

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-64-73

ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ: ОСОБЕННОСТИ И ПРЕИМУЩЕСТВА

Р.Р. Мухаметов¹, В.Н. Мосиюк², А.Л. Шошева¹, С.В. Бухаров³

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

²Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия; info@technologiya.ru

³Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; mai@mai.ru

Аннотация. В данной работе на основании анализа отечественной и зарубежной научно-технической литературы, а также патентов на изобретения приведен обзор различных типов выпускаемых эпоксибисмалеимидных материалов: связующих и клеев. Представлены термо- и физико-механические характеристики полимерных матриц эпоксибисмалеимидных связующих и клеев. Модификация эпоксидной полимерной матрицы бисмалеимидами повышает теплостойкость, прочность и трещиностойкость полимерных композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, бисмалеимидные связующие, 4,4'-бисмалеимидодифенилметан, полимерные композиционные материалы, клеи

Для цитирования: Мухаметов Р.Р., Мосиюк В.Н., Шошева А.Л., Бухаров С.В. Эпоксибисмалеимидные композиции: особенности и преимущества // Труды ВИАМ. 2023. № 8 (126). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-64-73.

Scientific article

EPOXYBISMALEIMIDE RESINS: FEATURES AND ADVANTAGES

R.R. Mukhametov¹, V.N. Mosiyuk², A.L. Shosheva¹, S.V. Bukharov³

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

²Joint-Stock Company «Obninsk Research and Production Enterprise «Technologiya» named after A.G. Romashin», Obninsk, Russia; info@technologiya.ru

³Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia; mai@mai.ru

Abstract. The review of the released epoxybismaleimide materials of various scopes is provided in the real work on the basis of the analysis of domestic and foreign patent and scientific and technical literature: binding, adhesives. The physical and thermomechanical properties of polymer matrices of epoxybismaleimide resins and adhesives are presented. Modification of the epoxy polymer matrix with bismaleimides increases the heat resistance, strength, and crack resistance of polymer composite materials (PCMs) based on them.

Keywords: epoxy resins, bismaleimide resins, 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane, polymer composite materials, adhesive

For citation: Mukhametov R.R., Mosiyuk V.N., Shosheva A.L., Bukharov S.V. Epoxybismaleimide resins: features and advantages. *Trudy VIAM*, 2023, no. 8 (126), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-64-73.

Введение

Одним из индикаторов развития той или иной отрасли промышленности является доля применения в ней материалов нового поколения, одними из которых по праву считаются полимерные композиционные материалы (ПКМ). Для изготовления конструкционных ПКМ наиболее часто применяют связующие на основе эпоксидных смол. Эпоксидные термореактивные связующие обладают рядом привлекательных для разработчиков ПКМ сочетаний физико-механических свойств, в том числе хорошей адгезией к широкому спектру материалов, высокими прочностными характеристиками и др., а большая номенклатура выпускаемых смол позволяет подобрать требуемые по технологичности (в первую очередь вязкости) составы. Модификация эпоксидов позволяет дополнительно регулировать их характеристики в требуемом направлении. Так, разработчики современных полимерных материалов (связующих и клеев) обращали внимание на возможность повышения теплостойкости и некоторых других характеристик эпоксидных смол путем добавления к ним бисмалеимидного компонента [1]. Материалам на основе бисмалеимидов свойственны высокие физико-механические характеристики при высоких температурах и во влажных средах, низкая возгораемость, высокие трещиностойкость и диэлектрические свойства [2–5]. Бисмалеимидные смолы способны к гомополимеризации [6]. Температура стеклования ароматических бисмалеимидных смол, как правило, выше, чем у алифатических [7]. Основным недостатком бисмалеимидных связующих – их повышенная хрупкость. При высоком модуле упругости эти полимеры имеют низкие прочность и деформируемость. Переработка бисмалеимидных связующих осложнена их плохой технологичностью из-за низкой вязкости при комнатной температуре и требуемых высоких температурах отверждения. В 1983 г. было запатентовано эпоксибисмалеимидное связующее на основе N,N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диаминодифенилсульфона, модифицированное 4,4'-бисмалеимидодифенилметаном, с использованием растворителя диметилформамида [8]. С тех пор для модификации эпоксидного связующего широко используют мономеры бисмалеимидов. Создание связующего на основе комбинации эпоксидной смолы и бисмалеимидов позволяет за счет бисмалеимидной составляющей повысить теплостойкость композиции, а благодаря эпоксидной – сохранить технологичность. Существуют различные варианты совмещения эпоксидов с бисмалеимидами. Эпоксидная смола может добавляться в часто используемую систему смеси бисмалеимидов с диаллилбисфенолом А (ДАБА) или бисмалеимид может добавляться в композицию, содержащую эпоксид и отвердитель. Последняя система позволяет получить композиции с высокой теплостойкостью (температура стеклования >250 °С) и низким влагопоглощением [9]. Однако одним из недостатков эпоксибисмалеимидных связующих может быть необходимость в использовании высококипящих растворителей и их последующее удаление. Остаточный растворитель приводит к образованию пор во время формирования изделий и значительно снижает механические характеристики и влагостойкость получаемого материала.

В ряде работ [10, 11] показано, что совмещение бисмалеимидных смол с эпоксидными позволяет увеличить трещиностойкость материала без применения термопластичных добавок за счет возникновения в системе так называемых взаимопроникающих полимерных сеток. При этом эпоксидные и бисмалеимидные смолы образуют индивидуальные полимерные сетки без сополимеризации компонентов: эпоксидная смола

отверждается классическими отвердителями с раскрытием эпоксидного цикла, а бисмалеимид полимеризуется по радикальному механизму. Подробно процесс образования взаимопроникающих сеток в эпоксибисмалеимидных системах показан с помощью анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии в работах [12–14]. В работе [15] рассмотрен процесс образования взаимопроникающих сеток в эпоксибисмалеимидном связующем. В качестве эпоксидной смолы использовали диглицидиловый эфир бисфенола А.

Данная работа посвящена обзору разработанных и/или выпускаемых эпоксибисмалеимидных материалов: связующих для изготовления ПКМ и клеев.

Модификация эпоксидных материалов бисмалеимидами. Связующие для ПКМ

Модификация материала всегда связана с необходимостью изменения его свойств – технологических или эксплуатационных – в требуемом направлении. Совмещение эпоксидных смол с бисмалеимидными с выбором конкретного компонентного состава позволяет менять реологию связующего, его влагостойкость и механические характеристики [16–20].

В настоящее время существует тенденция отказа производителей ПКМ от традиционного автоклавного формования и перехода к более дешевым технологиям переработки. Для технологий неавтоклавного формования ПКМ существенное значение имеют реологические свойства связующего [21, 22]. Одной из широко используемых технологий неавтоклавного формования является пропитка пленочным связующим. При этом к самому связующему предъявляются строгие требования по его технологичности – в частности, по липкости и возможности образовывать довольно эластичную, драпируемую пленку. Эпоксидные связующие способны удовлетворять этим требованиям лишь при добавлении особых модификаторов (часто термопластичных), которые снижают теплостойкость материала. В работе [23] описывается эпоксидное связующее пленочного типа, содержащее в своем составе эпоксидиановую смолу, термопластичную составляющую (полиэфирсульфон), 4,4'-диаминодифенилэфир в качестве отвердителя и бисмалеимид в качестве модификатора. Такая модификация связующего позволила получить теплостойкий материал, обладающий высокой влагостойкостью, реологические свойства которого позволяют использовать его для переработки по технологии пропитки под давлением (Resin Transfer Molding – RTM). Полимерная матрица на основе данной модифицированной эпоксидной смолы обладает термомеханическими свойствами, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Термомеханические свойства модифицированной эпоксидной смолы

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при растяжении, МПа	65–75
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,0–3,5
Предел прочности при изгибе, МПа	150–170
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,1–3,9
Температура стеклования, °С	210–230
Ударная вязкость, кДж/м ²	25–35

Еще одна неавтоклавная технология формования, нашедшая в последние десятилетия широкое применение, – пропитка под давлением. Для этой технологии важно сочетание низкой вязкости и длительной жизнеспособности связующего при температуре пропитки. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано эпоксидное связующее для получения изделий методом пропитки под давлением [24, 25]. В состав связующего входят эпоксидная полифункциональная смола, эпоксибисмалеимидная

смола, отвердитель и активный разбавитель. В качестве эпоксидной составляющей применялся N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан, а в качестве отвердителя использовался 4,4'-диаминодифенилсульфон. Эпоксибисмалеимидная смола содержала 25 мас. ч. 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана. В табл. 2 приведены термомеханические свойства данного эпоксибисмалеимидного связующего. Изобретение позволило получить связующее, реологические характеристики которого обеспечивают качественную пропитку наполнителя при относительно низкой (85 °С) температуре. Получаемые при этом конструкционные углепластики по своим технологическим и механическим свойствам соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам авиационного назначения.

Таблица 2

Термомеханические свойства эпоксибисмалеимидного связующего

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при изгибе, МПа	60–80
Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,8–3,2
Температура стеклования, °С	210–225
Динамическая вязкость при температуре 95 °С, Па·с	0,20–0,38

В АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» разработаны терmostойкие расплавные эпоксибисмалеимидные связующие ТЭИС-33 (для автоклавных технологий формования [26, 27]) и ТЭИС-53 (для неавтоклавных технологий формования [28]), содержащие в своем составе смесь эпоксидных смол различной функциональности, такие как N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан и триглицидиламинофенол, бисмалеимид и ароматический амин в качестве отвердителя. Следует отметить, что связующее ТЭИС-53 позволяет получать стеклопластики с низкой ($\leq 1\%$) пористостью по различным неавтоклавным технологиям формования (вакуумное, дифференциальное вакуумное формование и пропитка под давлением). Разработанные связующие обладают повышенной терmostойкостью и вязкостью разрушения (табл. 3). Так, величина критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} для связующего ТЭИС-53 составляет $2,2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ [29], в то время как для высокотемпературных реактопластов это значение обычно находится в пределах $0,5\text{--}1,0 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ [30]. Исследована возможность изготовления на его основе формообразующей композитной оснастки [31].

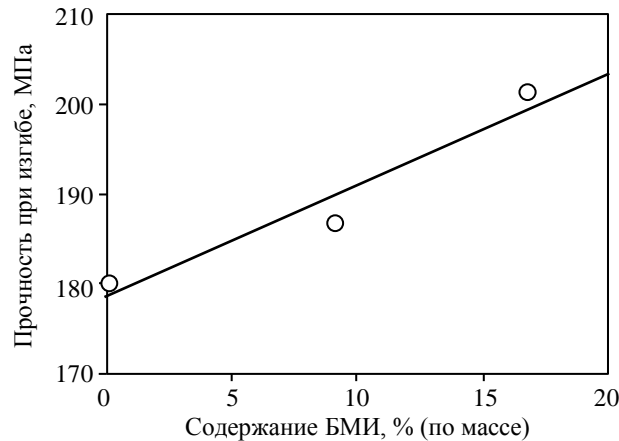
Таблица 3

Физико-механические свойства связующего ТЭИС-53

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при изгибе, МПа	93,6
Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} , $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$	2,2
Температура стеклования, °С	232
Динамическая вязкость при температуре 100 °С, Па·с	0,30
Время желатинизации при температуре 170 °С, мин	29

Эпоксидные смолы, обладая высокими прочностными, адгезионными и электрическими характеристиками, имеют невысокую влагостойкость и могут поглощать до 10 % (по массе) воды, что заметно снижает их характеристики (например, температуру стеклования). В работе [32] методами диэлектрической спектроскопии и электропроводности показана возможность повышения тепло- и влагостойкости эпоксидного связующего с помощью его модификации бисмалеимидом.

В работе [13] проводится исследование влияния количества бисмалеимидной составляющей на прочность при изгибе эпоксибисмалеимидного связующего. Так, в эпоксидную композицию, содержащую N,N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан и 4,4'-диаминодифенилметан, добавляли бисмалеимидную смесь Comprimide 796 на основе 4,4'-бисмалеимидодифенилметана и гидразида аминокислоты. При содержании в связующем 20 % (по массе) бисмалеимида прочность при изгибе повысилась на ~22 % (см. рисунок).



Влияние содержания бисмалеимида (БМИ) в составе эпоксибисмалеимидного связующего на прочность при изгибе

В работе [33] показано улучшение физико-механических свойств эпоксидного связующего при одновременном добавлении к нему бисмалеимида и полисульфона, где в качестве эпоксидной составляющей использовали диглицидиловый эфир бисфенола А. На прочность при растяжении, так же как и на прочность при изгибе, влияет полимерная матрица отвержденного связующего, образованная за счет гомополимеризации бисмалеимида и сшитой сетчатой структуры между эпоксидной смолой и бисмалеимидом. Среди эпоксидных композиций, модифицированных бисмалеимидом, состав с 1,3-фениленбисмалеимидом (В2) имеет более высокие значения прочности при изгибе, чем эпоксидные смолы, модифицированные 4,4'-бисмалеимидодифенилметаном (В1) и 1,1'-бис(4-малеимидофенил)циклогексаном (В3) (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические свойства композиций на основе эпоксидного связующего с добавлением полисульфона и бисмалеимида в различных массовых соотношениях

Состав	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
E ₁₀₀ PS ₀ B ₀	61,2 ± 7	2713,7 ± 34	104,0 ± 8	1753,9 ± 38	98,3 ± 6
E ₁₀₀ PS ₈ B ₀	62,3 ± 6	2736,9 ± 29	106,3 ± 6	1794,3 ± 31	132,9 ± 4
E ₁₀₀ PS ₀ B ₁₈	74,0 ± 6	3233,3 ± 30	124,7 ± 5	2038,4 ± 30	90,2 ± 4
E ₁₀₀ PS ₀ B ₂₈	75,1 ± 3	3145,5 ± 31	129,2 ± 2	3098,2 ± 34	89,6 ± 2
E ₁₀₀ PS ₀ B ₃₈	70,8 ± 4	2912,7 ± 31	119,2 ± 4	2102,5 ± 31	93,5 ± 5
E ₁₀₀ PS ₈ B ₁₈	66,5 ± 5	3079,4 ± 36	118,4 ± 4	1984,2 ± 32	123,7 ± 5
E ₁₀₀ PS ₈ B ₂₈	69,2 ± 5	3125,9 ± 31	119,5 ± 5	2242,3 ± 32	120,2 ± 4
E ₁₀₀ PS ₈ B ₃₈	65,9 ± 5	3012,7 ± 29	113,7 ± 6	1954,3 ± 28	125,3 ± 6

Примечание. E – эпоксидное связующее; PS – полисульфон; B – бисмалеимид; B1 – 4,4'-бисмалеимидодифенилметан; B2 – 1,3-фениленбисмалеимид; B3 – 1,1'-бис(4-малеимидофенил)циклогексан.

Так, прочность при изгибе эпоксидной композиции с 8 % (по массе) полисульфона, модифицированного 8 % (по массе) В2, увеличилась на 12,4 % по сравнению с эпоксидной смолой, модифицированной полисульфоном (8 % (по массе)), тогда как содержание 8 % (по массе) В1 и В3 увеличивает прочность при изгибе на 11,3 и 6,9 % соответственно.

Модификация эпоксидных материалов бисмалеимидами. Клеи

Работоспособные до 250–280 °С, но хрупкие бисмалеимидные материалы не позволяют получить пленочные клеи без дополнительной модификации. В рецептуре клеев совмещение эпоксидных смол с бисмалеимидными находит свое применение (так же как и для связующих). В различных работах описывается достижение требуемых физико-механических и технологических свойств именно благодаря комбинированию эпоксидов и бисмалеимидов.

В работе [34] описан состав и способ изготовления пленочного клея, содержащего в равных долях бисмалеимидную и эпоксидную составляющие, отвердитель и наполнитель. Авторами работы отмечается повышенная ударная вязкость и теплостойкость.

В работе [35] Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова описывается клей, содержащий в своем составе эпоксидную смолу, полиаминный отвердитель (полиэтиленполиамин) и моно- или бисмалеимид в качестве модификатора. Авторы работы указывают, что техническим результатом является повышение прочности на отрыв при равномерном растяжении и устойчивости к воздействию агрессивных сред.

Компанией Henkel Corporation (США), выпускается модифицированный бисмалеимидный пленочный клей LOCTITE EA 9673 AERO, в котором содержатся эпоксидные смолы, но при этом рабочая температура клея высокая [36, 37]. По заявлениям производителей клей работоспособен до температуры 288 °С, практически не теряет при этом прочностных характеристик, хотя заявленный уровень свойств клея (по значению прочности при сдвиге клеевого соединения) достаточно невелик и составляет 13,8 МПа при температуре 25 °С [36]. Отверждение клея LOCTITE EA 9673 проводят в течение 1 ч при температуре 177 °С, с последующим отверждением в течение 2 ч при температуре 246 °С. Температура стеклования полимерной матрицы в сухом состоянии составляет 298 °С, а после кипячения снижается до 210 °С. Свойства пленочного бисмалеимидного клея представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства пленочного бисмалеимидного клея LOCTITE EA 9673 AERO

Склеиваемые материалы	Прочность при сдвиге, МПа, при температуре испытаний, °С					
	25	177	232	260	288	316
Алюминий	13,8	16,5	15,8	15,2	13,1	4,1
Полимерный композиционный материал	12,4	12,4	15,2	12,4	12,4	4,1

Авторами работы [38] описывается эпоксибисмалеимидный материал, реологические свойства которого позволяют использовать его как в качестве пленочного клея, так и как связующее для изготовления ПКМ.

Заключения

На основе проведенного анализа показано, что совмещение эпоксидных смол с бисмалеимидами является перспективным направлением модификации для получения материалов с повышенной теплостойкостью и трещиностойкостью, требуемыми реологическими характеристиками и низким влагопоглощением. При взаимодействии

эпоксидных и бисмалеимидных компонентов в системе возможно возникновение взаимопроникающих сеток, повышающих физико-механические характеристики материала, такие как пределы прочности при изгибе и растяжении, ударная вязкость. Как за рубежом, так и в России опробованы и по достоинству оценены эпоксибисмалеимидные материалы – связующие для ПКМ и клеи.

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

Список литературы

1. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 06.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
2. Bao L.-R., Yee A.F. Effect of temperature on moisture absorption in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 3987–3997.
3. 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.
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. Шошева А.Л. Бисмалеимидные 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.
6. Radue M.S., Varshney V., Baur J.W. et al. Molecular Modeling of Cross-Linked Polymers with Complex Cure Pathways: A Case Study of Bismaleimide Resins // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51. P. 1830–1840.
7. Yi X.-S., Du S., Zhang L. Composite materials engineering. Chemical Industry Press, 2006. Vol. 1. Fundamentals of Composite Materials, 765 p.
8. Bismaleimide-epoxy compositions and prepregs: pat. 4510272 USA 475836; appl. 16.03.83, publ. 09.04.85.
9. Iredale R.J., Ward C., Hameron I. Modern Advances in Bismaleimide Resin Technology: a 21st Century Perspective on the Chemistry of Addition Polyimides // *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 6. P. 1–21.
10. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinzi G., Villano P. FTIR spectroscopy and physical properties of an epoxy/Bismaleimide IPN system // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 4595.
11. Musto P. Two-Dimensional FTIR Spectroscopy Studies on the Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy-Bis(maleimide) Networks // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36. P. 3210.
12. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices // *Journal of Materials Science*. 1987. Vol. 22. P. 3665.
13. 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. No. 17. P. 1353–1358.
14. Patel K.D. Novel Bismaleimide-epoxy resin system // *Oriental Journal of Chemistry*. 1999. Vol. 15(3). P. 457–462.
15. Wu C.-S., Liu Y.-L., Hsu K.-Y. Maleimide-epoxy resins: preparation, thermal properties, and flame retardance // *Polymer*. 2003. No. 44. P. 565–573.
16. Heat resistant resin compositions, articles and method: pat. US 531498A; appl. 05.02.93; publ. 24.05.94.
17. Термоотверждаемая композиция: пат. 2201947 Рос. Федерация; заявл. 17.05.01; опубл. 10.04.03.
18. Jena R.K., Yue C.Y., Sk M.M., Ghosh K. A novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DBA) – epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 79888–79897.

19. Zhang Q., Wang J., Yang S. et al. Facile construction of one-component intrinsic flame-retardant epoxy resin system with fast curing ability using imidazole-blocked bismaleimide // *Composite Part B*. 2019. Vol. 177. P. 107380.
20. Mahesh K.P.O., Alagar M. Preparation and Characterization of Chain-Extended Bismaleimide Modified Polyurethane–Epoxy Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 87. P. 1562–1568.
21. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
22. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M. et al. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // *Journal of Physics. Conference Series: International Conference on Engineering Systems 2020*. 2020. P. 012031.
23. Modified epoxy resin film for RFI molding process and preparation method thereof: pat. 101735573 CN; appl. 12.03.09; publ. 30.05.12.
24. Теплостойкое эпоксидное связующее для изготовления изделий методом пропитки под давлением: пат. 2590563 Рос. Федерация; заявл. 23.04.15; опубл. 10.07.16.
25. 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.
26. Состав эпоксидбисмалеимидного связующего для препрегов (варианты), способ получения эпоксидбисмалеимидного связующего (варианты), препрег и изделие: пат. 2335514 Рос. Федерация; заявл. 27.12.06; опубл. 10.10.08.
27. Состав эпоксидбисмалеимидного связующего для препрегов, препрег и изделие: пат. 2427598 Рос. Федерация; заявл. 29.10.09; опубл. 10.05.11.
28. Состав эпоксидбисмалеимидной смолы и способ ее получения: пат. 2587169 Рос. Федерация; заявл. 15.12.14; опубл. 20.06.16.
29. Мосиюк В.Н., Ворвуль С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 37–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.
30. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
31. Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2720312 Рос. Федерация; заявл. 10.07.19; опубл. 28.04.20.
32. Котухова А.М., Иваницкий А.С., Бойко Л.И., Томчани О.В., Долматов С.А. Теплостойкое эпоксидимидное связующее для композиционных материалов // *Пластические массы*. 2006. № 8. С. 9–12.
33. Rajjasekaran R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices // *International Journal of Polymeric Materials*. 2007. Vol. 56. P. 911–927.
34. Method for Preparing Modified Bismaleimide Resin Adhesive Film: pat. 104177828A CN; appl. 30.07.14; publ. 03.12.14.
35. Эпоксидный клей: пат. 25202479 Рос. Федерация; заявл. 10.12.12; опубл. 27.06.14.
36. Hysol EA 9673 Modified BMI Film Adhesive. URL: <https://www.lookpolymers.com> (дата обращения: 18.05.2023).
37. LOCTITE EA 9673 AERO Epoxy Film Adhesive (known as Hysol EA 9673). URL: <http://aero-consultants.co.uk/uploads/article2398/LOCTITE%20EA%209673%20AERO.PDF> (дата обращения: 18.05.2023).
38. Adhesive Composition, Laminate, and Adhesive Sheet: pat. 2020-012026 A; appl. 13.07.18; publ. 23.01.20.

References

1. Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Methods of chemical modification of epoxy oligomers (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 06, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.

2. Bao L.-R., Yee A.F. Effect of temperature on moisture absorption in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 3987–3997.
3. 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.
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 tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. 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: December 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.
6. Radue M.S., Varshney V., Baur J.W. et al. Molecular Modeling of Cross-Linked Polymers with Complex Cure Pathways: A Case Study of Bismaleimide Resins. *Macromolecules*, 2018, vol. 51, pp. 1830–1840.
7. Yi X.-S., Du S., Zhang L. *Composite materials engineering*. Chemical Industry Press, 2006, vol. 1. Fundamentals of Composite Materials, 765 p.
8. *Bismaleimide-epoxy compositions and prepregs*: pat. 4510272 USA 475836; appl. 16.03.83; publ. 09.04.85.
9. Iredale R.J., Ward C., Hameron I. Modern Advances in Bismaleimide Resin Technology: a 21st Century Perspective on the Chemistry of Addition Polyimides. *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 6, pp. 1–21.
10. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinzi G., Villano P. FTIR spectroscopy and physical properties of an epoxy/Bismaleimide IPN system. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, p. 4595.
11. Musto P. Two-Dimensional FTIR Spectroscopy Studies on the Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy-Bis(maleimide) Networks. *Macromolecules*, 2003, vol. 36, p. 3210.
12. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices. *Journal of Materials Science*, 1987, vol. 22, p. 3665.
13. 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, no. 17, pp. 1353–1358.
14. Patel K.D. Novel Bismaleimide-epoxy resin system. *Oriental Journal of Chemistry*, 1999, vol. 15(3), pp. 457–462.
15. Wu C.-S., Liu Y.-L., Hsu K.-Y. Maleimide-epoxy resins: preparation, thermal properties, and flame retardance. *Polymer*, 2003, no. 44, pp. 565–573.
16. *Heat resistant resin compositions, articles and method*: pat. US 531498A; appl. 05.02.93; publ. 24.05.94.
17. *Thermo-appropriate composition*: pat. 2201947 Rus. Federation; appl. 17.05.01; publ. 10.04.03.
18. Jena R.K., Yue C.Y., Sk M.M., Ghosh K. A novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DBA) – epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 79888–79897.
19. Zhang Q., Wang J., Yang S. et al. Facile construction of one-component intrinsic flame-retardant epoxy resin system with fast curing ability using imidazole-blocked bismaleimide. *Composite Part B*, 2019, vol. 177, p. 107380.
20. Mahesh K.P.O., Alagar M. Preparation and Characterization of Chain-Extended Bismaleimide Modified Polyurethane–Epoxy Matrices. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 87, pp. 1562–1568.
21. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: June 07, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
22. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M. et al. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics. Conference Series: International Conference on Engineering Systems 2020*, 2020, p. 012031.
23. *Modified epoxy resin film for RFI molding process and preparation method thereof*: pat. 101735573 CN; appl. 12.03.09; publ. 30.05.12.

24. *Heat-resistant epoxy binder for the manufacture of products by pressure impregnation*: pat. 2590563 Rus. Federation; appl. 23.04.15; publ. 10.07.16.
25. 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.
26. *Composition of epoxybismaleimide binder for prepregs (options), method for producing epoxybismaleimide binder (options), prepreg and product*: pat. 2335514 Rus. Federation; appl. 27.12.06; publ. 10.10.08.
27. *Composition of epoxybismaleimide binder for prepregs, prepreg and product*: pat. 2427598 Rus. Federation; appl. 29.10.09; publ. 10.05.11.
28. *Composition of epoxybismaleimide resin and method for its production*: pat. 2587169 Rus. Federation; appl. 15.12.14; publ. 20.06.16.
29. Mosiyuk V.N., Vorvul S.V., Tomchani O.V. Differential vacuum molding as an advanced technology of vacuum molding. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 37–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.
30. azhenov S.L., Berlin A.A., Kulkov A.A., Oshmyan V.G. *Polymer composite materials. Strength and technology*. Dolgoprudny: Intelligence, 2010, 352 p.
31. *Method for manufacturing composite shaping equipment for molding products from polymer composite materials*: pat. 2720312 Rus. Federation; appl. 10.07.19; publ. 28.04.20.
32. Kotukhova A.M., Ivanitsky A.S., Boyko L.I., Tomchani O.V., Dolmatov S.A. Heat-resistant epoxyimide binder for composite materials. *Plasticheskie massy*, 2006, no. 8, pp. 9–12.
33. Rajjasekaran R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices. *International Journal of Polymeric Materials*, 2007, vol. 56, pp. 911–927.
34. *Method for Preparing Modified Bismaleimide Resin Adhesive Film*: pat. 104177828A CN; appl. 30.07.14; publ. 03.12.14.
35. *Epoxy adhesive*: pat. 25202479 Rus. Federation; appl. 10.12.12; publ. 27.06.14.
36. *Hysol EA 9673 Modified BMI Film Adhesive*. Available at: <https://www.lookpolymers.com> (accessed: May 18, 2023).
37. *LOCTITE EA 9673 AERO Epoxy Film Adhesive (known as Hysol EA 9673)*. Available at: <http://aero-consultants.co.uk/uploads/article2398/LOCTITE%20EA%209673%20AERO.PDF> (accessed: May 18, 2023).
38. *Adhesive Composition, Laminate, and Adhesive Sheet*: pat. 2020-012026 A; appl. 13.07.18; publ. 23.01.20.

Информация об авторах

Мухаметов Рамиль Рифович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мосиюк Виктория Николаевна, начальник сектора, АО «ОИПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», mosiukvn@technologiya.ru

Шошева Анфиса Львовна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бухаров Сергей Викторович, профессор, д.т.н., Московский авиационный институт, bukharovsv@mail.ru

Information about the authors

Ramil R. Mukhametov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Victoria N. Mosiyuk, Head of Sector, JSC «ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin»; mosiukvn@technologiya.ru

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

Sergey V. Bukharov, Professor, Doctor of Sciences (Tech.), Moscow Aviation Institute, MAI; bukharovsv@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.07.2023.

The article was submitted 03.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 05.07.2023.