

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55

## БИСМАЛЕИНИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ (обзор)\*. Часть 2

А.Л. Шошева<sup>1</sup>, К.Р. Ахмадиева<sup>1</sup>, М.И. Валуева<sup>1</sup>, А.В. Начаркина<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 вторая часть обзора научно-технической информации в области бисмалеинимидных (БМИ) связующих. Показаны модификации бисмалеинимидных связующих эпоксидными смолами, бензоксазинами, циановыми эфирами и термопластами. Рассмотрены наиболее значимые физико- и термомеханические свойства полимерных матриц на основе модифицированных бисмалеинимидных связующих и их основные преимущества. Описаны современные подходы к синтезу и переработке термостойких бисмалеинимидных связующих.

**Ключевые слова:** бисмалеинимидные связующие, термостойкие полимеры, 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан, диаллилбисфенол А, эпоксидные смолы, бензоксазины, циановые эфиры, термопласты

**Для цитирования:** Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Валуева М.И., Начаркина А.В. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.

Scientific article

## BISMALEIMIDE RESINS (review). Part 2

A.L. Shosheva<sup>1</sup>, K.R. Akhmadieva<sup>1</sup>, M.I. Valueva<sup>1</sup>, A.V. Nacharkina<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 second part of the scientific and technical review of bismaleimide (BMI) resins chemistry. Shows the modification of bismaleimide binders with epoxy resins, benzoxazines, cyanate esters and thermoplastics. The most significant physical and thermomechanical properties of polymer matrices based on modified bismaleimide resins and their main advantages are considered. Modern approaches to the synthesis and processing of heat-resistant bismaleimide resins are described.

**Keywords:** bismaleimide resins, heat-resistant polymers, 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane, diallyl bisphenol A, epoxy resins, benzoxazine, cyanate esters, thermoplastics

**For citation:** Shosheva A.L., Akhmadieva K.R., Valueva M.I., Nacharkina A.V. Bismaleimide resins (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.

---

\* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 10 (116), 2022.

## Введение

Бисмалеинимидные (БМИ) связующие представляют собой класс высокоэффективных терморезистивных полимеров, обладающих уникальными свойствами для промышленного применения, особенно в материалах авиационной отрасли [1–3]. Для отвержденных БМИ-связующих характерны такие свойства, как высокая температура стеклования (230–380 °С), технологичность, низкая воспламеняемость, постоянные электрические свойства и способность сохранять физико-механические свойства при повышенных температурах [4–8]. Мономеры БМИ представляют собой молекулы с двумя концевыми малеимидными группами и ароматическими фрагментами. Малеимидная функциональная группа способна подвергаться ряду химических реакций по типу присоединения. Преимуществом реакции присоединения является то, что она протекает без выделения летучих веществ, что положительно сказывается на отвержденной матрице. Мономеры бисмалеинимидов способны гомополимеризоваться при высоких температурах (>180 °С), что приводит к образованию сильно сшитой полимерной сетки. Благодаря высокой степени сшивки отвержденный полимер имеет высокую температуру стеклования и повышенную хрупкость, присущую большинству сшитых терморезистивных полимеров. Так, компания Siba Geigy впервые показала, что совмещение 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и сомономера диаллилбисфенола А (DABA) улучшает прочностные характеристики полимерной матрицы [9]. Модификация БМИ-связующих возможна за счет химических реакций мономеров бисмалеинимидов с различными сомономерами, с помощью которых улучшаются физико-механические свойства отвержденной матрицы, а также повышается технологичность связующего.

Данная статья является продолжением обзора по бисмалеинимидным связующим [10]. В первой части были рассмотрены способы получения БМИ-мономеров и модификации диаминами, аллильными и пропенильными соединениями. Во второй части публикации представлены варианты модификации бисмалеинимидных БМИ-связующих эпоксидными смолами, бензоксазинами, циановыми эфирами и термопластами.

## Модификация эпоксидными смолами

Эпоксидные смолы являются востребованными полимерами в современной промышленности композиционных материалов. Высокие эксплуатационные характеристики в сочетании с превосходной технологичностью позволяют использовать их в качестве матрицы полимерных композитов для широкого применения. Тем не менее применение эпоксидных смол ограничено низкими температурами стеклования и низкой рабочей температурой – до 140 °С. В то время как бисмалеинимиды, наоборот, более термостойкие (с рабочей температурой до 250 °С), но обладают низкой технологичностью [11]. Так, модификация бисмалеинимидных связующих эпоксидной смолой используется для улучшения технологичности, термостойкости и ударной вязкости. Как правило, эта модификация реализуется совместно с другими компонентами, так как сама по себе эпоксидная смола не вступает в реакцию с бисмалеинимидами, хотя предполагается, что она может способствовать гомополимеризации бисмалеинимидов за счет образования цвиттер-ионного аддукта [12]. Одним из недостатков данной модификации является то, что добавление эпоксидной смолы плохо сказывается на термостойкости получаемого связующего. Благодаря различной реакционной способности основных компонентов БМИ-связующих, существует несколько способов, с помощью которых вводят эпоксидные смолы для образования единой полимерной сетки. Например, эпоксидную смолу можно добавить в широко используемую смесь 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) (рис. 1).

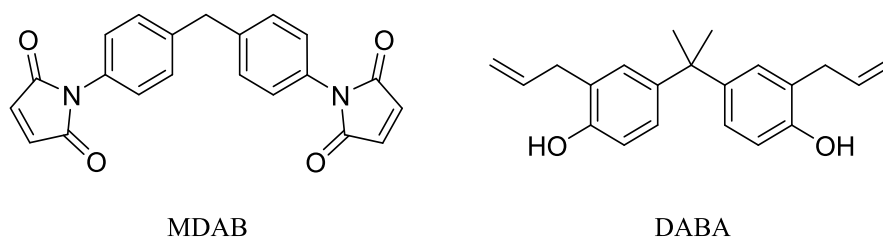


Рис. 1. Формула 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)

На рис. 2 показано взаимодействие гидроксильной группы в молекуле DABA с эпоксидной группой диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) посредством реакции нуклеофильного присоединения и раскрытия эпоксидного цикла при температуре <math><160\text{ }^\circ\text{C}</math>. При более высокой температуре малеимидная группа MDAB начинает взаимодействовать с аллильным компонентом [13].

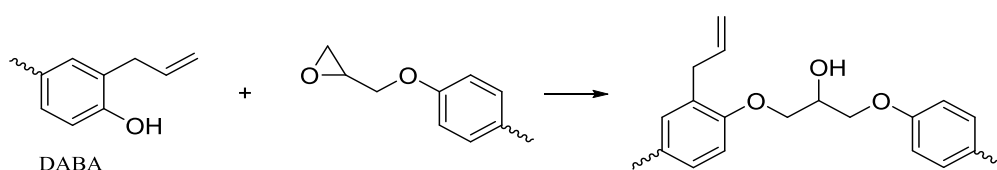


Рис. 2. Схема реакции диаллилбисфенола А (DABA) с диглицидиловым эфиром бисфенола А (DGEBA)

Эпоксидные смолы, как и бисмалеинимиды, могут вступать в реакцию с диаминами (рис. 3) [14]. Так, эпоксидная смола тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM) отверждается ароматическими диаминами (например, 4,4-диаминодифенилсульфоном (DDS)) и широко используется в качестве матричного материала в конструкционных композитах в авиационной и аэрокосмической промышленности. Однако у такого материала есть два основных недостатка: хрупкость и высокий уровень водопоглощения, что ухудшает физико-механические свойства отвержденного связующего. Вариантом решения данной проблемы является модификация данного связующего бисмалеинимидом MDAB, отвержденная матрица которого обладает более жесткой структурой, высокой температурой стеклования, термостабильностью и незначительной склонностью к поглощению воды.

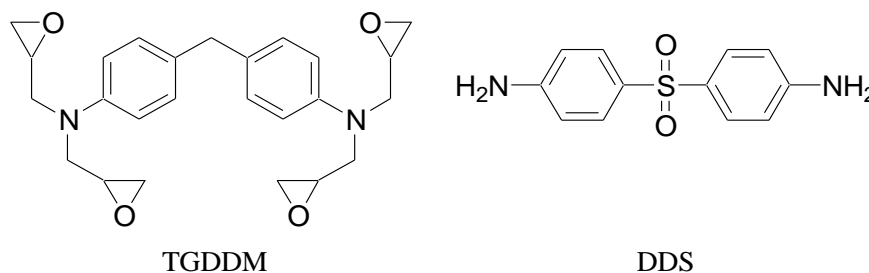
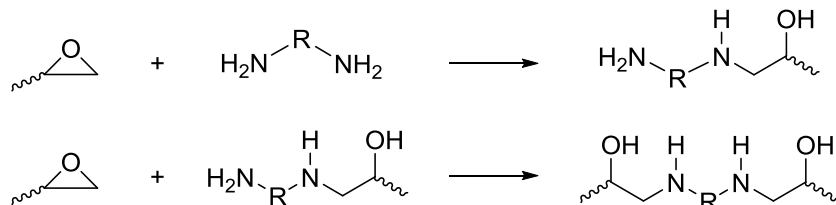


Рис. 3. Формулы N,N,N',N'-тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM) и 4,4-диаминодифенилсульфона (DDS)

В процессе отверждения подобной системы формируются две различные молекулярные сетки: первая – из-за сшивания компонентов эпоксидной смолы и диамина, а

вторая – из-за реакции гомополимеризации бисмалеинимида, которая протекает с большей скоростью (рис. 4). Однако образующийся вторичный амин в результате взаимодействия эпоксидной смолы с диамином может реагировать с двойной связью бисмалеинимида с образованием сетки поперечных связей [15].

Реакция эпоксидной смолы с диамином



Реакция присоединения по Михаэлю между диамином и бисмалеинимидом

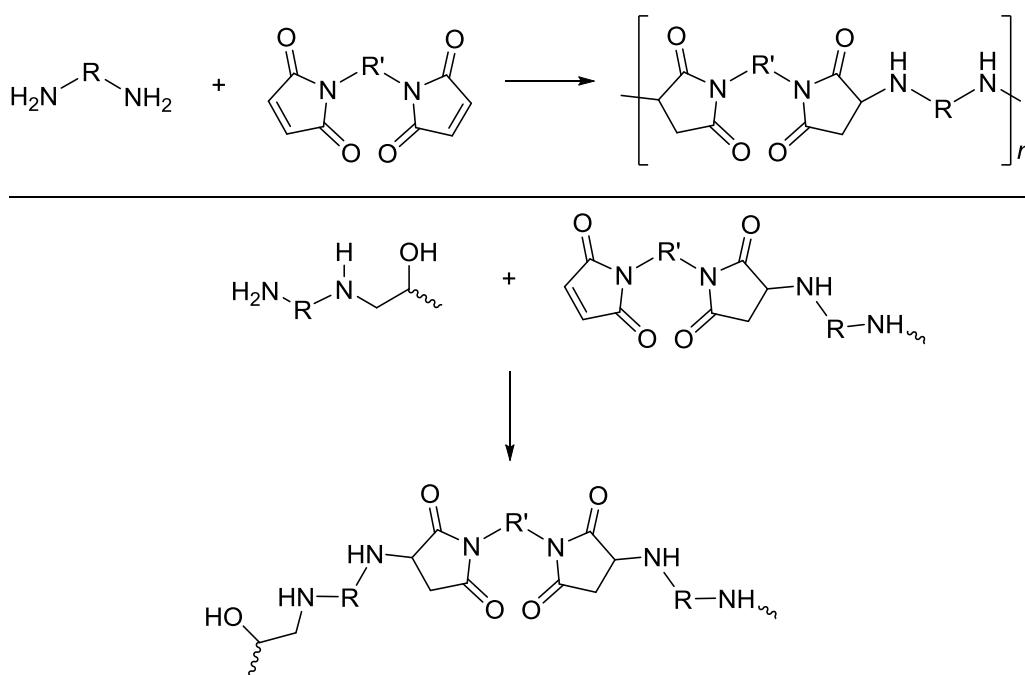


Рис. 4. Схема реакций эпоксидной смолы и бисмалеинимида с диамином [16]

Несмотря на различные скорости образования связей, согласно термомеханическим испытаниям, образуются взаимопроникающие полимерные сетки. При увеличении содержания в составе композиции MDAB незначительно снижается трещиностойкость, однако модуль упругости при изгибе, наоборот, увеличивается (рис. 5) [17]. Наличие бисмалеинимида незначительно снижает водопоглощение, а пластифицирующее действие поглощенной воды постепенно снижается по мере увеличения его количества в системе [18].

Добавление 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана к модифицированной эпоксидной смоле положительно сказывается на физико-механических свойствах связующего, где эпоксидную смолу 2,2-бис(4-глицидилоксифенил)пропана (DGEBA) модифицируют введением полидиметилсилоксана с гидроксильной концевой группой (HTPDMS) с  $\gamma$ -аминотриэтоксисиланом ( $\gamma$ -APS) в качестве сшивающего агента (табл. 1) [19].

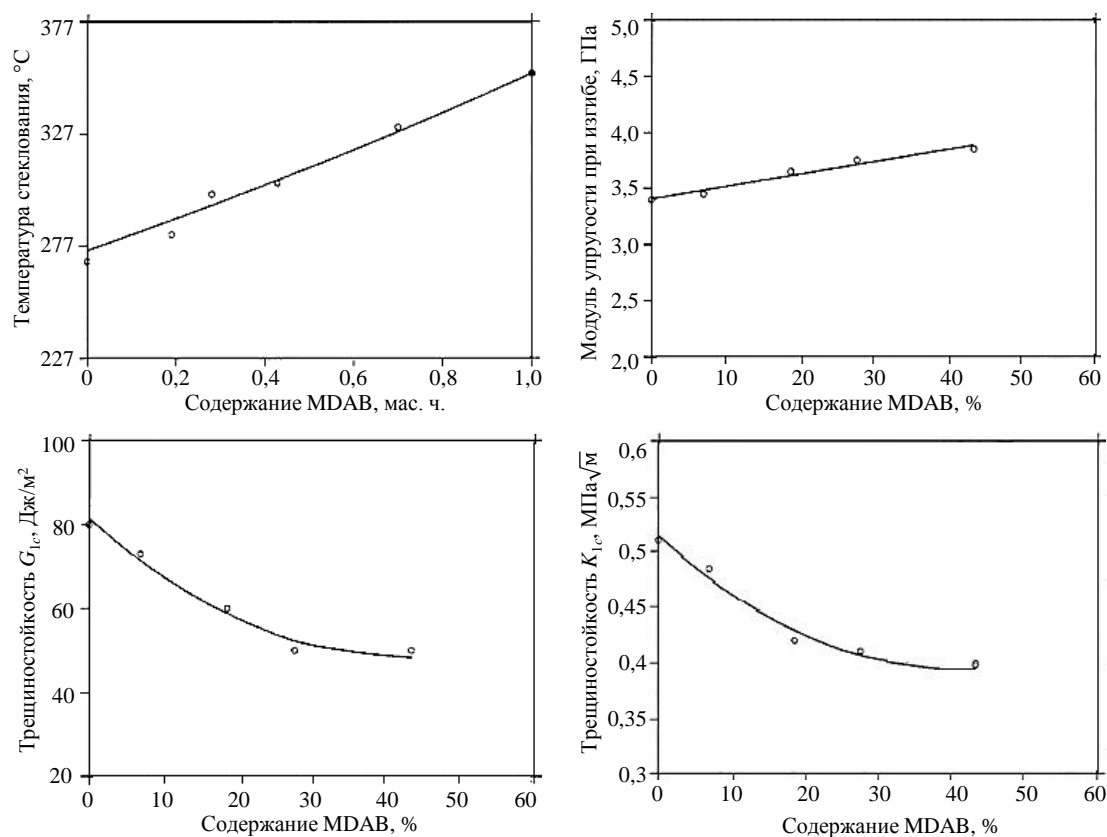


Рис. 5. Термомеханические свойства полимерной матрицы на основе N,N,N',N'-тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM), 4,4'-диаминодифенилсульфона (DDS) и 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB)

Таблица 1

Физико-механические свойства композиции на основе полидиметилсилоксана (HTPDMS), 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,2-бис(4-глицидилоксифенил)пропана (DGEBA) в различных массовых соотношениях

Соотношение DGEBA/HTPDMS/MDAB	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Трещиностойкость $K_{Ic}$ , МПа√м
100/00/00	63 ± 9	2,75 ± 0,04	110 ± 10	1,81 ± 0,04	1,14 ± 0,10
100/05/00	40 ± 3	2,27 ± 0,03	71 ± 6	1,73 ± 0,04	2,31 ± 0,05
100/10/00	34 ± 4	2,12 ± 0,03	52 ± 4	1,71 ± 0,03	2,61 ± 0,04
100/15/00	27 ± 5	1,85 ± 0,04	49 ± 2	1,37 ± 0,03	2,93 ± 0,15
100/10/05	39 ± 2	2,21 ± 0,04	65 ± 3	1,80 ± 0,03	2,06 ± 0,09
100/10/10	47 ± 5	2,47 ± 0,03	74 ± 3	1,81 ± 0,04	1,80 ± 0,08
100/10/15	51 ± 3	2,55 ± 0,03	78 ± 5	1,86 ± 0,04	1,54 ± 0,05
100/00/05	66 ± 9	2,82 ± 0,04	111 ± 9	2,04 ± 0,04	1,13 ± 0,05
100/00/10	71 ± 4	2,88 ± 0,03	127 ± 7	2,28 ± 0,03	1,04 ± 0,09
100/00/15	85 ± 5	3,05 ± 0,04	133 ± 5	2,60 ± 0,04	0,98 ± 0,08

Примечание. Режим отверждения: при 150 °С в течение 1,5 ч, при 220 °С в течение 1 ч и при 250 °С в течение 3 ч.

Значения пределов прочности при растяжении и изгибе модифицированной силоксаном эпоксидной смолы снижаются с увеличением содержания полидиметилсилоксана, что объясняется гибкой структурой Si–O–Si. Добавление в эпоксидную смолу бисмалеинимида, напротив, повышает предел прочности при растяжении. Это связано с результатом перекрестного взаимодействия бисмалеинимида с эпоксидной смолой и увеличением плотности сшивки полимера. Однако с увеличением концентрации 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана уменьшается трещиностойкость, но повышаются температура стеклования и температура начала термоокислительной деструкции.



Рис. 6. Формула диглицидилового эфира диаллилбисфенола А (DADGBPA)

В исследовании [20] синтезировали многофункциональный мономер диглицидилового эфира диаллилбисфенола А (DADGBPA), содержащий эпоксидные и аллильные функциональные группы (рис. 6). Взаимодействие такого мономера с бисмалеинимидом приводит к получению полимерной матрицы с улучшенными термическими свойствами и лучшими эксплуатационными характеристиками при высокой температуре по сравнению с обычными эпоксидными смолами.

### Модификация цианэфирными смолами

Связующие на основе циановых эфиров представляют собой еще один важный класс терморезистивных полимеров, которые используются в качестве матриц в композициях как в аэрокосмической технике, так и в микроэлектронике [21]. Низкая вязкость мономеров и форполимеров облегчает переработку цианэфирных связующих с использованием различных традиционных технологий. Полимерные матрицы на основе циановых эфиров обладают высокой термостойкостью (температура стеклования находится в интервале температур от 200 до 400 °С), имеют хорошие диэлектрические свойства, радиопрозрачность и низкое водопоглощение. Однако циановые эфиры, по сравнению с эпоксидными смолами и бисмалеинимидами, имеют низкую плотность поперечных связей и в связи с этим повышенную ударную вязкость [22]. При модификации бисмалеинимидов циановыми эфирами улучшается технологичность и прочностные характеристики связующего при сохранении термостойкости. Таким образом, модифицированный полимер может иметь хорошую ударную вязкость и высокую температуру стеклования. Композиции на основе бисмалеинимидов и циановых эфиров запатентованы и известны как бисмалеинимид-триазиновые смолы [23]. Ранее был коммерчески доступен состав Skyflex®BT на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU) от химической компании Mitsubishi Gas Chemical Co (рис. 7). Такие смолы содержат 10–60 % (по массе) БМИ-мономеров, температура стеклования отвержденной матрицы находится в интервале температур 230–290 °С, а рабочая температура составляет 180–210 °С [24]. Благодаря высокой рабочей температуре и низкой диэлектрической проницаемости бисмалеинимид-триазиновые смолы используют для создания печатных плат.

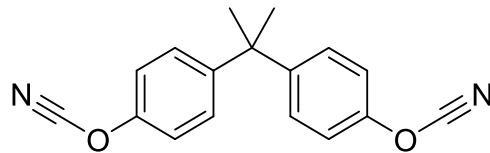


Рис. 7. Формула 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU)

При отверждении цианового эфира происходит циклотримеризация с образованием термостойкого триазинового цикла и разветвленной полимерной сетки [25]. Ранее предполагалось, что в результате взаимодействия цианового эфира с бисмалеинимидом образуется пиримидиновый цикл, представленный на рис. 8, но так и не удалось экспериментально подтвердить данную структуру. Обнаружено, что компоненты подвергаются независимой полимеризации.

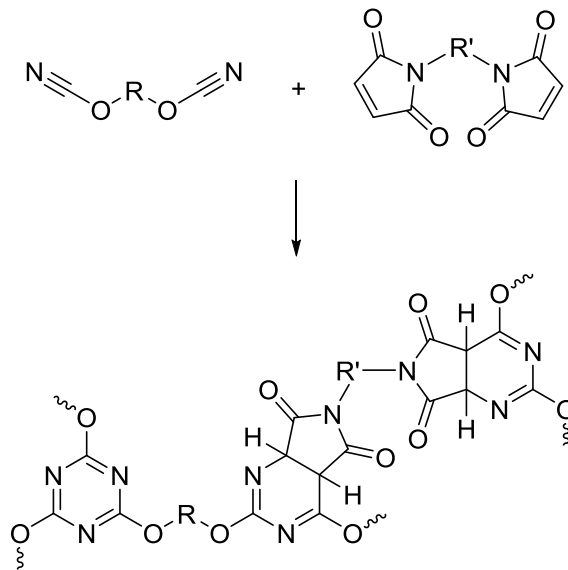


Рис. 8. Предположительная схема реакции мономеров цианового эфира и бисмалеинимида

В настоящее время общепризнано, что циановые эфиры и бисмалеинимиды не взаимодействуют друг с другом, а вместо этого образуют взаимопроникающую полимерную сетку [26]. В отвержденной матрице наблюдаются две температуры стеклования, что является результатом разделения микрофаз, вызванного двумя несовместимыми полимерами. Хотя подобные композиции обладают хорошими механическими свойствами, их рабочая температура ограничена температурой стеклования полициануратной сетки.

В работе [27] предположили, что структурное сходство компонентов 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (BMIP) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU) может привести к минимуму фазового расслоения во взаимопроникающей полимерной сетке при отверждении (рис. 9).

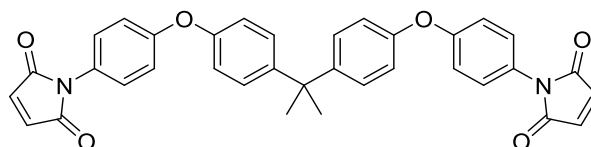


Рис. 9. Формула 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (BMIP)

Так, при добавлении ВМР к циановому эфиру значения прочности при растяжении снижаются, потому что отвержденные матрицы бисмалеинимидов характеризуются плохими свойствами при растяжении. Однако увеличенное содержание бисмалеинимида в смеси с циановым эфиром приводит как к повышению прочности при изгибе, так и трещиностойкости, но практически не влияет на температуру стеклования (табл. 2). Несмотря на то, что отвержденные композиции с преобладанием цианового эфира в составе имеют гомогенную структуру, при обогащении смеси бисмалеинимидом все же происходит микрофазовое разделение.

Таблица 2

**Механические свойства композиций на основе 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (ВМР) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (ВАСУ) в различных массовых соотношениях**

Свойства	Значения свойств				
	ВАСУ	при содержании ВМР, % (по массе)			
		10	20	30	40
Предел прочности при растяжении, МПа	70	68	64	59	46
Удлинение, %	2,4	2,3	2,3	2,1	1,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,14	3,10	3,53	3,83	3,60
Предел прочности при изгибе, МПа	95	100	105	114	117
Трещиностойкость $K_{Ic}$ , МПа $\sqrt{м}$	3,8	3,5	3,4	4,1	5,3

Примечание. Режим отверждения: при 150 °С в течение 1,5 ч, при 220 °С в течение 1 ч и при 250 °С в течение 3 ч.

Одним из решений проблемы независимой полимеризации цианового эфира и БМИ стала модификация молекул цианового эфира, с помощью которой возможна химическая реакция с мономерами бисмалеинимидов. Для этого используют аллильные или пропенильные производные циановых эфиров – например, 2,2-бис(3-аллил-4-цианатофенил)пропана (ВАСР) или 2,2-бис(3-пропенил-4-цианатофенил)пропана (ВРСР), представленные на рис. 10.

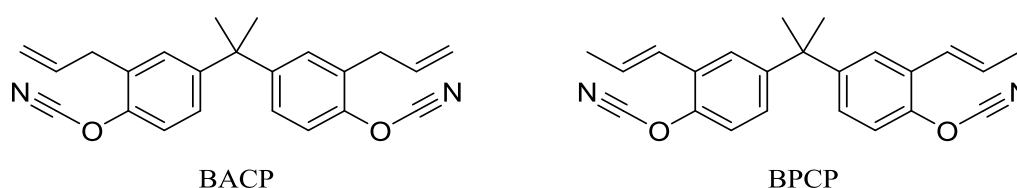


Рис. 10. Формулы 2,2-бис(3-аллил-4-цианатофенил)пропана (ВАСР) и 2,2-бис(3-пропенил-4-цианатофенил)пропана (ВРСР)

Известно, что бисмалеинимиды реагируют с аллильными и пропенильными производными по реакции Дильса–Альдера. В случае аллилфенилцианата (ВАСР) весьма вероятно, что тримеризация цианата либо предшествует реакции Дильса–Альдера, либо конкурирует с ней. Согласно исследованиям [28], термическая циклотримеризация цианэфирной группы является преобладающей реакцией. Предполагаемый механизм реакции представлен на рис. 11. Благодаря совместной реакции цианового эфира и БМИ образуется связанная взаимопроникающая полимерная сетка и отвержденное связующее имеет одно значение температуры стеклования [29].

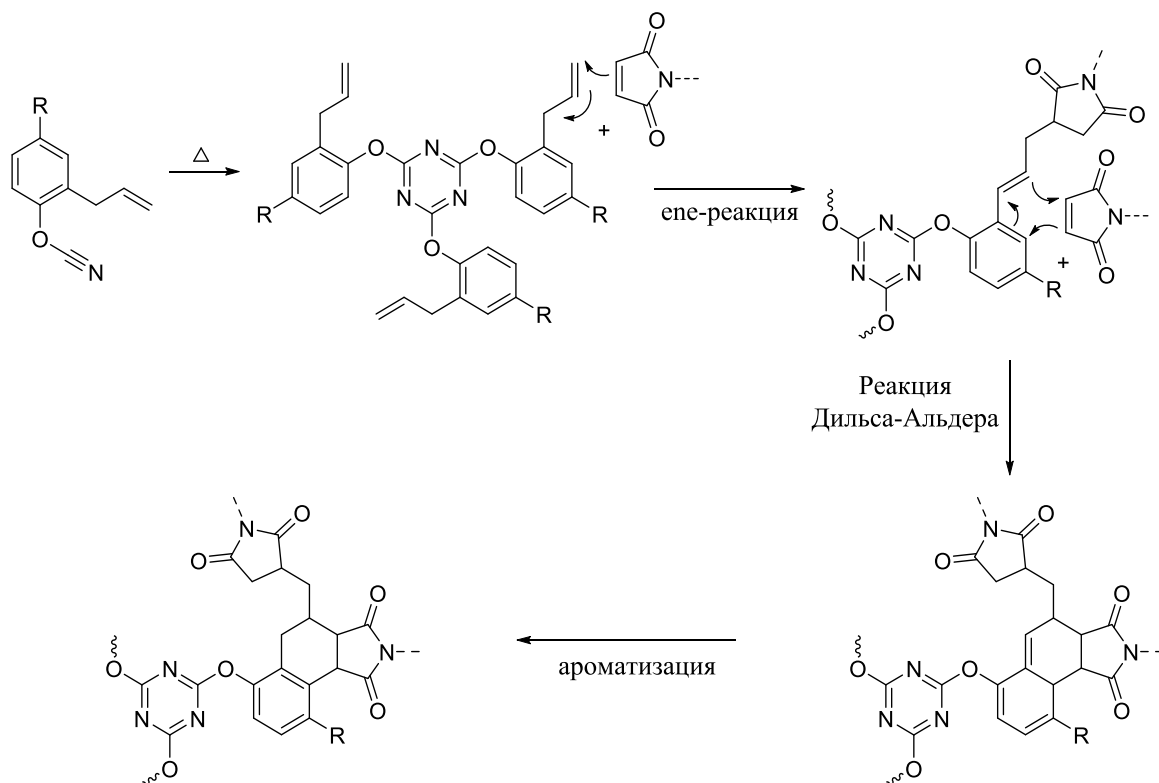


Рис. 11. Схема реакции аллилсодержащего цианового эфира с бисмалеинимидом

Композиции на основе эвтектической смеси БМИ мономеров Comprimide 353 А (55 % (по массе) 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана, 30 % (по массе) 2,4-бисмалеинимидотолуола и 15% (по массе) 1,6-бисмалеинимидогексана) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (ВАСУ) восприимчивы к значительному поглощению воды при воздействии влажной среды в течение продолжительного времени, при том что у исходных отвержденных мономеров данный параметр ниже [30]. Выдерживание отвержденных образцов связующего в воде при температуре 70 °С в течение 14–17 мес приводит к сильному вздутию и растрескиванию образцов, особенно при увеличенном содержании БМИ. Однако при использовании аллилсодержащих мономеров циановых эфиров водопоглощение снижается до 5–9 % (по сравнению с 7–22 %) и видимые деформации образцов отсутствуют [31].

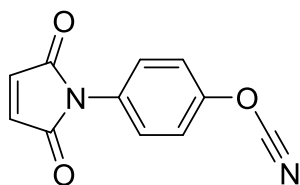


Рис. 12. Формула п-цианатофенилмалеинимида (p-CPM)

Совместная реакция между циановым эфиром и БМИ может протекать при добавлении п-цианатофенилмалеинимида (p-CPM), содержащего малеимидную и цианэфирную функциональные группы (рис. 12). Такое соединение способно вступать в реакцию с обоими компонентами в смеси с образованием единой полимерной сетки и имеет улучшенную термостабильность [32].

### Модификация бензоксазинами

Полимерные матрицы на основе бензоксазинов обладают многими уникальными свойствами, такими как низкая вязкость расплава и отсутствие выделения низкомолекулярных летучих веществ во время полимеризации. Кроме того, полимер характеризуется околонулевой усадкой при отверждении, низким водопоглощением, химической стойкостью, огнестойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, хорошей реакционной способностью и совместимостью с другими термореактивными смолами [33]. Однако, как и в случае с большинством термореактивных полимеров, существует проблема с повышенной хрупкостью. Хотя температура стеклования бензоксазиновых полимеров выше, чем у эпоксидных смол, она все равно недостаточно велика для применения при высоких температурах. Существует ряд исследований комбинаций мономеров бензоксазинов с бисмалеинимидами с целью улучшения термостойкости и технологичности при сохранении полезных свойств.

Использование 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Bz-A) в смеси с 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропаном (ВМIP) приводит к снижению температуры отверждения бисмалеинимида, что предполагает способность соединения Bz-A катализировать полимеризацию (рис. 13) [34]. Данный процесс может быть связан с наличием аминогрупп в прореагировавшем бензоксазине. Отвержденная матрица такой смеси имеет две фазы взаимопроникающих полимерных сеток, доказано также наличие водородной связи между карбонильной группой бисмалеинимида и гидроксильной группой полибензоксазина.

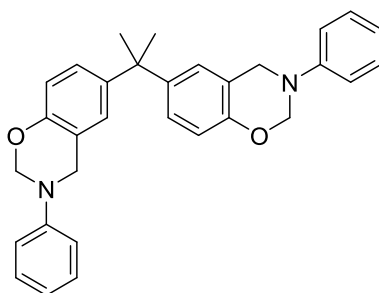


Рис. 13. Формула 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Bz-A)

Для получения более однородной отвержденной полимерной матрицы синтезирован мономер 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропан (Bz-allyl), содержащий две аллильные группы (рис. 14) [35]. Такой бензоксазин может реагировать с бисмалеинимидом как диаллилбисфенол А, связывая две взаимопроникающие сетки. Однако температура стеклования такой композиции (274 °С) ниже, чем у исходных мономеров.

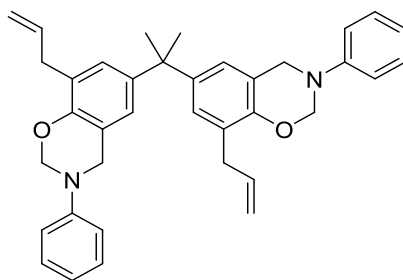


Рис. 14. Формула 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl)

Отверждение бисмалеинида и мономера бензоксазина, в структуре которого содержится аллильная функциональная группа, главным образом протекает по ене-реакции между аллильной и малеимидной группами с последующим взаимодействием образованного диена с малеимидной группой бисмалеинида по реакции Дильса–Альдера. Полимеризация бензоксазина с раскрытием кольца и образованием фенольной гидроксильной группы, которая может реагировать с мономером БМИ, происходит также (рис. 15) [36].

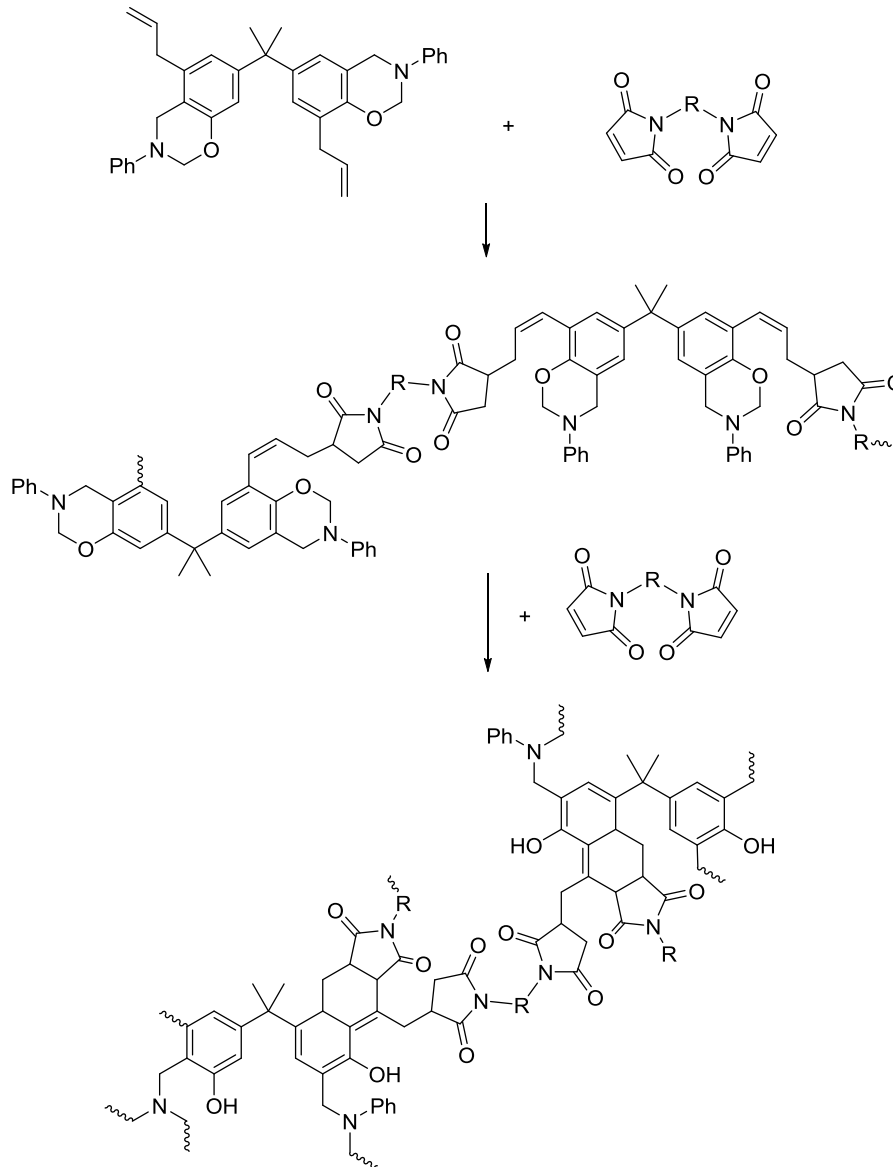


Рис. 15. Схема реакции 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl) с мономером БМИ

На рис. 16 показаны термограммы, полученные с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), отвержденных смесей Bz-A и Bz-allyl с 2,2'-бис(4-(4-малеинимидафенокси)фенил)пропаном (ВМІР). Температуры стеклования смесей Bz-A и Bz-allyl с ВМІР больше, чем у соответствующих бензоксазинов, поэтому такие композиции более термостабильны. Температуры изменения массы на 5 и 10 %, по данным

ТГА, для смеси Vz-A/ВМІР (1/1) составляют 335 и 385 °С, что выше по сравнению с значениями для исходного полибензоксазина Vz-A (275 и 335 °С). Однако для состава Vz-allyl/ВМІР (1/1) температуры потери 5 и 10 % массы составляют 387 и 418 °С, что немного ниже значений для исходного полибензоксазина Vz-allyl (395 и 422 °С) [34].

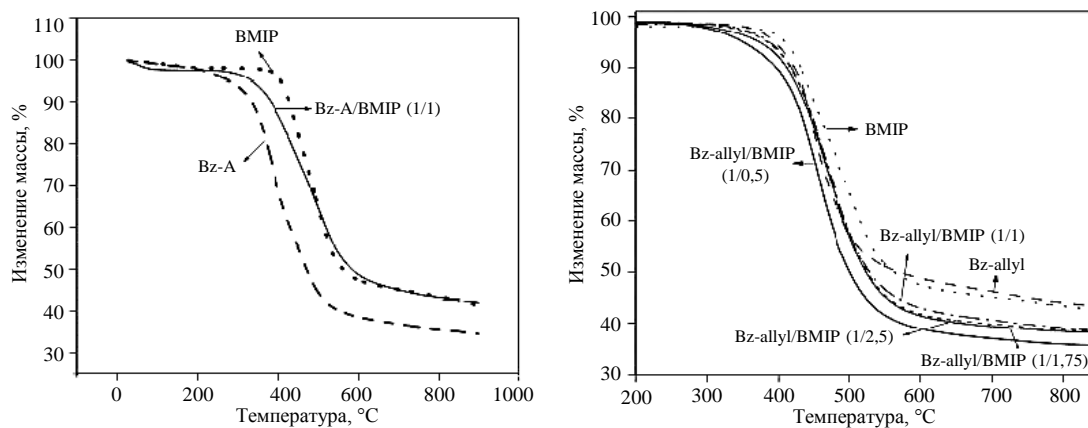


Рис. 16. Термограммы ТГА отвержденных полимерных матриц на основе 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (ВМІР), 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Vz-A) и 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Vz-allyl) в различных молярных соотношениях

На рис. 17 показаны графики ударной вязкости и прочности при изгибе смеси Vz-allyl и 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB) в различных соотношениях [37]. Исходное связующее на основе мономера MDAB имеет низкие значения параметров ударной вязкости и прочности при изгибе (6,1 кДж/м<sup>2</sup> и 76,9 МПа соответственно), при добавлении в состав связующего 30 % (по массе) бензоксазина Vz-allyl ударная вязкость увеличивается до 11,8 кДж/м<sup>2</sup>, а прочность при изгибе достигает 124,1 МПа. Снижается также диэлектрическая проницаемость по сравнению со значением для исходного состава MDAB (3,10–2,96 при 60 Гц).

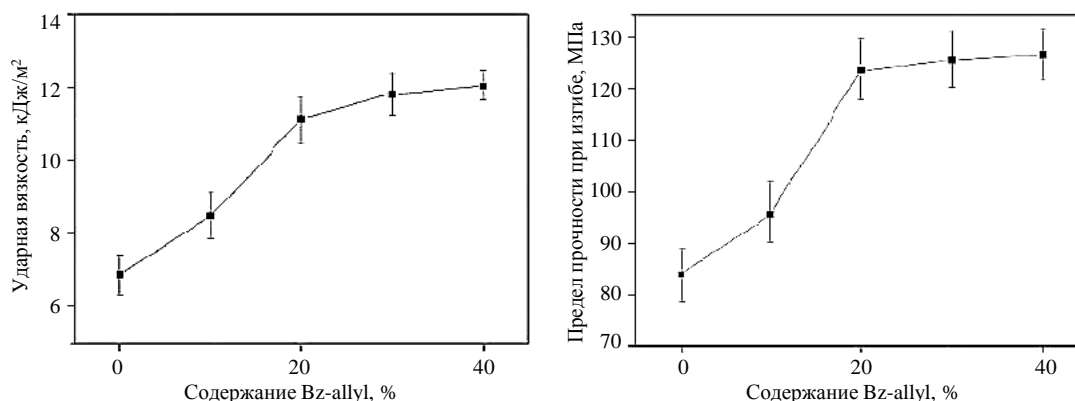


Рис. 17. Физико-механические свойства полимерных матриц на основе 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB) и 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Vz-allyl)

Другим способом предотвращения микрофазового разделения в отвержденном полимере смеси бензоксазинов и бисмалеинимидов является синтез мономера, который

содержит в структуре молекулы обе функциональные группы. В качестве нового усовершенствованного терморезактивного материала получен бис(бензоксазинмалеимид), представленный на рис. 18 [38].

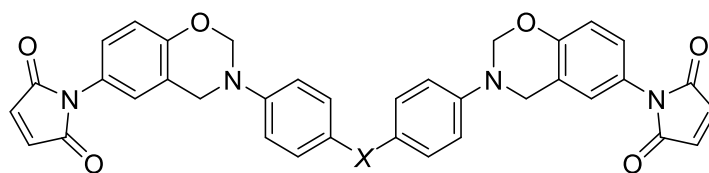


Рис. 18. Общая формула мономера, содержащего и бензоксазиновую, и малеимидную функциональные группы

Полученные отвержденные матрицы на основе данного мономера обладают высокой температурой стеклования в интервале температур 289–307 °С, при этом мономеры легко растворяются в ряде органических растворителей, что облегчает их переработку.

### Модификация термопластами

Использование термопластов улучшает прочность отвержденных бисмалеинимидных связующих без снижения значений температуры стеклования и модуля упругости. В настоящее время наиболее широко используются термопласты с высокой температурой стеклования, такие как полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримид (ПЭИ), полиэфир (ПЭ), полиэфиркетон (ПЭК), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиимид (ПИ) [39–46]. Влияние на прочность оказывают такие параметры, как структура цепи термопластов, молекулярная масса, размер частиц и концевые группы. На механические свойства модифицированного термопластами БМИ-связующего влияют такие параметры, как растворимость, адгезия и морфология фаз, размер частиц и гранулометрический состав термопласта. Еще одним важным фактором является молекулярная масса термопластичного модификатора. Основным недостатком подобной модификации является то, что при введении термопластов увеличивается вязкость БМИ-связующего, что ухудшает его технологичность. Кроме того, отвержденный полимер становится менее термостойким из-за снижения температуры стеклования.

Для существенного увеличения трещиностойкости и сохранения высокой температуры стеклования в БМИ-связующие вводят термостойкие термопласты. Однако возникает проблема ограниченной растворимости термопластов в БМИ. Для того чтобы ввести термопласт в БМИ-связующее, его предварительно растворяют – например, в хлористом метиле, с последующей отгонкой при пониженном давлении, либо в аллильном или пропенильном компоненте БМИ-связующего. Так, при растворении до 15 % (по массе) полиэфирсульфона (ПЭС) в диаллилбисфеноле А с последующим смешиванием с 4,4'-бисмалеинимидодифенилметаном получается связующее, отвержденная полимерная матрица которого имеет микрофазовое разделение (рис. 19).

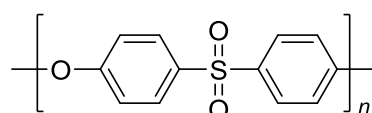


Рис. 19. Общая формула полиэфирсульфона (ПЭС)

Композиция 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (ДАВА) в молярном соотношении 1/0,85 с 15 % (по массе) ПЭС и характеристической вязкостью термопласта 0,36 см<sup>3</sup>/г имеют самые высокие прочность и относительное

удлинение при растяжении из-за непрерывной фазы ПЭС в структуре полимера. Кроме того, увеличение молекулярной массы термопласта с одинаковым процентным содержанием в составе связующего не приводит к улучшению механических свойств (табл. 3) [47].

Таблица 3

**Механические свойства композиции на основе 4,4'-дифенилметандималеинида (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в молярном соотношении 1/0,85 с добавлением полиэфирсульфона (ПЭС) в различных массовых соотношениях**

Соотношение БМИ-связующее/ПЭС	Характеристическая вязкость, см <sup>3</sup> /г	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение, %
100/0	–	68,7	3,97	1,83
95/5	0,22	67,5	3,16	1,87
	0,36	77,4	3,87	1,95
	0,53	68,4	3,93	1,81
90/10	0,22	68,2	3,32	1,89
	0,36	72,5	3,82	1,83
	0,53	71,5	3,74	1,82
85/15	0,22	73,1	3,35	2,02
	0,36	87,4	3,81	2,27
	0,53	74,3	3,78	1,88

Примечание. Режим отверждения: при 160 °С в течение 3 ч, при 185 °С в течение 2 ч и при 220 °С в течение 3 ч.

Для улучшения трещиностойкости в БМИ-связующее (смесь 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в массовом соотношении 100/75) можно ввести реакционноспособный полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) с боковыми пропенильными группами путем его растворения в DABA (рис. 20).

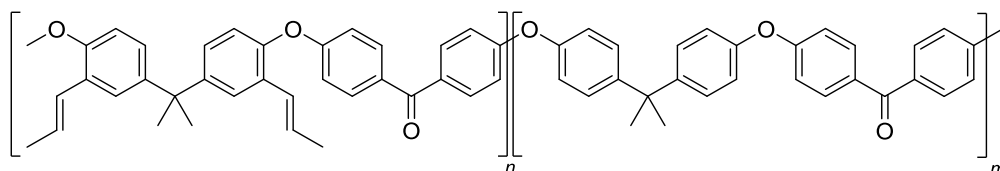


Рис. 20. Формула полиэфирэфиркетона с пропенильными группами

Так, при содержании в связующем 10 % (по массе) ПЭЭК ударная вязкость и трещиностойкость повышаются с 9,0 кДж/м<sup>2</sup> и 186 Дж/м<sup>2</sup> до 15,2 кДж/м<sup>2</sup> и 239 Дж/м<sup>2</sup> соответственно (табл. 4) [48]. Добавленный ПЭЭК уменьшает плотность сшивки полимерной сетки, поэтому температура стеклования смеси снижается с 272 до 245 °С при содержании ПЭЭК 10 % (по массе). Однако с увеличением содержания термопласта снижается скорость термического разложения.

Таблица 4

**Механические свойства композиции на основе 4,4'-дифенилметандималеинида (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в массовом соотношении 100/75 с добавлением полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) в различных массовых соотношениях**

Свойства	Значения свойств при содержании ПЭЭК, % (по массе)				
	0	2,5	5	7,5	10
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	9,0	12,3	13,5	14,6	15,2
Трещиностойкость G <sub>1c</sub> , Дж/м <sup>2</sup>	186	207	221	231	239

Примечание. Режим отверждения: при 160 °С в течение 2 ч, при 190 °С в течение 2 ч и при 230 °С в течение 4 ч.

Добавление 20 % (по массе) полиэфира полиэтиленфталата (рис. 21) к мономеру марки Matrimid 5292 (на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)) приводит к увеличению трещиностойкости на 80 % с сохранением прочности при изгибе и незначительным снижением температуры стеклования по сравнению с механическими и термическими свойствами немодифицированной отвержденной смолы [49].

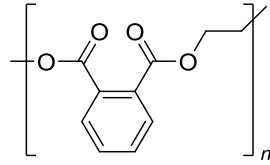


Рис. 21. Формула полиэтиленфталата

Полиэфиримиды (ПЭИ) также активно используются для модификации БМИ-связующих и хорошо совмещаются с диаллилбисфенолом А (DABA) [50]. Использование полиимидов обеспечивает хорошую термостойкость, а их применение приводит к улучшению механических свойств. В работе [51] используют коммерчески доступный полиэфиримид марки Siltem STM 1700 с кремнийсодержащим фрагментом в структуре, который улучшает ударную прочность полимерной матрицы. Полиэфиримид марки Extem VH1003, который содержит в своей структуре фрагмент от 4,4-диаминодифенилсульфона, обеспечивает лучшую термостойкость получаемого полимера (рис. 22).

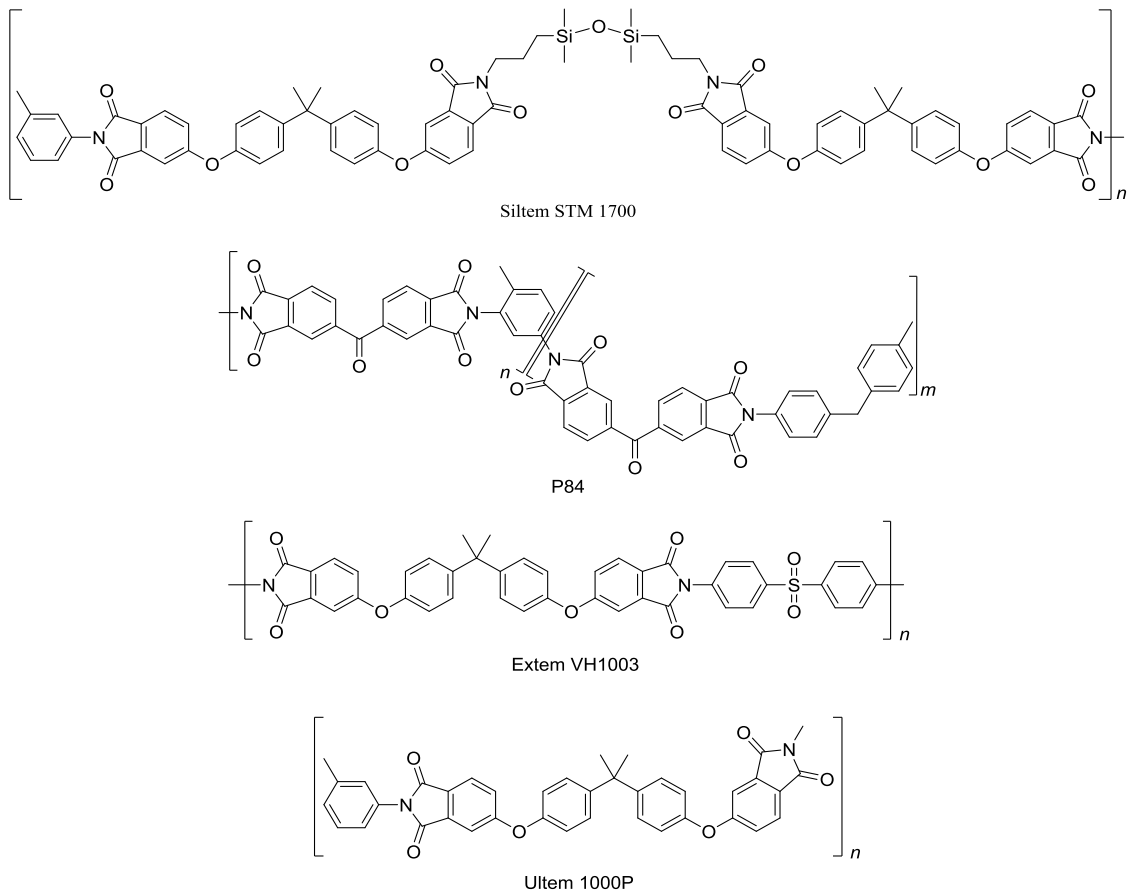


Рис. 22. Формулы полиэфиримидов Siltem STM 1700, Ultem 1000P, Extem VH1003 и полиимида P84

При различном содержании полиэфиримидов, растворимых в БМИ-связующем, наблюдается фазовое расслоение. При добавлении ПЭИ марок Ultem, Siltem и Extem улучшение показателя трещиностойкости  $G_{1c}$  обусловлено фазовым распределением в процессе отверждения. Увеличение трещиностойкости при добавлении полиимида марки P84 связано с нерастворенными частицами полиимида. Согласно данным динамического механического анализа (табл. 5), модифицированные БМИ-связующие из-за высокого содержания термопласта (10–15 %) имеют два пика модуля потерь  $E''$  и две выраженные температуры стеклования, что свидетельствует о высокой степени фазового расслоения. Модифицированные БМИ-связующие обладают равновесным водопоглощением в пределах 4–5 %, однако композиции с полиимидом марки P84 имеют наименьшее водопоглощение.

Таблица 5

**Термомеханические свойства композиций  
на основе смеси 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB),  
2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)  
с введением термопластов**

Содержание термопласта, % (по массе)	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Трещиностойкость $G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	Трещиностойкость $K_{1c}$ , МПа√м	Температура стеклования, °С*
<b>Бисмалеинимид</b>								
0	106 ± 5	4,52 ± 0,07	4,0 ± 0,2	150 ± 2	4,9 ± 0,2	240 ± 35	0,859 ± 0,1	287
<b>Полиэфиримид Siltem STM 1700</b>								
0	62	2,4	5	93	2,15	–	–	200
6,5	102 ± 5	3,86 ± 0,03	4,6 ± 0,2	168 ± 8	3,8 ± 0,1	480 ± 36	1,218 ± 0,14	186/276
10	70 ± 14	3,8 ± 0,2	4,7 ± 0,2	140 ± 10	3,4 ± 0,6	540 ± 48	1,365 ± 0,08	185/284
15	44 ± 6	3,8 ± 0,2	1,93 ± 0,1	70 ± 10	3,8 ± 0,3	570 ± 68	1,315 ± 0,16	180/278
<b>Полиэфиримид Ultem 1000P</b>								
0	110	3,58	7	165	3,51	–	–	217
5	96 ± 9	4,3 ± 0,3	2,9 ± 0,3	181 ± 5	4,8 ± 0,1	345 ± 100	0,969 ± 0,11	188/277
10	60 ± 1	4,2 ± 0,2	2,2 ± 0,01	137 ± 28	5,3 ± 0,3	697 ± 114	1,573 ± 0,14	200/258
15	88 ± 9	4,2 ± 0,2	3,2 ± 0,4	136 ± 28	4,7 ± 0,3	1014 ± 169	1,861 ± 0,22	204/251
<b>Полиэфиримид Extem VH1003</b>								
0	96	3,51	6	155	3,2	–	–	247
7	79 ± 8	4,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	123 ± 10	4,7 ± 0,2	279 ± 24	1,066 ± 0,05	239/291
10	59 ± 6	4,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	134 ± 16	4,5 ± 0,2	366 ± 57	1,209 ± 0,1	239/289
15	62 ± 4	4,1 ± 0,06	2,0 ± 0,2	73 ± 15	4,7 ± 0,2	440 ± 56	1,205 ± 0,08	237/278
<b>Полиимид P84</b>								
0	140 ± 11	3,58	10	–	–	–	–	337
5	101 ± 11	4,38 ± 0,04	6,3 ± 1	207 ± 11	4,6 ± 0,1	286 ± 48	1,213 ± 0,05	264
10	83 ± 5	4,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	187 ± 8	4,5 ± 0,3	332 ± 35	1,107 ± 0,07	271
15	93 ± 18	4,3 ± 0,3	3,6 ± 1	171 ± 18	4,7 ± 0,08	403 ± 42	1,091 ± 0,05	277

Примечание. Режим отверждения: при 180 °С в течение 3 ч и при 230 °С в течение 4 ч.  
\* В числителе и знаменателе – температуры стеклования для двух пиков модуля потерь  $E''$  на кривых динамического механического анализа

Так, полиэфиримиды марок Ultem и Siltem оказывают более существенное влияние на параметры трещиностойкости  $G_{1c}$  и  $K_{1c}$ , чем более термостабильные полиимид марки P84 и полиэфиримид марки Extem.

**Заключения**

С момента появления бисмалеинимидных связующих в качестве конкурентоспособных высокоэффективных матриц к ним возник большой интерес из-за хорошей

технологичности и уникального сочетания свойств при повышенных температурах. Изначально основными недостатками БМИ-связующих были низкая вязкость и повышенная хрупкость. За последние два десятилетия разработаны БМИ-связующие, которые обладают высокой прочностью и соответствуют по технологичности эпоксидным смолам. Для устранения недостатков БМИ-связующие модифицируют различными сомономерами. Так, самым применяемым компонентом стал диаллилбисфенол А (ДАВА), который значительно улучшает технологичность и прочность отвержденной матрицы полимера. Коммерчески доступное связующее на основе 4,4'-дифенилметандималеинимида (MDAB) и ДАВА впервые стало известно под торговой маркой Matrimid 5292 (компания Ciba Geigy). В БМИ-связующие на основе MDAB и ДАВА вводят различные модификаторы, например эпоксидные смолы или термопласты, которые сами по себе не вступают в реакцию с бисмалеинимидом, но могут взаимодействовать с ДАВА. Использование эпоксидной смолы в составе БМИ-связующего улучшает его технологичность, но плохо сказывается на термоустойчивости. Бисмалеинимид-триазиновые смолы на основе бисмалеинимидов и циановых эфиров технологичны и имеют хорошие прочностные характеристики при сохранении термостойкости. Добавление бисмалеинимидов к бензоксазинам также повышает термостойкость связующего. Модифицирование БМИ-связующих термостойкими термопластами ограничено их растворимостью, однако введение термопластов значительно улучшает физико-механические свойства полимерной матрицы при сохранении высокой температуры стеклования.

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

#### Список источников

1. 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.
2. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins // *ASM handbook* / ed. D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001. Vol. 21. P. 97–104.
3. 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.
4. 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.
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: 10.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; appl. 18.06.76; publ. 11.07.78.

10. Шошева А.Л. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.
11. Park J.O., Jang S.H. Synthesis and Characterization of Bismaleimides from Epoxy Resins // *Journal of Polymer Science*. 1992. Vol. 30. P. 723–729.
12. Kumar A.A., Lagar M.A., Rao R.M.V.G.K. Synthesis and characterization of siliconized epoxy-1,3-bis(maleimide)benzene intercrosslinked matrix materials // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 693–702.
13. 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.
14. Kim D.S., Han M.J., Lee J.R. Cure Behavior and Properties of an Epoxy Resin Modified With a Bismaleimide Resin // *Polymer Engineering and Science*. 1995. Vol. 35. P. 1354–1357.
15. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices // *Journal of materials science*. 1987. Vol. 22. P. 3665–3671.
16. Chen Y., Wu Y., Geng C., Li Z., Dai G., Cui W. Curing Kinetics and the Properties of KH560-SiO<sub>2</sub>/Polyethersulfone/Bismaleimide-Phenolic Epoxy Resin Composite // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019. Vol. 30. P. 1735–1743.
17. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinz G. An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure – Properties Correlation // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 69. P. 1029–1042.
18. Seo J., Jang W., Ha H. Thermal Properties and Water Sorption Behaviors of Epoxy and Bismaleimide Composites // *Macromolecular Research*. 2007. Vol. 15. P. 10–16.
19. Kumar A.A., Alagar M., Rao R.M.V.G.K. Preparation and Characterization of Siliconized Epoxy/Bismaleimide(N,N-Bismaleimido-4,4-diphenylmethane)Intercrosslinked Matrices for Engineering Applications // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81. P. 38–46.
20. Gaina V., Gaina C. New Bismaleimide-Epoxy Resin System // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009. Vol. 48. P. 525–529.
21. 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: 23.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
22. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // *Advances in Polymer Science*. 2001. Vol. 155. P. 57.
23. Domeier L.A., Gardner H.C. Bismaleimides and prepreg resins therefrom: pat. US 4691025A; appl. 22.12.83; publ. 01.09.87.
24. Penczek P., Kaminska W. Polyfunctional Cyanate Monomers as Components of Polymer Systems // *Advances in Polymer Sciences*. 1990. Vol. 97. P. 48–49.
25. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins // *Wiley Encyclopedia of Composites, Second Edition*. John Wiley & Sons, 2012. P. 1–9.
26. Liu X., Yu Y., Li S. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 3767–3773.
27. Nair C.P.R., Francis T., Viayan T.M., Krishnan K. Sequential Interpenetrating Polymer Networks from Bisphenol A Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Properties of the Neat Resin and Composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 2737–2746.
28. Barton J.M., Humerton I., Jones J.R. The Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Functionalised Aryl Cyanate Ester Monomers // *Polymer International*. 1992. Vol. 29. P. 145–156.
29. Hamerton I. High-performance thermoset–thermoset polymer blends: a review of the chemistry of cyanate ester-bismaleimide blends // *High Performance Polymers*. 1996. Vol. 8. P. 83–95.
30. Chaplin A., Hamerton I., Herman H., Mudhar A.K., Shaw S.J. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 3945–3956.
31. Hamerton H., Herman H., Rees K.T., Chaplin A., Shaw S.J. Water uptake effects in resins based on alkenyl-modified cyanate ester–bismaleimide blends // *Polymer International*. 2001. Vol. 50. P. 475–483.

32. Nair C.P.R., Francis T. Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 3365–3375.
33. Lyu Y., Ishida H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications // *Progress in Polymer Science*. 2019. Vol. 99. P. 101168.
34. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: Curing and thermal properties // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 5084–5096.
35. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Radhakrishnan T.S., Ninan K.N. Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerization and polymer properties // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 2504–2514.
36. Wang Z. Zhao J., Ran Q. et al. Research on curing mechanism and thermal property of bisallyl benzoxazine and N,N'-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dimaleimide blend // *Reactive&Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 668–673.
37. Wang Y., Kou K., Zhuo L. et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bis allyl benzoxazine // *Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 22. P. 51.
38. Jin L., Agag T., Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties // *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46. P. 354–363.
39. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L., Ding Y.F., Li S.J., Wang J.C., Zhao Q.S., Hua X.Y., Cai X.Q. On polyetherimide modified bismaleimide resins, 1 Effect of the chemical backbone of polyetherimide // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999. Vol. 200. P. 1956–1960.
40. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L. et al. Polyetherimide-modified bismaleimide resins. II. Effect of polyetherimide content // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81. P. 350–358.
41. 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.
42. Mai K., Huang J., Zeng H. Studies of the Stability of Thermoplastic-Modified Bismaleimide Resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. Vol. 66. P. 1965–1970.
43. Liu X., Yu Y., Li S. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin // *European Polymer Journal*. 2006. Vol. 42. P. 835–842.
44. Hamerton I., Klewpatinond P. Synthesis and characterization of functionalized thermoplastics as reactive modifiers for bismaleimide resins // *Polymer International*. 2001. Vol. 50. P. 1309–1317.
45. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
46. Chaplin A., Davies T.J., Jones D.A., Shaw S.J., Tudgey G.F. Novel hydrophobic, tough, and high temperature matrix resins for polymer composite // *Plastics, Rubber and Composites*. 1999. Vol. 28. P. 191–200.
47. Liu X.Y., Zhan G.Z., Han Z.W. et al. Phase Morphology and Mechanical Properties of a Poly(ethersulfone)-Modified Bismaleimide Resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106. P. 77–83.
48. Ding F., Chen Q., Lai S. Bismaleimide (BMI) Resin Modified by PEEK Bearing Pendant Reactive Propenyl Groups // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 197–198. P. 1299–1305.
49. Iijima T., Shiono H., Fukuda W., Tomoi M. Toughening of Bismaleimide Resin by Modification with Poly (ethylene phthalate) and Poly (ethylene phthalate-co-ethylene isophthalate ) // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 65. P. 1349–1357.
50. Hu X., Zhang J., Yue C.Y., Zhao Q. Thermal and morphological properties of polyetherimide modified bismaleimide resins // *High Performance Polymer*. 2000. Vol. 12. P. 419–428.
51. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V. et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. Vol. 27. P. 774–780.

### References

1. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.

2. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins. *ASM Handbook*. Ed. D.B. Miracle, S.L. Donaldson, 2001, vol. 21, pp. 97–104.
3. 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.
4. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasti-cized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Con-ference Series «International Conference on Engineering Systems 2020»*. 2020, p. 012031.
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: December 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide res-ins. *Current Trends in Polymer Science*, 2020, vol. 20, pp. 2–14.
7. 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.
8. 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.
9. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; appl. 18.06.76; publ. 11.07.78.
10. Shosheva A.L. Bismaleimide resins (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September December 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.
11. Park J.O., Jang S.H. Synthesis and Characterization of Bismaleimides from Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science*, 1992, vol. 30, pp. 723–729.
12. Kumar A.A., Lagar M.A., Rao R.M.V.G.K. Synthesis and characterization of siliconized epoxy-1,3-bis(maleimide)benzene intercrosslinked matrix materials. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 693–702.
13. 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.
14. Kim D.S., Han M.J., Lee J.R. Cure Behavior and Properties of an Epoxy Resin Modified With a Bismaleimide Resin. *Polymer Engineering and Science*, 1995, vol. 35, pp. 1354–1357.
15. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices. *Journal of materials science*, 1987, vol. 22, pp. 3665–3671.
16. Chen Y., Wu Y., Geng C., Li Z., Dai G., Cui W. Curing Kinetics and the Properties of KH560-SiO<sub>2</sub>/Polyethersulfone/Bismaleimide-Phenolic Epoxy Resin Composite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, vol. 30, pp. 1735–1743.
17. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinz G. An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure – Properties Correla-tion. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 69, pp. 1029–1042.
18. Seo J., Jang W., Ha H. Thermal Properties and Water Sorption Behaviors of Epoxy and Bismalei-mide Composites. *Macromolecular Research*, 2007, vol. 15, pp. 10–16.
19. Kumar A.A., Alagar M., Rao R.M.V.G.K. Preparation and Characterization of Siliconized Epoxy/Bismaleimide(N,N-Bismaleimido-4,4-diphenylmethane)Intercrosslinked Matrices for En-gineering Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 38–46.
20. Gaina V., Gaina C. New Bismaleimide-Epoxy Resin System. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, vol. 48, pp. 525–529.

21. 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: December 23, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
22. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. *Advances in Polymer Science*, 2001, vol. 155, p. 57.
23. Domeier L.A., Gardner H.C. *Bismaleimides and prepreg resins therefrom*: pat. US 4691025A; appl. 22.12.83; publ. 01.09.87.
24. Penczek P., Kaminska W. Polyfunctional Cyanate Monomers as Components of Polymer Systems. *Advances in Polymer Sciences*, 1990, vol. 97, pp. 48–49.
25. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins. *Wiley Encyclopedia of Composites*, Second Edition. John Wiley & Sons, 2012, pp. 1–9.
26. Liu X., Yu Y., Li S. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 3767–3773.
27. Nair C.P.R., Francis T., Viayan T.M., Krishnan K. Sequential Interpenetrating Polymer Networks from Bisphenol A Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Properties of the Neat Resin and Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 74, pp. 2737–2746.
28. Barton J.M., Humerton I., Jones J.R. The Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Functionalised Aryl Cyanate Ester Monomers. *Polymer International*, 1992, vol. 29, pp. 145–156.
29. Hamerton I. High-performance thermoset–thermoset polymer blends: a review of the chemistry of cyanate ester-bismaleimide blends. *High Performance Polymers*, 1996, vol. 8, pp. 83–95.
30. Chaplin A., Hamerton I., Herman H., Mudhar A.K., Shaw S.J. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 3945–3956.
31. Hamerton H., Herman H., Rees K.T., Chaplin A., Shaw S.J. Water uptake effects in resins based on alkenyl-modified cyanate ester–bismaleimide blends. *Polymer International*, 2001, vol. 50, pp. 475–483.
32. Nair C.P.R., Francis T. Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 74, pp. 3365–3375.
33. Lyu Y., Ishida H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications. *Progress in Polymer Science*, 2019, vol. 99, p. 101168.
34. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: Curing and thermal properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 5084–5096.
35. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Radhakrishnan T.S., Ninan K.N. Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerization and polymer properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 2504–2514.
36. Wang Z., Zhao J., Ran Q. et al. Research on curing mechanism and thermal property of bisallyl benzoxazine and N,N'-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dimaleimide blend. *Reactive&Functional Polymers*, 2013, vol. 73, pp. 668–673.
37. Wang Y., Kou K., Zhuo L. et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bis allyl benzoxazine. *Journal of Polymer Science*, 2015, vol. 22, p. 51.
38. Jin L., Agag T., Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties. *European Polymer Journal*, 2010, vol. 46, pp. 354–363.
39. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L., Ding Y.F., Li S.J., Wang J.C., Zhao Q.S., Hua X.Y., Cai X.Q. On polyetherimide modified bismaleimide resins, I Effect of the chemical backbone of polyetherimide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, vol. 200, pp. 1956–1960.
40. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L. et al. Polyetherimide-modified bismaleimide resins. II. Effect of polyetherimide content. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 350–358.
41. 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.
42. Mai K., Huang J., Zeng H. Studies of the Stability of Thermoplastic-Modified Bismaleimide Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, pp. 1965–1970.
43. Liu X., Yu Y., Li S. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin. *European Polymer Journal*, 2006, vol. 42, pp. 835–842.

44. Hamerton I., Klewpatinond P. Synthesis and characterization of functionalized thermoplastics as reactive modifiers for bismaleimide resins. *Polymer International*, 2001, vol. 50, pp. 1309–1317.
45. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
46. Chaplin A., Davies T.J., Jones D.A., Shaw S.J., Tudgey G.F. Novel hydrophobic, tough, and high temperature matrix resins for polymer composite. *Plastics, Rubber and Composites*, 1999, vol. 28, pp. 191–200.
47. Liu X.Y., Zhan G.Z., Han Z.W. et al. Phase Morphology and Mechanical Properties of a Poly(ethersulfone)-Modified Bismaleimide Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 77–83.
48. Ding F., Chen Q., Lai S. Bismaleimide (BMI) Resin Modified by PEEK Bearing Pendant Reactive Propenyl Groups. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 197–198, pp. 1299–1305.
49. Iijima T., Shiono H., Fukuda W., Tomoi M. Toughening of Bismaleimide Resin by Modification with Poly (ethylene phthalate) and Poly (ethylene phthalate-co-ethylene isophthalate ). *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 65, pp. 1349–1357.
50. Hu X., Zhang J., Yue C.Y., Zhao Q. Thermal and morphological properties of polyetherimide modified bismaleimide resins. *High Performance Polymer*, 2000, vol. 12, pp. 419–428.
51. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V. et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, vol. 27, pp. 774–780.

**Информация об авторах**

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

**Ахмадиева Ксения Расимовна**, начальник сектора НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Валуева Мария Игоревна**, старший научный сотрудник, к.т.н. НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Начаркина Анастасия Витальевна**, инженер НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Information about the authors**

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

**Kseniya R. Akhmadieva**, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

**Mariya I. Valueva**, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

**Anastasia V. Nacharkina**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.05.2023.  
The article was submitted 18.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 24.05.2023.