis, it was shown that the benzoxazine-phthalonitrile composition containing the catalyst has a glass transition temperature of about 212 °C after curing. Based on the data obtained, a powder binder composition was developed for producing carbon fiber reinforced plastics. Dry prepregs were obtained by powder spraying of benzoxazine-phthalonitrile binder in an electrostatic field on carbon fabric. Consolidation modes of carbon fiber plate from dry prepregs were selected. To optimize the process of thermoforming consolidated plates based on benzoxazine-phthalonitrile binders using a rheokinetic model, a temperature-time mode of partial curing of the binder was selected. The degree of curing of the binder of about 20% is achieved by maintaining a temperature of 120 °C for 7 minutes. Taking into account the obtained data, a technological mode of thermopressing of products from a carbon fiber consolidated plate based on a benzoxazine-phthalonitrile binder containing a catalyst was proposed.

Введение

В последние годы высокотемпературные углепластики становятся все более востребованными на мировом рынке, так как строительство современных космических и летательных аппаратов невозможно представить без материалов, сочетающих в себе такие свойства, как устойчивость к действию высоких температур и механических нагрузок. Такие материалы широко используются в двигателях самолетов, а также в планерах, гондолах двигателей и воздуховодах для горячего воздуха.

Фталонитрильные смолы благодаря высокой термостойкости и хорошим механическим свойствам обладают большим потенциалом в качестве связующих для углепластиков конструкционного назначения [1]. Одним из факторов, ограничивающих их применение, является высокая температура отверждения, для снижения которой требуется использование различных инициаторов [2]. Регулирование температуры и тепловыделения в процессе отверждения фталонитрильных смол возможно путем создания систем двойного отверждения, например, на основе фталонитрилов и

бензоксазинов. Было установлено, что в таких композициях имеет место так называемое «двойное отверждение», когда активные частицы, высвобождаемые при раскрытии кольца бензоксазина, могут способствовать полимеризации фталонитрила [3, 4]. Отверждение бензоксазинов включает термическую катионную полимеризацию с раскрытием кольца, на которую могут влиять различные факторы, такие как катализаторы, сомомеры, температура и время [5]. Как новый термореактивный полимер, полибензоксазин отличается термической стабильностью, низкой усадкой и химической стойкостью. [6, 7]. Кроме того, бензоксазины являются достаточно дешевыми по сравнению с фталонитрильными смолами, что позволяет снизить стоимость фталонитрил-бензоксазиновых связующих. Последовательное выделение тепла, происходящее в системах двойного отверждения, может облегчить управление температурой отверждения и градиентом конверсии, что особенно важно при получении **массивных** композитных деталей [8]. В работе [9] был разработан состав термореактивного связующего с различными соотношениями фталонитрила и бензоксазина посредством реакции между анилином и 3-аминофеноксифталонитрилом в присутствии 4,4'-**бифенола** и формальдегида. Стадии двойного отверждения были отнесены к полимеризации с раскрытием цикла оксазиновых колец и полимеризации с образованием цикла нитрильных групп.

Процесс отверждения фталонитрильной смолы, содержащей бензоксазин, ранее уже изучался и в литературе был предложен и подробно обсужден возможный процесс полимеризации [10-12]. Были рассчитаны энергии активации реакций бензоксазиновой и нитрильной групп и предложены математические модели реакций отверждения. Для этого последовательные двойные экзотермические термограммы были разделены с помощью программного обеспечения PeakFit v4.12 и проанализированы как независимые процессы реакции [13]. Результаты показали, что полимеризация нитрила промотирована синергетическими каталитическими эффектами аминных структур и активного водорода, образующегося при раскрытии бензоксазиновых колец [14].

В работе [15] был синтезирован бензоксазиновый мономер, содержащий как норборненовые, так и фталонитрильные функциональные группы (о HPNI-арн). Было показано, что фталонитрил в данной системе может быть полимеризован при относительно более низкой температуре без добавления катализаторов, что указывает на существование самокаталитического эффекта во время полимеризации.

Таким образом, анализ литературы показывает, что процесс отверждения фталонитрильных смол может регулироваться введением бензоксазинов. Получение фталонитрил-бензоксазиновых термореактивных связующих возможно путем создания смесевых композиций. Ранее в работе [16]

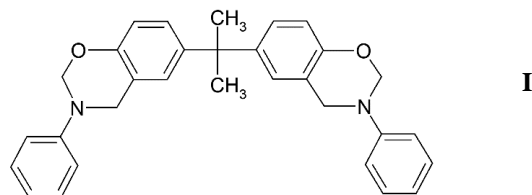
нами было показано, что использование смесевых композиций на основе бензоксазина и фталонитрила немного сдвигает начало отверждения в область более низких температур по сравнению с отверждением чистого бензоксазинового и фталонитрильного связующих. Однако для эффективного снижения температуры отверждения фталонитрильной смолы необходимо вводить большое количество бензоксазина, что приводит к снижению теплостойкости фталонитрильных полимеров. Снижение температуры отверждения бензоксазин-фталонитрильных композиций возможно путем дополнительного введения катализаторов раскрытия кольца бензоксазиновых смол. В литературе показано, что для ускорения полимеризации бензоксазинов используется ряд органических кислот [17], одна из которых была выбрана в данной работе в качестве катализатора.

Целью данной работы было изучение процесса отверждения бензоксазин-фталонитрильных композиций в присутствии кислотного катализатора и оптимизация режима формования углепластика на основе исследуемого связующего.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали:

- бензоксазин на основе бисфенола А, параформа и анилина (ВА-а) (структура I), синтезированный безрастворным методом [18], по методике, предложенной в работе [19].



- твердое фталонитрильное связующее марки ФНИ350 (ИТЕКМА, г.Москва) ТУ 20.14.43-002-73047899-2020 от производителя АО «ИНУМиТ».

- бензойная кислота C_6H_5COOH с молекулярной массой 122,12 и температурой плавления 122,4°C использовалась в качестве катализатора.

Порошковые бензоксазин-фталонитрильные композиции получали следующим образом. Предварительно измельченные бензоксазиновую и фталонитрильную смолы смешивали в необходимой пропорции, сплавляли при температуре 100°C, затем охлаждали и измельчали до получения однородного порошка. В полученную смесь добавляли необходимое количество катализатора и тщательно перемешивали. Измельчение твердых компонентов проводили при комнатной температуре с помощью ультразвуковой мельницы ZM 200 (Retsch). Размер частиц определяли на микроскопе OLYMPUS GX51, среднечисловой размер частиц составлял примерно 10-20 мкм, частицы с размером ~~частиц~~ более 70 мкм отсутствовали. Смешение измельченных твердых компонентов проводили с помощью двухшнекового смесителя Scientific LTE 16-40 (Labtech Engineering) при температуре 60°C.

Масс-спектры реакционных смесей бензоксазинов получали на Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, California, USA). Интенсивный пик, соответствует целевому соединению: $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+$ + 463.2390 m/z (теоретическое значение = 463.2380 m/z), также фиксируется пик, соответствующий димеризованному бисбензоксазину: $[C_{62}H_{61}N_4O_4]^+$ + 925.4681 m/z.

Процесс отверждения связующих изучали на дифференциальном сканирующем калориметре модели 204 F1 Phoenix (Netzsch, Germany) по ISO 11357-5 при скоростях нагрева 1, 2,5 и 5 К/мин. Кинетический анализ проводили на основе данных ДСК с применением программного обеспечения Thermokinetics 3 (Netzsch, Germany).

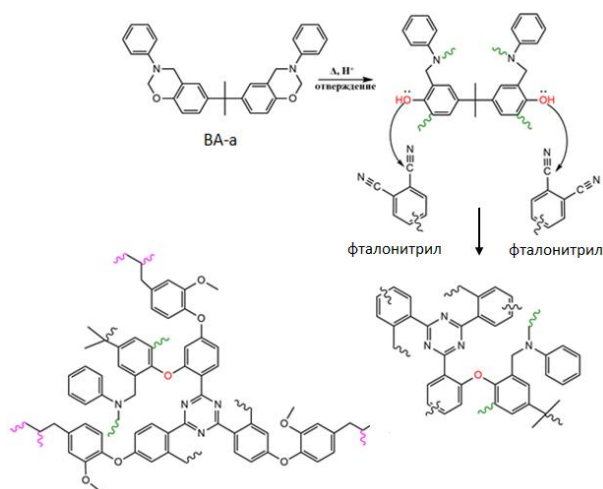
ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре TENSOR 27 (BRUKER) при следующих параметрах: накопление 32 скана, диапазон съемки 4000-400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с высушенным KBr.

Теплостойкость отвержденных полимеров на основе бензоксазин-фталонитрильных композиций определяли на приборе DMA Q800 (TA Instruments) согласно ASTM E 1640-94 при деформации с амплитудой 0,1%, частоте 1 Гц и скорости нагрева 5 К/мин.

Электростатическое напыление порошкового связующего на углеткань проводили в переносном комплексе "МИНИСТАРТ" с помощью пистолета-распылителя СТАРТ-50.

Результаты и обсуждение

Особенности взаимодействия бензоксазинов и фталонитрилов при получении полимеров хорошо изучены в литературе [3, 4]. Химическая реакция взаимодействия данных компонентов приведена ниже:



На рисунке 1 представлены кривые ДСК процесса отверждения чистых компонентов (бензоксазина и фталонитрила) и бензоксазин-фталонитрильной композиции с содержанием фталонитрила 50 масс.% с катализатором и без катализатора. Из рисунка 1 видно, что максимальную температуру отверждения имеет фталонитрильное связующее (кривая 1). Использование смесевой композиций сдвигает

начало отверждения в область более низких температур по сравнению с отверждением чистого бензоксазинового (кривая 2) и фталонитрильного (кривая 1) связующих. Температура начала отверждения бензоксазин-фталонитрильной композиции с катализатором (кривая 4) сдвигается в область более низких температур почти на 20°C по сравнению с аналогичным составом без катализатора (кривая 3).

Для лучшего понимания процесса отверждения были сняты ИК спектры бензоксазин-фталонитрильной композиции с массовым соотношением компонентов 50:50. ИК-спектры снимали до и после отверждения бензоксазин-фталонитрильной композиции (рис.2). Полученные спектры соответствуют литературным данным. Наибольший интерес представляет пик 1716 cm^{-1} , который соответствует нитрильной группе $C\equiv N$, уменьшение данного пика говорит о процессе отверждения фталонитрила. А уменьшение пика 947 cm^{-1} является ключевым признаком раскрытия оксазинового кольца, OH группа которого активно способствует ускорению процесса отверждения фталонитрила.

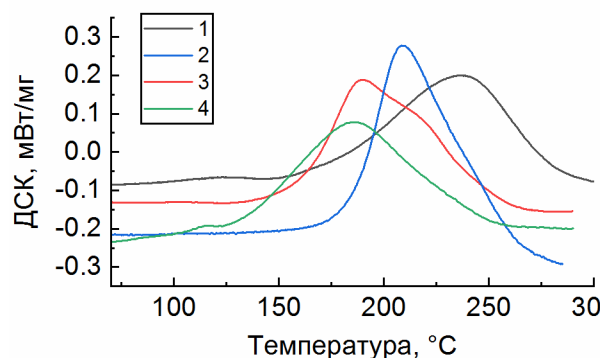


Рис. 1 – ДСК кривые составов: 1 - ФНИ350, 2 – Ва-а, 3 - ФНИ350 (50%)+Ва-а(50%), 4 - ФНИ350 (50%)+Ва-а(50%)+бензойная кислота (2%)

Fig. 1 – DSC curves of compositions: 1 - FNI350, 2 - Ba-a, 3 - FNI350 (50%)+Ba-a(50%), 4 - FNI350 (50%)+Ba-a(50%)+benzoic acid (2%)

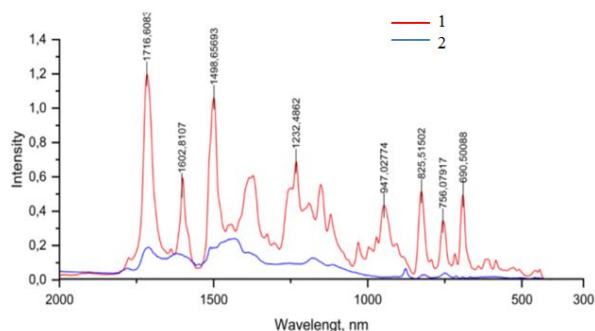


Рис. 2 – ИК спектры бензоксазин-фталонитрильной композиции ФНИ350 (50%)+Ва-а(50%) до (1) и после (2) отверждения

Fig. 2 – IR spectra of the benzoxazine-phthalocyanine composition FNI350 (50%)+Ba-a(50%) before (1) and after (2) curing

Для выбора оптимальной концентрации катализатора проводили расчет кинетических параметров процесса отверждения бензоксазин-фталонитрильной композиции в программе Thermokinetics по двустадийной модели. Сравнение энергии активации процесса отверждения составов с разной концентрацией бензойной кислоты (0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 масс.%) показывает, что повышение концентрации катализатора до 2 масс.% увеличивает реакционную способность бензоксазина, дальнейшее увеличение концентрации катализатора практически не оказывает влияния на энергию активации. Поэтому для дальнейшей работы использовали составы с концентрацией бензойной кислоты 2%.

Так как фталонитрил обладает большей теплостойкостью, чем бензоксазин, и добавление бензоксазина может снижать температуру стеклования полимера, был проведен динамический механический анализ отвержденного полимера на основе бензоксазин-фталонитрильной композиции, с содержанием 2% бензойной кислоты (рис.3). Как видно из рисунка 3 температура стеклования является достаточно высокой и составляет 212°C. Изменяя соотношение бензоксазина и фталонитрила, можно регулировать свойства смеси, изменяя концентрацию компонентов, тем самым найти компромисс между параметрами отверждения и теплостойкостью.

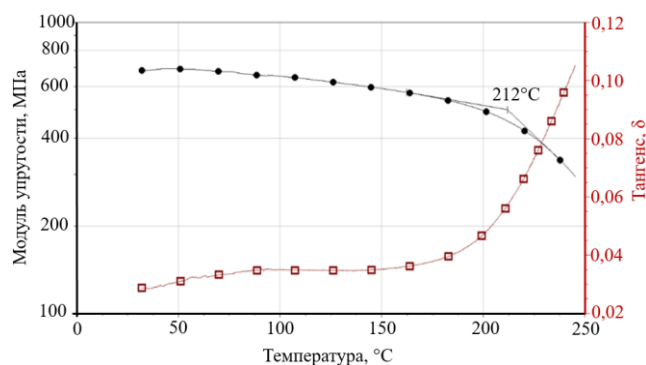


Рис. 3 – ДМА анализ состава ФНИ350(50%)+Ba-a(50%)+ бензойная кислота (2%) после отверждения

Fig. 3 – DMA analysis of the composition of FNI350(50%)+Ba-a(50%)+ benzoic acid (2%) after curing

На основе полученных данных был предложен состав бензоксазин-фталонитрильных связующих для получения углепластиков. Так как бензоксазин-фталонитрильная композиция представляет собой твердое связующее для производства углепластика была использована технология порошкового напыления в электростатическом поле. Для получения сухих препрегов на слой углеткани напыляли связующее (рис.4). Электростатическое напыление полимера на углеткань проводили в переносном комплексе для нанесения порошковых покрытий "МИНИСТАРТ" с помощью пистолета-распылителя порошковой краски СТАРТ-50. Углеткань закрепляли в токопроводящей рамке и подсоединяли к токопроводнику камеры. Связующее

с содержанием 50-60 мас.%. напыляли на обе стороны углеткани ~~связующего~~ После напыления необходимо было произвести оплавление связующего для более равномерного его распределения по углеродному волокну. Оплавление проводили при температуре 110°C, так как при данной температуре вязкость эффективно снижается [16], но отверждения в данном диапазоне температур еще не происходит. Сканирование ткани до и после напыления позволяет сделать вывод о том, что связующее распределилось равномерно, оставляя пустоты между нитями, что облегчит удаление воздуха при формовании (рис.4).

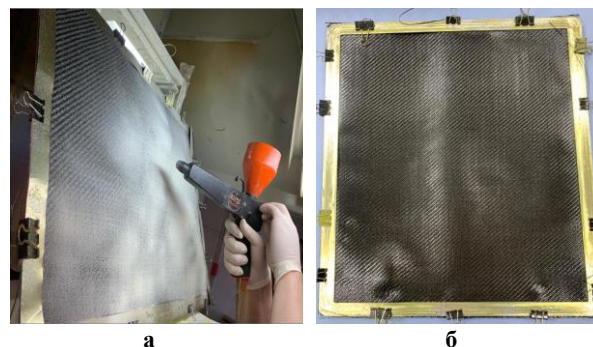


Рис. 4 – Процесс порошкового напыления бензоксазин-фталонитрильного связующего на углеткань (а) и внешний вид углеткани после оплавления связующего (б)

Fig. 4 – Process of powder coating benzothiazine-phthalocyanine binder onto carbon fabric (a) and appearance of carbon fabric after melting the binder (b)

После проведения процесса оплавления связующего ткани охлаждали и получали сухие препреги. Сухие препреги можно консолидировать в пластину толщиной до 10 мм, что соответствует, например, 42 слоям углеткани с поверхностной плотностью 200 г/см². Процесс консолидации состоит из следующих этапов: сборка заложенного количества слоев сухого препрега с нужной укладкой, помещение заготовки в вакуумный мешок и дальнейший её нагрев. При консолидации важно, чтобы температура заготовки была выше температуры, при которой вязкость связующего минимальна, но ниже температуры начала отверждения связующего. Режим консолидации пластины был выбран на основании приведенных выше данных ДСК и данных реометрии [16]. После сборки пакета создавали вакуум с остаточным давлением 5 мбар, затем поднимали температуру до 110 °C со скоростью 5°C/мин и выдерживали 5-10 мин.

Углепластиковая консолидированная пластина может использоваться для формования изделий методом термопрессования. Однако в процессе термопрессования при повышении температуры вязкость порошкового связующего может значительно снижаться до значений 1–10 Па·с, что является слишком низким значением для обеспечения условий трения со смазкой в процессе прессования. Повысить вязкость термореактивного

связующего возможно путем предотвращения, что было продемонстрировано ранее для эпокси-бензоксазиновых и цианэфирных связующих [20]. Для оптимизации процесса термоформования консолидированных пластин на основе бензоксазин-фталонитрильных связующих с применением реокинетической модели был подобран температурно-временной режим частичного отверждения связующего. Оптимальные значения вязкости связующего 50–350 Па·с при температуре 120 °С, в соответствии с реокинетической моделью достигаются при 20 % конверсии связующего. Достигнутая степень отверждения связующего создает оптимальные реологические условия термоформования, обеспечивая значения вязкости в диапазоне 75–350 Па·с, в течение 7 минут. Данного времени достаточно для завершения процесса термоформования при минимальных значениях коэффициента трения.

С учетом полученных данных был предложен технологический режим термопрессования изделий из углепластиковой консолидированной пластины на основе бензоксазин-фталонитрильного связующего, содержащего катализатор. Для прессования изделия полученные консолидированные пластины, необходимо закрепить в передвижной раме на пружинах, предварительно нагреть до температуры 120°С, затем произвести прессование при давлении 3 бар при начальной температуре оснастки (пресса) 160°С с последующим ее подъемом до 220°С и выдержкой при данной температуре в течении 1 часа. При этом по сравнению с режимом прессования углепластикового изделия на основе бензоксазин-фталонитрильного связующего без добавления катализатора [16] возможно снижение максимальной температуры прессования с 250 до 220°С.

Заключение

Показано, что использование бензоксазин-фталонитрильных смесей позволяет снизить температуру отверждения высокотемпературных фталонитрильных связующих. Использование бензойной кислоты в качестве катализатора еще более эффективно снижает температуру начала отверждения бензоксазин-фталонитрильной композиции. Методом динамического механического анализа показано, что после отверждения бензоксазин-фталонитрильный полимер имеет температуру стеклования около 212°С. Разработанный состав является перспективным связующим для получения углепластика методом порошкового напыления. Выбраны режимы консолидации углепластиковой пластины из сухих препрегов. Предложен технологический режим термопрессования изделий из углепластиковой консолидированной пластины на основе бензоксазин-фталонитрильного связующего, содержащего катализатор.

Работа выполнена за счет средств проекта № FZSM-2023-0018 государственного задания.

Литература

1. H. Gu, C. Gao, A. Du, Y. Guo, H. Zhou, T. Zhao, N. Naik, Z. Guo, *J. Mater. Chem.*, **10**, 8, 2925-2937 (2022). DOI: 10.1039/D1TC05715D.
2. B. A. Bulgakov, O. S. Morozov, I. A. Timoshkin, A.V. Babkin, A.V. Kepman, *Polym. Sci., Series C*, **63**, 64-101 (2021). DOI: 10.1134/S1811238221010021.
3. Q. Li, S. Zhang, J. Ye, X. Liu, *Eur. Polym. J.*, **180**, Article 111472. (2022). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111472.
4. X. Xu, M. Xu, D. Ren, T. Liu, B. Li, Y. Liu, T. Li, *Polymer*, **267**, Article 125643 (2023). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125643.
5. B. Kışkan, F. Ş. Güngör, *ITU ARI Bulletin of Istanbul Technical University*, **55**, 1, 37-44 (2023). DOI: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00017-4.
6. B. Lochab, M. Monisha, N. Amarnath, P. Sharma, S. Mukherjee, H. Ishida, *Polymers*, **13**, 8, Article 1260 (2021). DOI: 10.3390/polym13081260.
7. X. K. Li, A. P. Zhang, J. Bian, K.Y. Ni, W. Zhao, *Prog. Org. Coat.*, **192**, Article 108506, (2024). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108506.
8. M. Romero, X. F.-F. Ramis, *Polym. Int.*, **68**, 3, 527-545. (2019).
9. L. Chen, D. Ren, S. Chen, K. Li, M. Xu, X. Liu, *Polym. Test.*, **74**, 127-137 (2019). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.032.
10. Z. Li, Y. Guo, G. Wang, S. Xu, Y. Han, X. Liu, Z. Luo, L. Ye, H. Zhou, T. Zhao, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 12, 2936-2942 (2018). DOI:10.1002/pat.4413.
11. L. Chen, D.X. Ren, S.J. Chen, H. Pan, M.Z. Xu, X.B. Liu, *eXPRESS Polym. Lett.*, **13**, 5, 456-468 (2019). DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.38.
12. M. Xu, M. Liu, S. Dong, X. Liu, *J. Mater. Sci.*, **48**, 8108-8116 (2013). DOI: 10.1007/s10853-013-7623-z.
13. M. Xu, Y. Luo, Y. Lei, X. Liu, *Polym. Test.*, **55**, 38-43 (2016). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.08.008.
14. M. Xu, D. Ren, L. Chen, K. Li, X. Liu, *Polymer*, **143**, 28-39 (2018). DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.004.
15. K. Zhang, X. Yu, Y. Wang, Y. Liu, *ACS Applied Polymer Materials*, **1**, 10, 2713-2722 (2019). DOI:10.1021/acsapm.9b00668.
16. К. А. Андрианова, В. С. Никитин, Р. П. Амиров, И. С. Антипин, Л. М. Амирова, *Вопросы материаловедения*, **120**, 4, 78-87 (2025). DOI: 10.22349/1994-6716-2024-120-4-78-87.
17. R. B. Rodríguez, D. Iguchi, R. Erra-Balsells, M. L. Salum, *Polymers*, **12**, 7, 1527 (2020). DOI: 10.3390/polym12071527
18. И. С. Антипин, Л. М. Амирова, К. А. Андрианова, Г. М. Мадиярова, Т. А. Шумилова, М. А. Казымова, Р. П. Амиров, *Вестник Технологического университета*, **26**, 9, 17-25 (2023).
19. H. Ishida, T. Agag, In *Handbook of Benzoxazines Resins*. Elsevier, Amsterdam, 2011, P. 3–69.
20. Г. М. Габдрахманова, О. Л. Хамидуллин, К. А. Андрианова, Л. М. Амирова, *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, **778**, 1, 98-111 (2025) DOI: 10.18698/0536-1044-2025-98-111.

References

1. H. Gu, C. Gao, A. Du, Y. Guo, H. Zhou, T. Zhao, N. Naik, Z. Guo, *J. Mater. Chem.*, **10**, 8, 2925-2937 (2022). DOI: 10.1039/D1TC05715D.
2. B. A. Bulgakov, O. S. Morozov, I. A. Timoshkin, A.V. Babkin, A.V. Kepman, *Polym. Sci., Series C*, **63**, 64-101 (2021). DOI: 10.1134/S1811238221010021.
3. Q. Li, S. Zhang, J. Ye, X. Liu, *Eur. Polym. J.*, **180**, Article 111472. (2022). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111472.

4. X. Xu, M. Xu, D. Ren, T. Liu, B. Li, Y. Liu, T. Li, *Polymer*, **267**, Article 125643 (2023). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125643.
5. B. Kışkan, F. Ş. Güngör, *ITU ARI Bulletin of Istanbul Technical University*, **55**, 1, 37-44 (2023). DOI: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00017-4.
6. B. Lochab, M. Monisha, N. Amarnath, P. Sharma, S. Mukherjee, H. Ishida, *Polymers*, **13**, 8, Article 1260 (2021). DOI: 10.3390/polym13081260.
7. X. K. Li, A. P. Zhang, J. Bian, K. Y. Ni, W. Zhao, *Prog. Org. Coat.*, **192**, Article 108506, (2024). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108506.
8. M. Romero, X. F.-F. Ramis, *Polym. Int.*, **68**, 3, 527-545. (2019).
9. L. Chen, D. Ren, S. Chen, K. Li, M. Xu, X. Liu, *Polym. Test.*, **74**, 127-137 (2019). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.032.
10. Z. Li, Y. Guo, G. Wang, S. Xu, Y. Han, X. Liu, Z. Luo, L. Ye, H. Zhou, T. Zhao, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 12, 2936-2942 (2018). DOI: 10.1002/pat.4413.
11. L. Chen, D. X. Ren, S. J. Chen, H. Pan, M. Z. Xu, X. B. Liu, *eXPRESS Polym. Lett.*, **13**, 5, 456-468 (2019). DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.38.
12. M. Xu, M. Liu, S. Dong, X. Liu, *J. Mater. Sci.*, **48**, 8108-8116 (2013). DOI: 10.1007/s10853-013-7623-z.
13. M. Xu, Y. Luo, Y. Lei, X. Liu, *Polym. Test.*, **55**, 38-43 (2016). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.08.008.
14. M. Xu, D. Ren, L. Chen, K. Li, X. Liu, *Polymer*, **143**, 28-39 (2018). DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.004.
15. K. Zhang, X. Yu, Y. Wang, Y. Liu, *ACS Applied Polymer Materials*, **1**, 10, 2713-2722 (2019). DOI: 10.1021/acsapm.9b00668.
16. K. A. Andrianova, V. S. Nikitin, R. R. Amirov, I. S. Antipin, L. M. Amirova, *Questions of Materials Science*, **120**, 4, 78-87 (2025). DOI: 10.22349/1994-6716-2024-120-4-78-87.
17. R. B. Rodríguez, D. Iguchi, R. Erra-Balsells, M. L. Salum, *Polymers*, **12**, 7, 1527 (2020). DOI: 10.3390/polym12071527.
18. I. S. Antipin, L. M. Amirova, K. A. Andrianova, G. M. Madiyarova, T. A. Shumilova, M. A. Kazimova, R. R. Amirov, *Herald of Technological University*, **26**, 9, 17-25 (2023).
19. H. Ishida, T. Agag, In *Handbook of Benzoxazines Resins*. Elsevier, Amsterdam, 2011, P. 3–69.
20. G. M. Gabdrakhmanova, O. L. Khamidullin, K. A. Andrianova, L. M. Amirova, *News of Higher Educational Institutions. Mechanical Engineering*, **778**, 1, 98-111 (2025). DOI: 10.18698/0536-1044-2025-98-111.

© **В. С. Никитин** – аспирант кафедры Производства летательных аппаратов (ПЛА), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, vadim98i@mail.ru; **А. Е. Гресь** – студент кафедры ПЛА, КНИТУ им. А.Н. Туполева; **Л. М. Аморова** – докт. хим. наук, профессор кафедры ПЛА, КНИТУ им. А.Н. Туполева, amirovaliliyam@mail.ru; **К. А. Андрианова** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПЛА, КНИТУ им. А.Н. Туполева, KAAndrianova@kai.ru; **И. С. Антипин** – докт. хим. наук, профессор кафедры Органической и медицинской химии, Казанский федеральный университети (КФУ); **Р. Р. Амиров** – докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой Неорганической химии, КФУ, rustem.amirov@kpfu.ru.

© **V. S. Nikitin** – PhD-student, Aircraft Manufacturing (AM) department, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, vadim98i@mail.ru; **A. E. Gres'** – Student, the AM department, KNRTU named after A.N. Tupolev; **L. M. Amirova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the AM department, KNRTU named after A.N. Tupolev, amirovaliliyam@mail.ru; **K. A. Andrianova** – PhD (Technical Sci.), Associate professor, the AM department, KNRTU named after A.N. Tupolev, KAAndrianova@kai.ru; **I. S. Antipin** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Organic and Medicine Chemistry department, Kazan Federal University (KFU); **R. R. Amirov** – Doctor of Science (Chemical Sci.), Professor, Head of Inorganic Chemistry department, KFU, rustem.amirov@kpfu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 23.09.25.