

Научная статья

УДК 667.621

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41

**БИСМАЛЕИНИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ (обзор). Часть 1**А.Л. Шошева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Представлена первая часть обзора научно-технической информации в области бисмалеинимидных (БМИ) связующих. Рассмотрены коммерчески доступные БМИ-мономеры и основные способы их получения, описаны различные составы БМИ-связующих. Показаны также модификации бисмалеинимидов различными сомономерами: диаминами, аминогидразидами, аллильными и пропенильными соединениями. Установлены основные преимущества и недостатки БМИ-связующих, приведены их прочностные и эксплуатационные свойства.

**Ключевые слова:** бисмалеинимидные связующие, термостойкие полимеры, трещиностойкость, 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан, диаллилбисфенол А, 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон

**Для цитирования:** Шошева А.Л. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.

Scientific article

**BISMALEIMIDE RESINS (review). Part 1**A.L. Shosheva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** The current paper is the first part of the scientific and technical review of bismaleimide (BMI) resins chemistry. This part focuses on commercially available BMI monomers, main methods of their preparation and various compositions of BMI resins. Modifications of bismaleimides with various comonomers (diamines, aminohydrazides, allyl and propenyl compounds) are shown. Strength and performance properties of bismaleimide resins are given and their main advantages and disadvantages are determined.

**Keywords:** bismaleimide resins, heat-resistant polymers, fracture toughness, 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane, diallyl bisphenol A, 4,4'-bis[2-(propenyl)phenoxy]benzophenone

**For citation:** Shosheva A.L. Bismaleimide resins (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.

**Введение**

Интерес к бисмалеинимидным (БМИ) связующим резко вырос во всем мире в 1970-х гг., когда были опубликованы многочисленные статьи о синтезе бисмалеинимидов [1]. Бисмалеинимидные связующие относятся к классу термостойких термореактивных полимеров, которые быстро завоевали популярность из-за их реологических свойств и возможности переработки в условиях, аналогичных условиям переработки эпоксидных смол [2–8]. Из такого типа связующего можно получать препреги как по растворной, так и по безрастворной технологии из расплава. Бисмалеинимиды сочетают в себе ряд уникальных свойств, таких как технологичность, превосходное сохранение

физических свойств при повышенных температурах и во влажной среде, поддержание электрических свойств в широком температурном диапазоне, негорючесть. Композиционные материалы на их основе обладают повышенными механическими характеристиками (прочность и жесткость), так как имеют высокую температуру стеклования (интервал температур 250–300 °С). Для материалов на основе бисмалеинимидов важными параметрами являются водопоглощение и трещиностойкость, поскольку сорбированная влага существенно снижает температуру стеклования и модуль упругости отвержденного полимера. Основным недостатком, связанным с использованием БМИ-связующих, является высокая хрупкость отвержденных полимеров. Помимо этого, исходные БМИ-мономеры являются кристаллическими веществами с высокой температурой плавления, что создает проблемы при их обработке – особенно методами низкотемпературного формования, такими как RTM и VaRTM [9].

Бисмалеинимиды имеют широкий спектр возможных химических реакций с различными сомономерами, которые не только улучшают механические свойства отвержденных полимеров, но и повышают технологичность связующего (рис. 1). Гомополимеризация БМИ-мономеров протекает при высокой температуре и приводит к образованию хрупкого полимера. Более практичным подходом является сополимеризация бисмалеинимидов с диаминами, которая снижает хрупкость отвержденного полимера. Реакция с олефинами, такими как дивинилбензол, бис(пропенилфенокси)бензофенон или диаллилбисфенол, повышает трещиностойкость [10]. Мономеры БМИ также модифицируют эпоксидными смолами для повышения технологичности и термостойкости эпоксидов [11]. При сополимеризации с циановыми эфирами получают бисмалеинимид-триазиновые (ВТ) смолы, которые обладают повышенной прочностью при сохранении высокой температуры стеклования [12]. Бензоксазины также улучшают технологические и механические свойства БМИ-связующих [13]. Использование термостойких термопластов, таких как полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримид (ПЭИ), полиэфир (ПЭ), полиэфиркетон (ПЭК), полиимид (ПИ), значительно повышает трещиностойкость материалов, но снижает технологичность связующего [14].

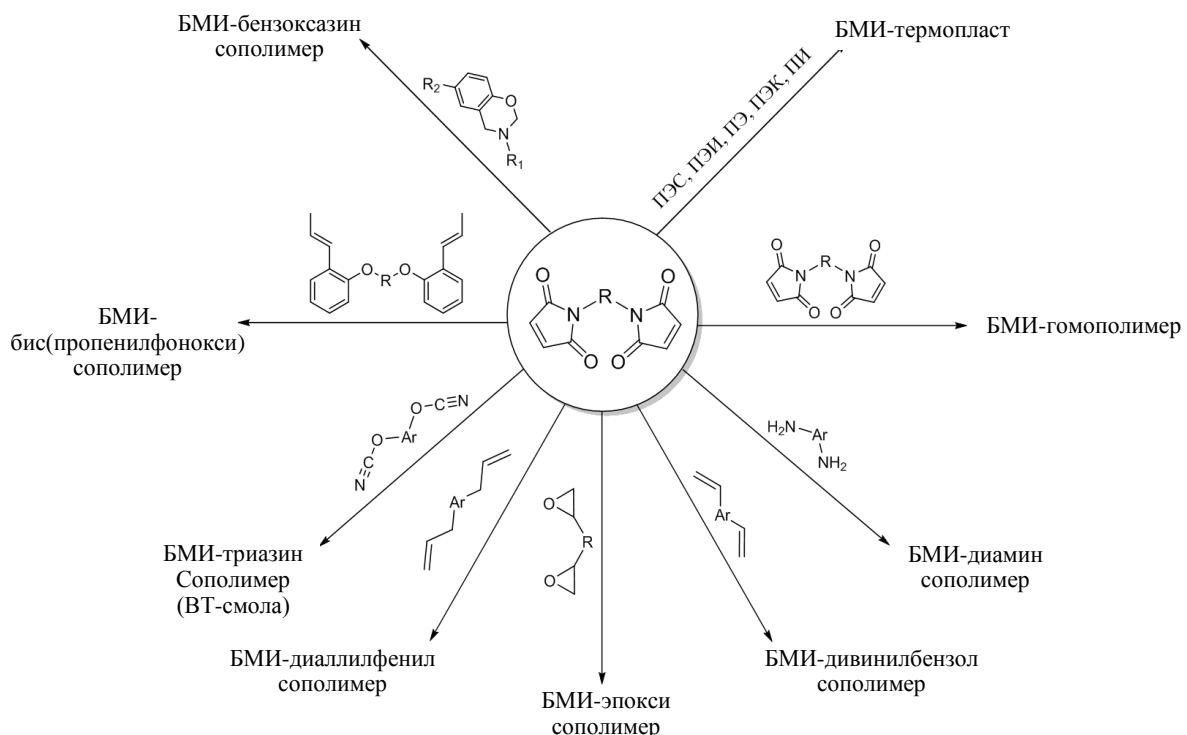


Рис. 1. Сомономеры для бисмалеинимидных (БМИ) связующих

### Получение и свойства БМИ-мономеров

Мономеры БМИ содержат две реакционноспособные малеинимидные группы, которые могут подвергаться гомополимеризации и сополимеризации с образованием густосшитой полимерной сетки. Использование различных структурных элементов в качестве звена R позволяет расширить ассортимент БМИ-мономеров для получения связующих с различными свойствами (рис. 2) [15].

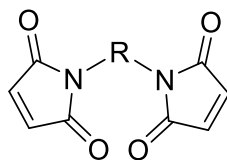
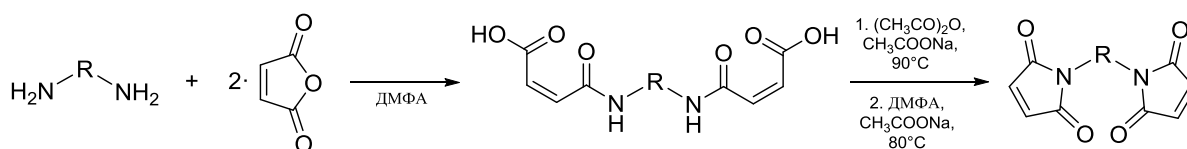


Рис. 2. Общая формула бисмалеинимидного мономера

Синтез БМИ-мономеров достаточно прост и существует несколько доступных способов. На рис. 3 представлен самый распространенный способ взаимодействия диамина (как ароматического, так и алифатического) с двумя эквивалентами малеинового ангидрида при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$  в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия (для дегидроциклизации полученной бисмалеаминовой кислоты) [16].



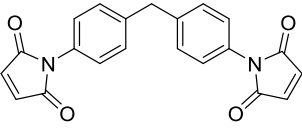
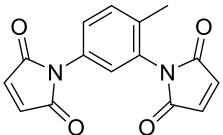
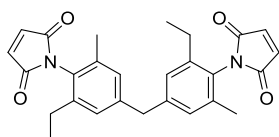
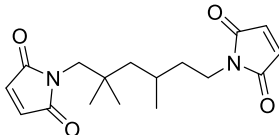
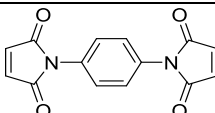
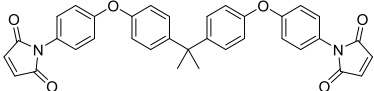
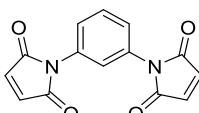
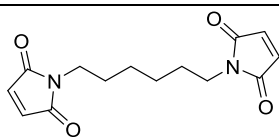
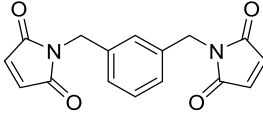
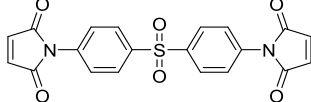
DMFA – диметилформамид

Рис. 3. Схема реакции получения бисмалеинимидного мономера

Малеинимидная группа в составе БМИ-мономера может подвергаться целому ряду химических реакций типа присоединения: еновой (ene), Дильса–Альдера, Михаэля, свободнорадикальной – в зависимости от других компонентов, присутствующих в реакционной смеси. Молекулы БМИ-мономеров также способны к гомополимеризации при высоких температурах ( $>180^\circ\text{C}$ ) с образованием густосетчатой структуры с температурой стеклования  $T_g > 400^\circ\text{C}$ . Такие полимеры с высокой степенью сшивки имеют отличные свойства при повышенных температурах, однако это является причиной самого большого недостатка, связанного с бисмалеинимидами: отвержденные полимеры обладают высокой хрупкостью ( $G_{1c} < 50 \text{ Дж/м}^2$ ) [17]. Поэтому повышение трещиностойкости является ключевым фактором для совершенствования данных материалов.

С момента первых публикаций о получении термореактивных бисмалеинимидов появилось большое количество мономеров различной структуры. Во многих исследованиях 1980-х гг. одной из главных модификаций мономера было увеличение расстояния между малеинимидными кольцами (часто в форме 1,4-дизамещенных ароматических колец, соединенных мостиками с эфирными, сульфонильными или изопропилиденовыми фрагментами), что приводило к уменьшению плотности поперечных связей при одновременном увеличении вращательной степени свободы в мономере [18]. В табл. 1 представлены основные коммерчески доступные БМИ-мономеры и их производители [19–23].

Химические формулы, названия, марки, производители и температуры плавления бисмалеинимидных мономеров

Формула	Название мономера	Температура плавления, °С	Марка мономера (фирма-производитель)	Регистрационный номер
	4,4'-бисмалеинимидодифенилметан	156	Compimide MDAB (Evonik), Homide 121 (HOS-Technik), Matrimid 5292A (Huntsman), BMI-1000 (Daiwakasei Industry), GP-205 (Cymer)	13676-54-5
	2,4-бисмалеинимидотолуол	172–177	Compimide TDAB (Evonik), Homide 123 (HOS-Technik), GP-208 (Cymer), BMI-7000 (Daiwakasei Industry)	6422-83-9
	бис(3-этил-5-метил-4-малеинимидофенил)метан	163–167	Compimide MEMDAB (Evonik), Homide 117 (HOS-Technik), BMI-5100 (Daiwakasei Industry)	105391-33-1
	2,2,4-триметилгексанбисмалеинимид	70–110	BMI-TMH (Daiwakasei Industry), Compimide MATMD (Evonik), Homide 116 (HOS-Technik)	39979-46-9
	1,4-фениленбисмалеинимид	305–330	Homide 120 (HOS-Technik)	3278-31-7
	2,2'-бис(4-(4-малеинимидофеноксифенил)пропан	158–163	BMI-4000 (Daiwakasei Industry)	79922-55-7
	1,3-фениленбисмалеинимид	195–205	BMI-3000 (Daiwakasei Industry), GP-204 (Cymer), Homide 125 (HOS-Technik)	3006-93-7
	1,6-бисмалеинимидогексан	136–144	Compimide MAHD (Evonik), GP-207R (Cymer)	4856-87-5
	м-ксилилен бисмалеинимид	128	Compimide MXBI (Evonik)	13676-53-4
	N,N'-дифенилсульфон-4,4'-бисмалеинимид	252	DPS-BMI (Cymer)	13102-25-5

Стремление к получению материала с высокой трещиностойкостью привело к многочисленным попыткам изменить структуру мономера. Во-первых, можно уменьшить плотность поперечных связей отвержденного связующего путем увеличения молекулярной массы мономера или расстояния между двумя функциональными концевыми группами. Во-вторых, можно включить в основную цепь мономера более гибкие связи – например, эфирные. Подобные модификации увеличивают энергопоглощающую способность материала вследствие увеличения числа степеней свободы, что приводит к улучшению прочностных характеристик. Однако повышенная гибкость молекулы мономера приводит к снижению температуры стеклования полимера (например, в 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропане (рис. 4) температура  $T_g \approx 312^\circ\text{C}$ ) и модуля упругости [24]. Далее это приводит к снижению преимуществ использования БМИ-связующих – технологические свойства материала приближаются к свойствам более дешевых эпоксидных смол промышленного стандарта.

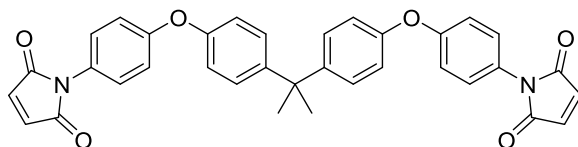


Рис. 4. Формула 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана

Для того чтобы снизить токсичность производства связующих, используют БМИ-мономер на основе м-ксилилендиамина, формула которого представлена на рис. 5 (Compimide® MXBI [25]). Данный диамин коммерчески доступен (используется в качестве отвердителя эпоксидных смол), сравнительно нетоксичен, а отвержденный этим диамином полимер обладает механическими свойствами, аналогичными свойствам 4,4'-дифенилметандималеинимида (MDAB). При этом связующее имеет более низкую температуру размягчения и плавления, что облегчает его переработку. Недостатком использования данного мономера является пониженная температура стеклования отвержденного полимера, но она все еще превышает  $270^\circ\text{C}$ .

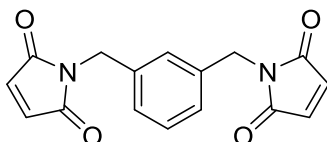


Рис. 5. Формула м-ксилилен бисмалеинимида

Для обеспечения растворения связующего в самых распространенных растворителях (включая ацетон, толуол, дихлорметан) в основную цепь БМИ-мономера вводят объемные боковые группы. Такие модификации мономера не влияют на термические и механические характеристики полимера. В качестве объемных групп представляют интерес большие ароматические группы – например, флуоренильный фрагмент (рис. 6).

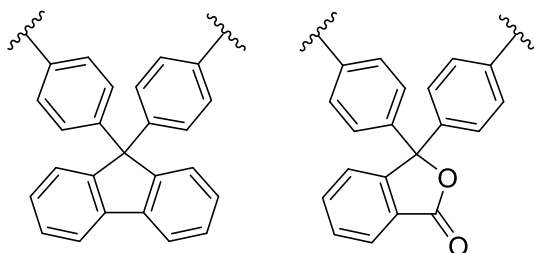


Рис. 6. Формулы флуоренильного и фталидного фрагментов

Мономер, содержащий объемный флуоренильный фрагмент, растворим в ацетоне, толуоле и дихлорметане. Полимеры на основе кардовых диаминов имеют высокие прочностные свойства [26], а температура термического разложения отвержденного связующего составляет  $>400$  °С [27]. Аналогичная растворимость наблюдается для ряда мономеров, содержащих фталидный цикл, но они имеют высокую вязкость расплава и температуру отверждения, что отрицательно сказывается на технологичности [28].

В большинство БМИ-мономеров включают ароматические группы для увеличения жесткости полимерной сетки и улучшения термостойкости (рис. 7). Эти свойства могут быть улучшены наряду с водопоглощением и химической стойкостью путем включения нафталиновых групп в БМИ-мономеры либо в основную цепочку, либо в качестве боковых (подвесных) групп [29].

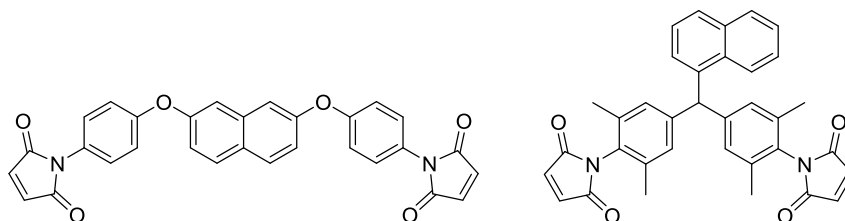


Рис. 7. Формулы бисмалеинимидных мономеров с нафталиновой группой

При наличии в основной цепи нафталиновой группы температура стеклования значительно увеличивается по сравнению с фенилзамещенным аналогом, и расширяется «технологическое окно» благодаря более низкой температуре плавления.

#### Эвтектические смеси БМИ-мономеров

Из-за сильного взаимодействия между карбонильными группами ароматические БМИ-мономеры являются порошками с высокой температурой плавления, что усложняет их переработку [30]. В начале 1970-х гг. обнаружено, что бинарные эвтектические БМИ-смеси (MDAB и TDAB) при введении соединения MATMD образуют аморфную тройную эвтектическую смесь с температурой размягчения от 70 до 90 °С и температурой плавления от 90 до 110 °С. Эта смесь была выпущена компанией Rhone-Poulenc под маркой Kerimide 353 и в настоящее время выпускается фирмой Evonik под маркой Comprimide 353 A [31]. Смесь легкоплавких мономеров содержит 55 % 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 30 % 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и 15 % 1,6-бисмалеинимидогексана (MATMD). Схожая по составу смесь мономеров Comprimide 796 на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) имеет сопоставимые свойства.

Эвтектическая смесь марки Comprimide® 50LM на основе легкоплавкого м-ксилилен бисмалеинимида (MXBI) размягчается при температуре 40–50 °С и плавится при 80–100 °С [32]. Мономеры БМИ и их эвтектические смеси при гомополимеризации образуют густосетчатые структуры с температурой стеклования не более 320 °С, но с повышенной хрупкостью, поэтому их не рекомендуется использовать в качестве матрицы для применения в композитах.

#### Реакция БМИ-мономеров с диаминами и аминогидрамидами

В 1970-х гг. впервые изучено взаимодействие бисмалеинимидов с диаминами. Оказалось, что таким способом можно улучшить трещиностойкость отвержденного полимера.

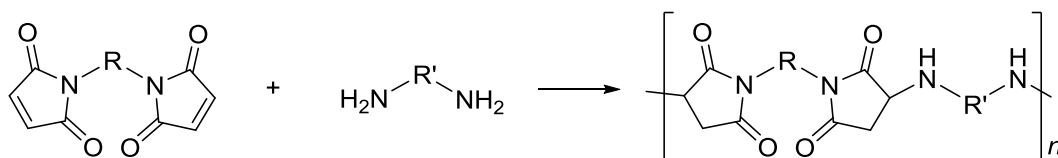


Рис. 8. Схема реакции бисмалеинида с диамином

Реакция БМИ-мономера с диамином протекает по механизму присоединения Михаэля (рис. 8) с образованием линейного (и, следовательно, растворимого) или сшитого полимера в зависимости от исходных компонентов и условий синтеза [33]. Привлекательной особенностью этой реакции является то, что она может протекать при умеренных температурах без выделения летучих веществ.

Компания Rhone-Poulenc представила связующее марки Kerimid 601 на основе смеси БМИ-мономера 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и ароматического диамин 4,4'-диаминодифенилметана (MDA), получаемое по реакции присоединения (по Михаэлю) диамин с двумя эквивалентами БМИ (рис. 9) [34]. Так образуется полимер с высокой термостойкостью, но трещиностойкость остается на прежнем уровне. Использование нестехиометрических смесей ароматических диаминов и бисмалеинида позволяет получить улучшенные высокотемпературные свойства для данного типа связующего. Такой синтетический метод был основным коммерчески доступным способом получения БМИ-связующего.

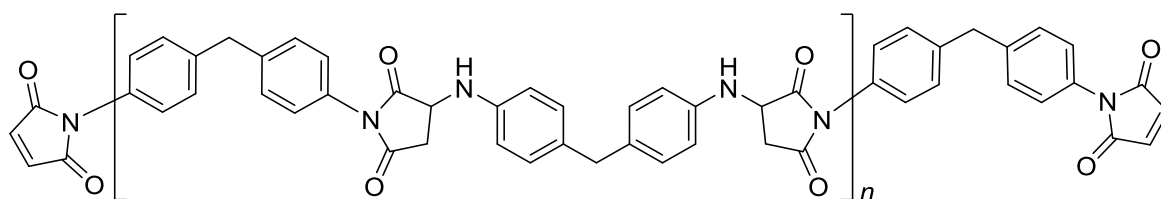


Рис. 9. Формула связующего марки Kerimid 601 (Compimide 200)

Отвержденное БМИ-связующее марки Kerimid 601 имеет среднее значение водопоглощения 4,5 %, более высокую трещиностойкость ( $G_{1c} = 140 \text{ Дж/м}^2$ ) по сравнению с отвержденным 4,4'-бисмалеинимидодифенилметаном (MDAB), однако из-за содержания в составе молекулы сукцинимидных колец и вторичных аминных фрагментов обладает более низкой температурой стеклования ( $T_g = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [35]. При разном молярном соотношении между бисмалеинимидом MDAB и диамином MDA меняются термомеханические свойства связующего (табл. 2) [36]. Так, с увеличением концентрации диамин повышается трещиностойкость, однако уменьшается температура стеклования. Для системы MDAB/MDA оптимальные свойства достигаются при соотношении 2,5/1.

Таблица 2

**Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 4,4'-диаминодифенилметана (MDA) в различных молярных соотношениях**

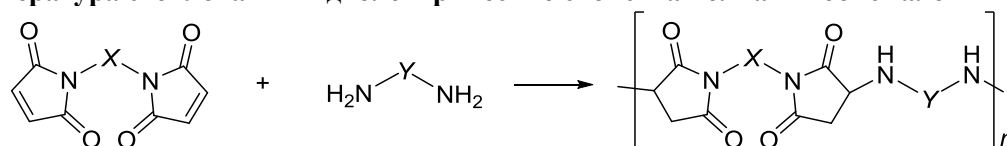
Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB /MDA			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	242	295	297	316
Трещиностойкость $G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	242	166	128	72
Трещиностойкость $K_{1c}$ , МПа $\sqrt{\text{м}}$	0,99	0,85	0,73	0,58
Прочность при изгибе, МПа	174	172	183	166
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,40	3,48	3,64	3,93
Примечание. Режим отверждения: при 175 $^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, при 230 $^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.				

Связующее марки Kerimid 601 предварительно полимеризуют до такой степени, чтобы полученный форполимер был растворим в апротонных растворителях, таких как N-метилпирролидон, диметилформамид, и используют как растворное связующее для получения препрегов. Связующее марки Kerimide 601 в основном использовалось в стеклотканевых материалах для применения в электротехнике для печатных плат. В связующем Kerimid 601 содержалось большое количество соединения MDA (6–12 %), а оно является потенциальным канцерогеном и веществом повышенной опасности. Позднее разработана смесь под маркой Comprimide 200 с таким же составом, но с пониженным содержанием соединения MDA (<0,1 %).

В электронной промышленности полимерные материалы используют для изоляции токопроводящих путей при соединении элементов на печатной плате. Поэтому важна разработка полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью. Бисмалеинимидные связующие имеют хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур. В табл. 3 приведены данные по исследованию диэлектрических свойств и температуры стеклования ряда полиаминобисмалеинимидов. Для того чтобы определить минимальное значение диэлектрической проницаемости, варьировали фрагменты как БМИ-мономера, так и диамина при их молярном соотношении 2,5/1 [37]. Все виды смесей имеют низкое значение диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ), которое находится в интервале от 3,1 до 3,7.

Таблица 3

Температура стеклования и диэлектрические свойства полиаминобисмалеинимидов



X	Y	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\epsilon$
		281	3,7
		242	3,3
		238	3,1
		210	3,1
		229	3,1
		237	3,2
		236	3,2

По реакции присоединения Михаэля БМИ-мономеры также взаимодействуют с аминогидразидами [38]. Таким образом получают связующее, растворимое в таких растворителях, как ацетон, дихлорметан и диметилформамид. Разработано связующее марки Comprimide 183 на основе гидразида аминобензойной кислоты, химическая формула для БМИ-аминобензгидразидной смолы в соотношении 2:1 приведена на рис. 10. Коммерчески доступные связующие марок Comprimide 183 (без растворителя) и Comprimide 1206-R55 (раствор связующего в ДМФА) используются в печатных платах.

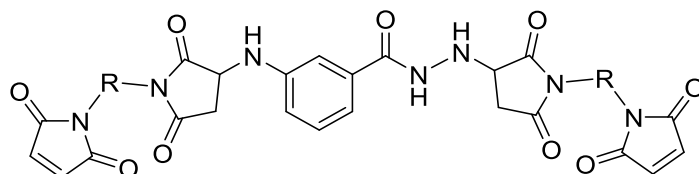


Рис. 10. Формула бисмалеинида/гидразида аминобензойной кислоты в соотношении 2:1

Трещиностойкость отвержденного БМИ-связующего марки Comprimide 183 при использовании диазобисциклооктана в качестве катализатора анионного типа находится в интервале  $G_{1c} = 150\text{--}180 \text{ Дж/м}^2$ , а температура стеклования – в интервале  $T_g = 260\text{--}293 \text{ }^\circ\text{C}$  [35].

### Реакция БМИ-мономеров с аллильными соединениями

В середине 1970-х гг. обнаружено, что при смешивании 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) с диаллилбисфенолом А (DABA) получают связующее, которое после отверждения образует прочный и термостойкий материал с температурой стеклования  $>280 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сополимеризация соединения DABA с БМИ-мономером получила широкое признание в промышленности, поскольку смесь DABA/БМИ имеет низкую вязкость при комнатной температуре и обеспечивает требуемые свойства для препрегов (такие как липкость). Реакция БМИ-мономера и соединения DABA происходит между двойными связями соседних молекул по свободнорадикальному механизму с термической инициацией и приводит к высокой степени сшивки (рис. 11) [39].

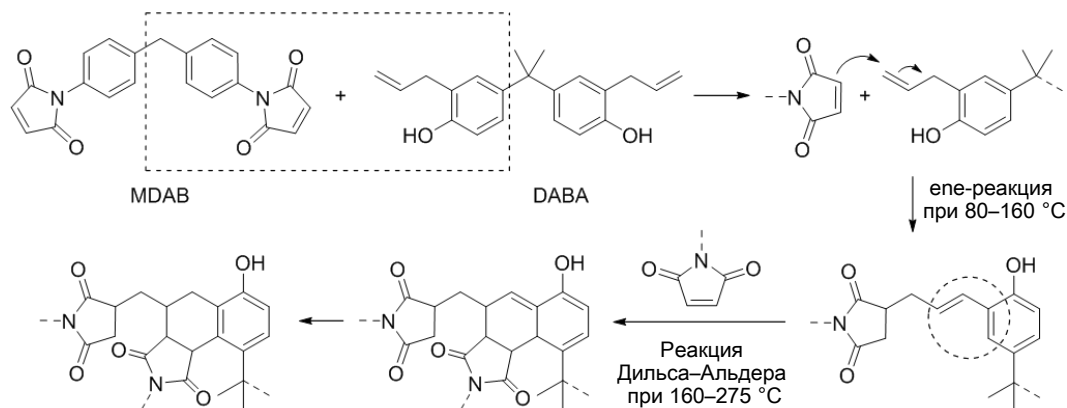


Рис. 11. Отверждение 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) диаллилбисфенолом А (DABA)

Согласно исследованиям, основной реакцией является чередующаяся сополимеризация между двумя различными мономерами, при этом гомополимеризация БМИ-мономеров может происходить только на начальных стадиях реакции при более высоких температурах ( $>180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [40]. Сшивка протекает путем удлинения цепи между аллильным соединением и двойной связью бисмалеинида по ене-реакции [41, 42].

Считается, что энергия активации этой реакции меньше, чем у гомополимеризации БМИ, это позволяет ей протекать при более низких температурах и с большей скоростью. Образованный диен реагирует с малеинимидной группой бисмалеинимида по реакции Дильса–Альдера с образованием сетчатого полимера. При отверждении также может протекать побочная реакция – конденсация гидроксильных групп соединения DABA с образованием простого эфира (эфирных связей) и выделением воды. Эта реакция увеличивает риск образования пустот в отвержденном связующем и снижает его прочность [43]. В 1991 г. японские ученые опубликовали данные о влиянии молярного соотношения MDAB/DABA на физико-химические свойства композиции (табл. 4) [44, 45]. Согласно данным табл. 4, при увеличении в составе бисмалеинимидного компонента прочность материала уменьшается.

Таблица 4

**Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных молярных соотношениях**

Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB/DABA			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, °С	279	282	288	288
Трещиностойкость $G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	197	158	133	83
Трещиностойкость $K_{1c}$ , МПа√м	0,97	0,86	0,80	0,64
Прочность при изгибе, МПа	186	188	174	131
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,02	3,94	4,05	4,14
Примечание. Режим отверждения: при 175 °С в течение 3 ч, при 230 °С в течение 4 ч.				

Так, одними из самых применяемых сомономеров в синтезе БМИ-связующих стали аллильные модификаторы, в особенности диаллилбисфенол А (DABA). Смесь MDAB и DABA стала коммерчески доступной под торговой маркой Matrimid 5292 (фирма Ciba Geigy) [46]. Полимерная матрица марки Matrimid 5292 позволяет снизить вязкость БМИ-связующего и получать материалы, перерабатываемые по расплавной технологии и обладающие после отверждения отличными свойствами: высокими прочностными характеристиками, трещиностойкостью ( $G_{1c} = 180–250$  Дж/м<sup>2</sup>), температурой стеклования  $T_g = 285–295$  °С и водопоглощением 2,5–4,1 %. Преимуществами этих материалов являются также доступность и сравнительно низкая стоимость, связанная с содержанием только двух мономеров.

С целью получения оптимального состава инфузионного БМИ-связующего исследованы смеси на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных соотношениях. Как видно из данных табл. 5, большое влияние на свойства связующего оказывает содержание БМИ-мономеров: сначала при увеличении количества MDAB и TDAB механические свойства улучшаются, но затем ухудшаются [47].

Таблица 5

**Термомеханические свойства композиции на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в различных молярных соотношениях**

Свойства	Значения свойств для соотношения MDAB/TDAB/ DABA				
	0,6/0,6/1	0,7/0,7/1	0,8/0,8/1	1,2/0,3/1	1,4/0,8/1
Температура стеклования, °С	273	287	278	270	293
Трещиностойкость $G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	206	234	179	197	162
Трещиностойкость $K_{1c}$ , МПа√м	0,83	0,86	0,82	0,75	0,76
Прочность при изгибе, МПа	150	150	167	152	117
Примечание. Режим отверждения: при 180 °С в течение 3 ч, при 230 °С в течение 4 ч.					

Свойства композиции на основе эвтектической смеси БМИ-мономеров марки Compimide 353 А с диаллилбисфенолом А (ДАВА) приведены в табл. 6. Аналогично свойствам, описанным ранее, при увеличении в составе связующего бисмалеинимидов механические свойства сначала улучшаются, а затем происходит снижение прочности. В зависимости от соотношения БМИ/ДАВА меняются значения, а оптимальные – достигаются при использовании БМИ и ДАВА в молярном соотношении, близком к 2/1 [43].

Таблица 6

**Термомеханические свойства композиции на основе Compimide 353 А и диаллилбисфенола А (ДАВА) в различных молярных соотношениях**

Свойства	Значения свойств для соотношения Compimide 353 А/ДАВА			
	1,2/1	1,5/1	2/1	3/1
Температура стеклования, °С	279	282	288	288
Трещиностойкость $G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	197	158	133	83
Трещиностойкость $K_{1c}$ , МПа√м	0,97	0,86	0,8	0,64
Прочность при изгибе, МПа	186	188	174	131
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,02	3,94	4,05	4,14
Примечание. Режим отверждения: при 175 °С в течение 3 ч, при 230 °С в течение 4 ч.				

В качестве активных разбавителей также используют соединения с аллильной и винильной функциональными группами (аллиловые и виниловые эфиры, винил и акриламиды, например N-винилпирриolidон), а также акрилаты. Смесь сомономера 4,4'-(1,4-фенилендиизопропилиден)бисфенола с БМИ обладает более высокой трещиностойкостью, чем система БМИ/ДАВА [48].

Мономер БМИ с эфирными связями 2,2-бис[4-(4-малеинимидофенокси)фенил]пропан марки ВМІ-4000 коммерчески доступен. Смешивание этого мономера со стандартной системой БМИ/ДАВА приводит к образованию связующего с перспективными свойствами [49]. По реологическим характеристикам связующее сохраняет низкую вязкость в широком диапазоне температур (100–180 °С) и имеет широкое «технологическое окно» без изменения режима отверждения. Кроме того, трещиностойкость увеличивается, а температура стеклования остается на уровне 298 °С.

**Реакция БМИ-мономеров с пропенильными соединениями**

Реакционная способность пропенилфункционализированных сомономеров выше, чем у аллильных производных, и они также реагируют с бисмалеинимидами по реакции Дильса–Альдера. Поэтому температура взаимодействия между пропенильными соединениями и БМИ-мономерами начинается при температуре на 20–30 °С ниже, чем с сомономерами аллильного типа, а реакция протекает быстрее. В качестве такого сомономера чаще всего используют 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон (марка Compimide ТМ123), который повышает технологичность связующего и прочность материала за счет снижения температуры стеклования [50].

В случае пропенильных сомономеров сначала протекает реакция Дильса–Альдера между малеинимидной группой бисмалеинимида с диеном пропенильного соединения (рис. 12). Затем полученный олигомер реагирует с двойной связью бисмалеинимида по ене-реакции. Как правило, протекание реакции зависит от молярного соотношения компонентов, их структурных особенностей и термодинамических условий синтеза.

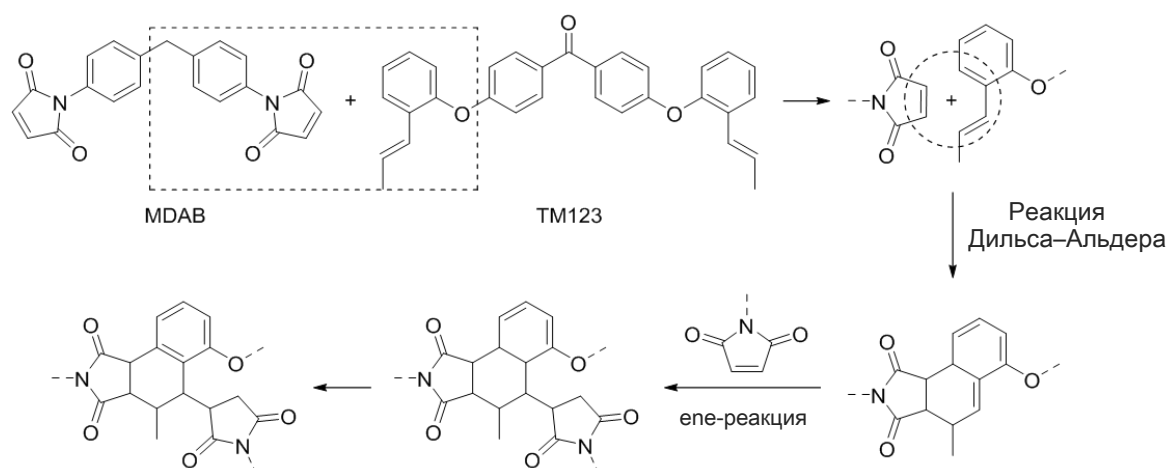


Рис. 12. Отверждение 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофеноном (марка Compimide TM123)

Пропенильные сомомеры представляют собой легкоплавкие соединения с низкой вязкостью, которые легко смешиваются в расплаве с бисмалеинимидом и отверждаются при температуре 170–230 °С. В табл. 7 приведены структурные формулы и условные обозначения коммерчески доступных (пропенилфенокси)бензофенонов [51].

Таблица 7

**Химические формулы, названия и марки пропенильных соединений**

Формула	Название соединения	Марка соединения
	4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенон	Compimide TM123
	4,4'-бис[2-(метокси-4-пропенил)фенокси]бензофенон	Compimide TM123-1
	4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]дифенилсульфон	Compimide TM122
	4,4'-бис[2-(метокси-4-пропенил)фенокси]дифенилсульфон	Compimide TM122-1

В табл. 8 приведены термомеханические свойства композиций на основе эвтектической смеси БМИ-мономеров марки Compimide 796 с мономерами (пропенилфенокси)бензофенона [52]. Согласно данным табл. 8, трещиностойкость отвержденных полимеров повышается при увеличении максимальной концентрации сомономера до 40 %, а водопоглощение значительно уменьшается. Температура стеклования находится в диапазоне от 250 до 280 °С, но она ниже, чем у отвержденного бисмалеинимида ( $T_g > 300$  °С).

Таблица 8

**Термомеханические свойства композиции на основе Comprimide 796 с мономерами (пропенилфенокси)бензофенона в различных массовых соотношениях**

Свойства	Comprimide 796	Значения свойств для соотношения Comprimide 796/ТМ, %							
		ТМ122		ТМ122-1		ТМ123		ТМ123-1	
		18/82	40/60	20/80	40/60	20/80	40/60	20/80	40/60
Температура стеклования, °С	300	285	256	300	277	275	261	273	265
Равновесное водопоглощение, %	4,3	4,0	2,9	3,7	3,6	3,7	2,6	3,5	2,9
Трещиностойкость $G_{Ic}$ , Дж/м <sup>2</sup>	63	185	267	234	378	191	439	247	466
Прочность при изгибе, МПа, при температуре, °С:									
	23	76	98	114	87	128	106	132	114
250	31	70	73	56	83	65	56	78	81
Модуль упругости при изгибе, ГПа, при температуре, °С:									
	23	4,64	3,99	3,58	3,85	3,49	3,96	3,70	4,17
250	3,03	2,93	2,15	2,82	2,38	2,66	1,71	2,47	2,44

Примечание. Режим отверждения – при 170–230 °С.

На рис. 13 показана зависимость сохранения массы от продолжительности выдержки при 275 °С в течение 1000 ч [37]. Видно, что БМИ-связующее с ТМ123 в составе обеспечивает хорошую термостойкость по сравнению с DABA. Такое же влияние оказывает структура мономера бисмалеинимида: связующее на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) более термостойкое, чем на основе эвтектической смеси Comprimide 796.

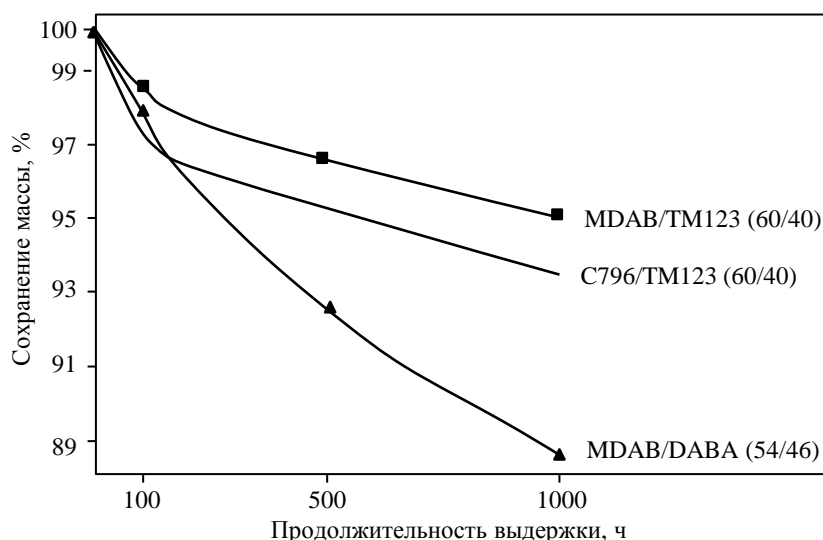


Рис. 13. Термостойкость бисмалеинимидных связующих при 275 °С в течение 1000 ч на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB), 4,4'-бис[2-(пропенил)фенокси]бензофенона (Comprimide ТМ123) и эвтектической смеси Comprimide 796 (С796)

### Заключения

Интерес к БМИ-связующим обусловлен тем, что они сочетают в себе повышенные эксплуатационные свойства, особенно важные при разработке композиционных материалов. Благодаря высокой прочности, простоте переработки и работоспособности при 200–300 °С, материалы на основе бисмалеинимидов превосходят эпоксидные связующие, широко используемые в промышленности. Однако БМИ-связующие имеют повышенную хрупкость, поэтому основной задачей при модификации БМИ-связующих является улучшение таких свойств, как прочность, термостойкость и водопоглощение.

Известен широкий спектр БМИ-мономеров различного строения для получения связующих с уникальными свойствами. Почти каждый ароматический диамин может быть превращен в соответствующий бисмалеинимид. Однако самым применяемым мономером в промышленности является 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан (MDAB). Из-за высокой температуры плавления БМИ-мономеров созданы более легкоплавкие эвтектические смеси на их основе. Для модификации БМИ-мономеров используют реакционноспособные разбавители, такие как аллильные и пропенильные соединения. Сомономеры БМИ существенно влияют на физико-химические свойства связующего. Так, применение диаллилбисфенола А (DABA) значительно улучшает прочность материала, а 4,4'-бис[2-(пропенил)феноксид]бензофенон (Compimide TM123) увеличивает его термостойкость. Сомономеры также положительно влияют на технологичность связующего, на его рабочую вязкость и режим отверждения.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

### Список источников

1. Polymerizing Bismaleimides and Polyimides Therefrom: pat. US 3929713A; filed 14.08.74; publ. 30.12.75.
2. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеинимидного связующего // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.
3. 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. № 2. С. 37–42.
4. 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.
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // Journal of Physics: Conference Series. «International Conference on Engineering Systems 2020». 2020. P. 012031.
9. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide resins // Current Trends in Polymer Science. 2020. Vol. 20. P. 2–14.

10. Campbell F.C. Thermoset Resins: The Glue That Holds the Strings Together // Manufacturing Processes for Advanced Composites. Elsevier, 2004. P. 77.
11. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidophenyl)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis // Industrial Engineering Chemistry Research. 1989. Vol. 28. P. 1438–1441.
12. Ren Z., Cheng Y., Li Y., Xiao F. Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 134. P. 44519. DOI: 10.1002/app.44519.
13. Santhosh Kumar K.S., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: curing and thermal properties // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. P. 5084–5096.
14. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials // Polymer. 1993. Vol. 34. P. 870–884.
15. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides // Progress in Polymer Science. 2017. Vol. 69. P. 1–21.
16. Synthesis of N-Aryl-Maleimides: pat. US 2444536A; filed 14.05.46; publ. 06.07.48.
17. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix Composites for High-temperature Applications // Defence Science Journal. 2005. Vol. 55. No. 2. P. 175–193.
18. Nanjan M.J., Sivaraj K. Synthesis and characterization of certain new poly(bisimide)s. I // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 1989. Vol. 27. P. 375–388.
19. BISMALIMIDES // HOS-Technik. URL: <https://www.hos-tec.com/products/bismaleimides/> (дата обращения: 14.06.2022).
20. COMPIMIDE® bismaleimides resins // Evonik. URL: <https://healthcare.evonik.com/en/pharmaceuticals/api-contract-manufacturing/technological-capabilities/bismaleimide-resins> (дата обращения: 14.06.2022).
21. MATRIMID® markets & applications // Huntsman. URL: [https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US\\_2019\\_High\\_Performance\\_Components\\_Selector\\_Guide.pdf](https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2019_High_Performance_Components_Selector_Guide.pdf) (дата обращения: 14.06.2022).
22. Bismaleimide group – Products // Daiwakasei Industry. URL: [https://www.daiwakasei.jp/en/products\\_bismaleimide.html](https://www.daiwakasei.jp/en/products_bismaleimide.html) (дата обращения: 14.06.2022).
23. Cymer Commercial Monomers and Additives // Cymer. URL: <https://www.cymerllc.com/organism-intermediates/> (дата обращения: 14.06.2022).
24. Takeda S., Akiyama H., Kakiuchi H. Synthesis and properties of bismaleimide resins containing ether bonds // Journal of Applied Polymer Science. 1988. Vol. 35. P. 1341–1350.
25. Evsyukov S., Klomp-de Boer R., Stenzenberger H.D., Pohlmann T., Wiel M. A new m-xylene bismaleimide-based high performance resin for vacuum-assisted infusion and resin transfer molding // Journal of Composite Materials. 2019. Vol. 53. P. 3063–3072.
26. Выгодский Я.С., Адигезалов В.А., Аскадский А.А. и др. Синтез и исследование сетчатых полимеров на основе алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. (А) XXI. № 12. С. 2672–2678.
27. Hu Z., Li S., Zhang C. Synthesis and characterization of novel chain-extended bismaleimides containing fluorenyl cardo structure // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107. P. 1288–1293.
28. Xiong X., Chen P., Yu Q. et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure // Polymer International. 2010. Vol. 59. P. 1665–1672.
29. Wang C., Hwang H., Wiley J. Synthesis and properties of novel naphthalene-containing bismaleimides // Journal of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 60. P. 857–863.
30. Dao B., Hawthorne D.G., Hodgkin J.H. et al. Preparation and characterization of some novel bismaleimide monomers and polymers based on diamino-bisimides // High Performance Polymers. 1996. Vol. 8. No. 2. P. 243–263.

31. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins // ASM handbook / ed.: D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001. Vol. 21. P. 97–104.
32. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. m-Xylylene bismaleimide: a versatile buildingblock for high-performance thermosets // *Polymers for Advanced Technologies*. 2015. Vol. 26. P. 574–580.
33. Crivello J.V. Polyaspartimides: condensation of aromatic diamines and bismaleimide compounds // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1973. Vol. 11. P. 1185–1200.
34. Cross-linked Resins: pat. US 3562223; filed 08.07.68; publ. 09.02.71.
35. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
36. Tung C.M., Lung C.L., Liar T.T. Effect of cure states on the mechanical properties of bismaleimides. Part 3: Dynamic mechanical properties and fracture energies // *Polymer Materials Science Engineering*. 1985. Vol. 52. P. 139–143.
37. Stenzenberger H.D. Addition Polyimides // *Advances in Polymer Science*. 1994. Vol. 117. P. 165–220.
38. Thermosetting imide resins from amino acid hydrazide: pat. US 4211861A; filed 29.11.78; publ. 08.07.80.
39. Reyx D., Campistron I., Caillaud C. Thermal reaction between *N*-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1995. Vol. 196. P. 773–785.
40. Fischer G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics // *Materials*. Université de Lyon. 2015. P. 12–20.
41. Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Morgan R., Shin E. High-performance Bismaleimide Matrices: Cure Kinetics and Mechanism // *Polymers for Advanced Technologies*. 2002. Vol. 13. P. 837–844.
42. John B., Reghunadhan Nair C.P. Syntactic Foams // *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014. Vol. 13. P. 520.
43. Morgan R.G., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices // *Polymer*. 1997. Vol. 38. No. 3. P. 639–646.
44. Enoki T., Takeda T., Ishii K., Shibahara S. Effects of catalysts on the model reactions of several maleimide resin systems–(I) Amine-modified maleimide // *High Performance Polymers*. 1994. Vol. 6. P. 385.
45. Satheesh Chandran M., Reghunadhan Nair C.P. Maleimide-Based Alder-Enes // *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014. Vol. 12. P. 459–470.
46. Zahir A., Renner A. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; filed 18.06.76; publ. 11.07.78.
47. Бабкин А.В., Эрдни-Горяев Э.М., Солопченко А.В., Кепман А.В. Инфузионные бисмалеимидные связующие для полимерных композиционных материалов // *Химия и химическая технология*. 2015. № 58. С. 54–57.
48. Stenzenberger H.D., Konig P. Comonomers for Bismaleimides: o,o'-Diallylbisphenols // *High Performance Polymers*. 1989. Vol. 1. No. 3. P. 239–246.
49. Qu C., Zhao L., Wang D. et al. Bis[4-(4-maleimidephen-oxy)phenyl] propane/*N,N*-4,4-bismaleimidodiphenylmethyene blend modified with diallyl bisphenol A // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131. P. 40395 (1–8).
50. Resines durcissables: pat. EP 0230741; filed 10.12.86; publ. 05.08.87.
51. [(2-ethoxy-5-trans-1-propen-1-yl)-phenoxy]-terminated compounds: pat. WO 2017/045931; filed 02.09.16; publ. 23.03.17.
52. Stenzenberger H.D. Recent Advances in Thermosetting-Polyimides // *British Polymer Journal*. 1988. Vol. 20. P. 383–396.

#### References

1. *Polymerizing Bismaleimides and Polyimides Therefrom*: pat. US 3929713A; filed 14.08.74; publ. 30.12.75.
2. Mukhametov R.R., Akhmadiyeva K.R., Soloveva N.A., Gulyayev A.I. Increase in water resistance of bismaleimide binder. *Trudy VIAM*, 2017, no. 5 (53), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.

3. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Conference Series*. «International Conference on Engineering Systems 2020», 2020, p. 012031.
9. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide resins. *Current Trends in Polymer Science*, 2020, vol. 20, pp. 2–14.
10. Campbell F.C. Thermoset Resins: The Glue That Holds the Strings Together. *Manufacturing Processes for Advanced Composites*. Elsevier, 2004, p. 77.
11. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidophenyl)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1989, vol. 28, pp. 1438–1441.
12. Ren Z., Cheng Y., Li Y., Xiao F. Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, vol. 134, p. 44519. DOI: 10.1002/app.44519.
13. Santhosh Kumar K.S., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: curing and thermal properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 5084–5096.
14. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials. *Polymer*, 1993, vol. 34, pp. 870–884.
15. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 69, pp. 1–21.
16. *Synthesis of N-Aryl-Maleimides*: pat. US 2444536A; filed 14.05.46; publ. 06.07.48.
17. Mangalgi P.D. Polymer-matrix Composites for High-temperature Applications. *Defence Science Journal*, 2005, vol. 55, no. 2, pp. 175–193.
18. Nanjan M.J., Sivaraj K. Synthesis and characterization of certain new poly(bisimide)s. I. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1989, vol. 27, pp. 375–388.
19. *BISMALEIMIDES*. Available at: <https://www.hos-tec.com/products/bismaleimides/> (accessed: June 14, 2022).
20. *COMPIMIDE® bismaleimides resins*. Available at: <https://healthcare.evonik.com/en/pharmaceuticals/api-contract-manufacturing/technological-capabilities/bismaleimide-resins> (accessed: June 14, 2022).
21. *MATRIMID® markets & applications*. Available at: [https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US\\_2019\\_High\\_Performance\\_Components\\_Selector\\_Guide.pdf](https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2019_High_Performance_Components_Selector_Guide.pdf) (accessed: June 14, 2022).

22. *Bismaleimide group – Products*. Available at: [https://www.daiwakasei.jp/en/products\\_bismaleimide.html](https://www.daiwakasei.jp/en/products_bismaleimide.html) (accessed: June 14, 2022).
23. *Cymer Commercial Monomers and Additives*. Available at: <https://www.cymerllc.com/organism-intermediates/> (accessed: June 14, 2022).
24. Takeda S., Akiyama H., Kakiuchi H. Synthesis and properties of bismaleimide resins containing ether bonds. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, vol. 35, pp. 1341–1350.
25. Evsyukov S., Klomp-de Boer R., Stenzenberger H.D., Pohlmann T., Wiel M. A new m-xylylene bismaleimide-based high performance resin for vacuum-assisted infusion and resin transfer molding. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, pp. 3063–3072.
26. Vygodsky Ya.S., Adigezalov V.A., Askadsky A.A. Synthesis and study of network polymers based on aliphatic bismaleimides and card diamines. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya*, 1979, vol. (A) XXI, no. 12, pp. 2672–2678.
27. Hu Z., Li S., Zhang C. Synthesis and characterization of novel chain-extended bismaleimides containing fluorenyl cardo structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, pp. 1288–1293.
28. Xiong X., Chen P., Yu Q. et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure. *Polymer International*, 2010, vol. 59, pp. 1665–1672.
29. Wang C., Hwang H., Wiley J. Synthesis and properties of novel naphthalene-containing bismaleimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 60, pp. 857–863.
30. Dao B., Hawthorne D.G., Hodgkin J.H. et al. Preparation and characterization of some novel bismaleimide monomers and polymers based on diaminobisimides. *High Performance Polymers*, 1996, vol. 8, no. 2, pp. 243–263.
31. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins. *ASM handbook*. Ed.: D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001, vol. 21, pp. 97–104.
32. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. m-Xylylene bismaleimide: a versatile buildingblock for high-performance thermosets. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, vol. 26, pp. 574–580.
33. Crivello J.V. Polyaspartimides: condensation of aromatic diamines and bismaleimide compounds. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1973, vol. 11, pp. 1185–1200.
34. *Cross-linked Resins*: pat. US 3562223; filed 08.07.68; publ. 09.02.71.
35. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
36. Tung C.M., Lung C.L., Liar T.T. Effect of cure states on the mechanical properties of bismaleimides. Part 3: Dynamic mechanical properties and fracture energies. *Polymer Materials Science Engineering*, 1985, vol. 52, pp. 139–143.
37. Stenzenberger H.D. Addition Polyimides. *Advances in Polymer Science*, 1994, vol. 117, pp. 165–220.
38. *Thermosetting imide resins from amino acid hydrazide*: pat. US 4211861A; filed 29.11.78; publ. 08.07.80.
39. Reyx D., Campistron I., Caillaud C. Thermal reaction between N-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, vol. 196, pp. 773–785.
40. Fischer G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics. *Materials*. Université de Lyon, 2015, pp. 12–20.
41. Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Morgan R., Shin E. High-performance Bismaleimide Matrices: Cure Kinetics and Mechanism. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, vol. 13, pp. 837–844.
42. John B., Reghunadhan Nair C.P. Syntactic Foams. *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014, vol. 13, p. 520.
43. Morgan R.G., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 3, pp. 639–646.
44. Enoki T., Takeda T., Ishii K., Shibahara S. Effects of catalysts on the model reactions of several maleimide resin systems–(I) Amine-modified maleimide. *High Performance Polymers*, 1994, vol. 6, p. 385.

45. Satheesh Chandran M., Reghunadhan Nair C.P. Maleimide-Based Alder-Enes. *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Ink., 2014, vol. 12, pp. 459–470.
46. Zahir A., Renner A. *Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups*: pat. US 4100140A; filed 18.06.76; publ. 11.07.78.
47. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V. Infusion bismaleimide binders for polymer composite materials. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, no. 58, pp. 54–57.
48. Stenzenberger H.D., Konig P. Comonomers for Bismaleimides: o,o'-Diallylbisphenols. *High Performance Polymers*, 1989, vol. 1, no. 3, pp. 239–246.
49. Qu C., Zhao L., Wang D. et al. Bis[4-(4-maleimidephen-oxy)phenyl] propane/N,N-4,4-bismaleimidodiphenylmethyene blend modified with diallyl bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131, pp. 40395 (1–8).
50. *Resines durcissables*: pat. EP 0230741; filed 10.12.86; publ. 05.08.87.
51. *[(2-ethoxy-5-trans-1-propen-1-yl)-phenoxy]-terminated compounds*: pat. WO 2017/045931; filed 02.09.16; publ. 23.03.17.
52. Stenzenberger H.D. Recent Advances in Thermosetting-Polyimides. *British Polymer Journal*, 1988, vol. 20, pp. 383–396.

**Информация об авторах**

**Шошева Анфиса Львовна**, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Information about the authors**

**Anfisa L. Shosheva**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.08.2022.

The article was submitted 27.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.08.2022.