

**МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОЭФИРМАЛЕИНАТОВ АЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ
N-МАЛЕИНИМИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ****В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.Е. Темникова, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов**

Владимир Александрович Данилов, Олег Актарьевич Колямшин

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр-т, 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: dva1976@yandex.ru, oleg.kolyamshin@yandex.ru

Надежда Евгеньевна Темникова, Олег Владиславович Стоянов*

Кафедра технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Российская Федерация, 420015

E-mail: temnikovan@yandex.ru, ov_stoyanov@mail.ru*

Марина Владимировна Колпакова

Набережночелнинский государственный педагогический университет, ул. Низаметдинова Р.М., 28, Набережные Челны, Российская Федерация, 423806

E-mail: dipmmr@yandex.ru

При использовании изделий из ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) часто выдвигаются повышенные требования к термической и химической стойкости. Повышение термостойкости НПС возможно за счет модификации смол полимеризационноспособными соединениями, которые могут сополимеризоваться как с олигоэфирмалеинатом, так и со стиролом. Одними из таких эффективных добавок являются N-фенилмалеинимиды. Представляет интерес изучение влияния заместителей ароматической группы в N-фенилмалеинимидах на свойства модифицированных полимеров. В работе представлены результаты модификации ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 УТ алкиловыми эфирами N-малеинимидобензойной кислоты. Исследованы свойства терполимеров. Показано, что терполимеры за счет входящих в их состав малеинимидов превосходят по прочностным и термомеханическим свойствам сополимеры олигоэфирмалеината и стирола. Исследовано влияние заместителей ароматической группы N-фенилмалеинимидов на свойства терполимеров. Увеличение размеров заместителей углеводородного радикала ароматической группы малеинимидов способствует повышению термо- и физико-механических свойств терполимеров. Показано также, что температура стеклования полимеров зависит от содержания малеинимидов, а также от строения заместителя ароматической группы. При увеличении содержания малеинимидов (до 5 мас. %) происходит увеличение температур стеклования и начала деструктивного течения. Наибольшее возрастание температуры стеклования (на 30 °С) наблюдается при содержании 3 мас. % бутилового эфира n-малеимидобензойной кислоты. Увеличение длины углеводородного радикала (C₅H₁₁ и C₈H₁₇) сложноэфирной группы n-малеимидобензойной кислоты приводит к появлению пластифицирующего эффекта. Синтезированные терполимеры могут быть рекомендованы в качестве связующих при получении термостойких композиционных материалов, в частности, стеклопластиков.

Ключевые слова: ненасыщенный полиэфир, модификация, сополимеризация, свойства сополимеров, малеинимиды

Для цитирования:Данилов В.А., Колямшин О.А., Темникова Н.Е., Колпакова М.В., Стоянов О.В. Модификация олигоэфирмалеинатов алкиловыми эфирами N-малеинимидобензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 78–84**For citation:**Danilov V.A., Kolyamshin O.A., Temnikova N.E., Kolkpaka M.V., Stoyanov O.V. Modification of oligoester maleinate by alkyl ester of N-maleinimidobenzoic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 78–84

MODIFICATION OF OLIGOESTER MALEINATE BY ALKYL ESTER OF N-MALEINIMIDOBENZOIC ACID

V.A. Danilov, O.A. Kolyamshin, N.E. Temnikova, M.V. Kolpakova, O.V. Stoyanov

Vladimir A. Danilov, Oleg A. Kolyamshin

Department of Physical Chemistry and High-Molecular Compounds, Chuvash State University, Moskovsky ave., 15, Cheboksary, Russia

E-mail: dva1976@yandex.ru, oleg.kolyamshin@yandex.ru

Nadezhda E. Temnikova, Oleg V. Stoyanov*

Plastics Materials Technology Department, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia

E-mail: temnikovan@yandex.ru, ov_stoyanov@mail.ru*

Marina V. Kolpakova

Naberezhnye Chelny State Pedagogical University, Nizametdinov R.M. st., 28, Naberezhnye Chelny, 423806, Russia

E-mail: dipmmr@yandex.ru

When using products from unsaturated polyester resins (NPS), often increased requirements for thermal and chemical resistance are raised. Increasing the thermal stability of the PS is possible due to the modification of resins by polymerization compounds, which can copolymerize with both oligoether maleinate and styrene. One of such effective additives is N-phenylmaleinimides. The paper presents the results of modification of unsaturated polyester grade PN-1 UT with alkyl ethers n-maleinimidobenzoic acid. The properties of terpolymers are investigated. The effect of substituents of the aromatic group with N-phenylmaleinimides on the properties of terpolymers was investigated. It is also of interest to study the effect of substituents of the aromatic group in N-phenylmaleinimide on the properties of modified polymers. It is shown that terpolymers due to their maleinimides are superior in strength and thermomechanical properties of the copolymers of oligoestermaleinate and styrene. The increase in the size of the hydrocarbon radical substituents of the aromatic group of maleinimides contributes to the increase of the thermo- and physico-mechanical properties of terpolymers. It is also shown that the glass transition temperature of polymers depends on the content of maleinimides, as well as on the structure of the aromatic group. With an increase in the content of maleinimides (up to 5 wt. %) there is an increase in the glass transition temperature and the beginning of the destructive flow. The greatest increase in glass transition temperature (30 °C) is observed at a content of 3 wt. % butyl ether of n-maleimidobenzoic acid. The increase in the length of the hydrocarbon radical (C₅H₁₁ and C₈H₁₇) of the ester group of n-maleimidobenzoic acid leads to the appearance of a plasticizing effect. Synthesized terpolymers can be recommended as binders in the production of heat-resistant composite materials, in particular, fiberglass.

Key words: unsaturated polyester, modification, copolymerization, the properties of copolymers, maleinimides

ВВЕДЕНИЕ

Олигоэфирмалеинаты (ОЭМ) являются широко распространенными полимеризационноспособными олигомерами и находят широкое применение в качестве связующих для армированных пластиков [1, 2], пленкообразующих покрытий [3] и создания композиционных материалов на их основе [4, 5]. Особенностью ОЭМ является то, что отверждение осуществляется в результате сополимеризации с различными непредельными мономерами. Причем олигоэфиры входят в структуру

сшитого полимера за счет нескольких, статистически распределенных по цепи двойных малеинатных или фумаратных связей, что дает возможность получить высокую плотность сшивки полимеров, повышенную твердость и жесткость [6].

В промышленности широко применяются отверждаемые полиэфирные смолы на основе олигоэфирмалеината и стирола в виде полимерных композиций ПН-1 и ПН-1 УТ (с тиксотропной добавкой аэросила). Они представляют собой стирольные растворы полиэфирмалеинатов. На основе смол производят конструкционные материалы, обладающие отличными диэлектрическими

свойствами, высокой прочностью и химической стойкостью [7]. У полиэфирных смол есть и свои недостатки. Полимеры на основе немодифицированных ненасыщенных полиэфирных смол обладают большой усадкой, горючестью [8]. Для улучшения свойств отвержденных смол применяются методы отверждения стирольных растворов полиэфирных смол с различными третьими сореагентами. Однако введение таких добавок зачастую приводит к ухудшению физико-механических показателей материалов и не способствует длительному сохранению необходимого уровня свойств [9].

При использовании изделий из ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) часто выдвигаются повышенные требования к термической стойкости. Поэтому модификация смол, способных сохранять свои свойства при увеличении температуры, является актуальной задачей. Повышение термостойкости НПС возможно за счет использования различных термостойких полимеризационноспособных соединений, которые могут сополимеризоваться как с ОЭМ, так и со стиролом. Одними из таких эффективных добавок являются малеинимиды (МИ) [10]. Полимеры на основе МИ сочетают в себе высокую механическую прочность, хорошие диэлектрические свойства, термо- и химическую стойкости [11-16]. Известно, что МИ находят широкое применение для получения связующих при изготовлении полимерных изделий различного назначения. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи, они легко сополимеризуются с различными мономерами и олигомерами, образуя прочные и термостойкие материалы [17, 18]. Исследование сополимеризации N-фенилмалеинимидов с метилметакрилатом [19], стиролом [20], монометакриловым эфиром этиленгликоля [21] показало, что преимущественно образуются полимеры с тенденцией к чередованию звеньев сомономеров. При этом, как правило, образуются блоки неопределенного мономера, связанные между собой сукцинимидными звеньями. Температура стеклования сополимеров зависит от содержания N-фенилмалеинимидов, а также от строения заместителя ароматической группы. При увеличении содержания N-фенилмалеинимида (до 5 мас. %) происходит увеличение температур стеклования. Наличие алкильных заместителей у ароматической группы N-фенилмалеинимида приводит к появлению пластифицирующего эффекта [22]. В работах [23, 24] исследовано влияние малеинимидов на физико-механические и термические свойства (мет)акриловых композиций, используемых для склейки различных материалов. Показано, что введение мале-

инимидов значительно повышает прочность клеевых соединений при действии высоких температур.

Таким образом, представляет интерес исследование модификации полимерной композиции на основе олигоэфирмалеинатной смолы, стирола и алкиловых эфиров *n*-малеинимидобензойной кислоты (МБК) с целью изучения возможности их использования в качестве связующих для полимерных композиционных материалов, деталей конструкционного назначения и термостойких защитных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

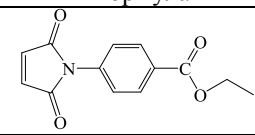
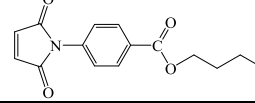
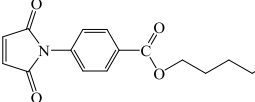
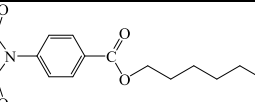
В работе была использована смола марки ПН-1-УТ, представляющая собой 30%-ый раствор олигоэфирмалеината в стироле, и тиксотропной добавки – аэросила.

Алкиловые эфиры N-малеинимидобензойной кислоты (этиловый эфир малеинимидбензойной кислоты (ЭМБК), бутиловый эфир малеинимидбензойной кислоты (БМБК), пентиловый эфир малеинимидбензойной кислоты (ПМБК), октиловый эфир малеинимидбензойной кислоты (ОМБК), ундециловый эфир малеинимидбензойной кислоты (УМБК)) синтезировались по методике, приведенной в работе [22] (табл. 1).

Таблица 1

Структуры алкиловых эфиров N-малеинимидобензойной кислоты

Table 1. The structure of the alkyl esters of N-maleinimidbenzoic acid

МИ	Формула	T _{пл.} , °C
ЭМБК		83-85
БМБК		129-130
ПМБК		жидкость темно-коричневого цвета
ОМБК		51-52

Процесс отверждения смолы проводился следующим образом: в смолу добавлялось расчетное количество МИ (до 15 мас. %), смесь нагревалась при 80 °C до полного растворения малеинимида. Далее в мономерную смесь добавлялся инициатор – перекись метилэтилкетона в количестве

3 мас %. В качестве ускорителя отверждения использовался раствор октоата кобальта в стироле в количестве 1,5 мас %.

ИК-спектры снимались на спектрофотометре «ФСМ 1202». Выход гель-фракции (P , %) определялся экстрагированием образцов полимеров в парах ацетона в аппарате Сокслета.

Термические свойства сополимеров исследовались методом термогравиметрии на приборе Perkin Elmer STA6000 при скорости нагрева 3 °С/мин.

Физико-механические характеристики полимеров определялись стандартными методами по ГОСТ 11262-80. Стойкость к различным средам определялась по ГОСТ 12020-2018.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В смеси, содержащей три и более олигомера или мономера с различными функциональными группами, появляется возможность создания терполимеров с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами [22]. Отверждение олигоэфирмалеинита протекает по радикальному механизму с образованием сетчатых полимеров. Источником радикалов являются перекиси, распад которых происходит под действием тепла [4, 5]. Кроме того, в такой смеси может протекать ряд конкурирующих реакций. Одной из таких реакций является взаимодействие олигоэфирмалеината со стиролом, а также с алкиловыми эфирами МБК, кроме того возможно взаимодействие стирола с алкиловыми эфирами МБК [15]. Однако преобладающим процессом можно считать образование терполимера с образованием сетчатой структуры регулярного строения.

Введение алкиловых эфиров МБК в смолу ПН-1-УТ не оказывает значительного влияния на скорость ее отверждения (рисунок).

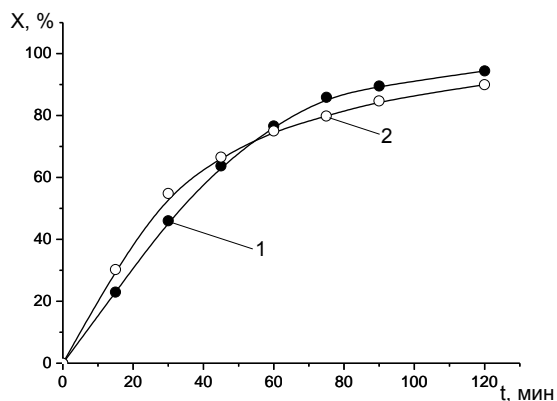


Рис. Зависимость степени превращения C=C связей при отверждении ПН-1 УТ (1) и добавлении ЭМБК в количестве 15 мас % в ПН-1 УТ (2) при температуре 80 °С

Fig. The dependence of the degree of conversion C=C bonds when curing PN-1 UT (1) and adding MBK in an amount of 15 % by weight. in PN-1 UT (2) at 80 °C

С одной стороны, введение алкиловых эфиров МБК в ПН-1-УТ придает макромолекулярной цепи жесткость за счет наличия сукцинимидных циклов, что должно способствовать увеличению прочности полимера. С другой стороны, увеличение длины радикала алкилового эфира МБК позволит повысить эластичность, при одновременном сохранении прочности композиции.

Свойства полимеров, полученных отверждением ненасыщенной смолы ПН-1 УТ в присутствии МИ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства и гель-фракция полимеров на основе смолы ПН-1 УТ и МИ

Table 2. Physical and mechanical properties and gel fraction of polymers based on resin PN-1 UT and MI

Состав	σ , МПа	A , кДж/см ²	P , %
ПН-1 УТ	20	6	85
ПН-1 УТ +ЭМБК			
1%	21	8	85
3%	23	8	91
5%	25	9	96
10%	27	10	97
15%	28	11	99
ПН-1 УТ +ОМБК			
1%	23	8	84
3%	26	9	86
5%	27	9,5	89
10%	29	12	91
15%	31	13	96

При отверждении олигоэфирмалеинатов образуется сетчатый полимер регулярного строения на основе реакционноспособных олигомеров и мономеров. При введении в состав сополимеров алкиловых эфиров МБК доля гель-фракции (P , %) возрастает, что говорит о более полном протекании процесса отверждения. Таким образом, при увеличении содержания алкиловых эфиров МБК предел прочности при разрыве (σ_p) и ударная вязкость (A) возрастают и достигают максимальных значений при 15% содержании малеинимидов. Это, по-видимому, связано с увеличением содержания в структуре полимеров ароматических и гетероциклических групп МИ. Наличие планарной сукцинимидной группы приводит к усилению жесткости структуры полимеров. При дальнейшем увеличении содержания алкиловых эфиров МБК перестают растворяться в смоле, что приводит к образованию гетерогенных фаз и ухудшению физико-механических свойств полимеров.

Повышение прочностных свойств полимеров, полученных отверждением смолы ПН-1 УТ и

малеинимидов, указывает на возможность образования межмолекулярных связей за счет полярных групп, ароматических ядер, являющихся центрами межмолекулярного взаимодействия. Полимеры на основе ОМБК обладают более высокими прочностными характеристиками, что, по-видимому, связано с влиянием более длинной углеводородной цепочки, которая ориентирует макромолекулы полимера в пространстве, образуя упорядоченную надмолекулярную структуру.

Основными потребителями лаков на основе ОЭМ являются деревообрабатывающая и полиграфическая промышленность [3]. Такие покрытия обладают хорошими декоративными свойствами, а также высокой твердостью, светостойкостью. Они хорошо поддаются шлифовке и полировке. Кроме того, за один слой можно получить покрытие большой толщины (до 400 мкм), в случае такого пористого материала, как древесина.

В работе была исследована химическая стойкость полимеров к воде, водным растворам кислот и щелочей, а также в органическом растворителе. Результаты приведены в табл. 3 для составов ПН-1 УТ+ЭМБК и ПН-1 УТ+ОМБК.

Таблица 3

Химическая стойкость в различных средах полимеров на основе смолы ПН-1 УТ и МИ
Table 3. Chemical resistance in various media of polymers based on resin PN-1 UT and MI

Состав	$\Delta G, \%$			
	вода	NaOH	HCl	толуол
ПН-1 УТ	0	3,5	2,5	1,6
ПН-1 УТ +ЭМБК				
1%	0	3,7	2,6	2,4
3%	0	2,8	2,6	1,1
5%	0	2,9	4,8	2,1
10%	0	1,8	3,9	1,3
ПН-1 УТ +ОМБК				
1%	0	3,9	2,8	0,78
3%	0	1,6	1,0	1,9
5%	0	2,5	2,0	1,73
10%	0	2,8	2,6	2,5
15%	0	0,8	3,3	2,2

Из табл. 3 видно, что сополимеры смолы ПН-1 УТ с малеинимидами обладают хорошей стойкостью к воде и к водным растворам щелочи и кислоты, а также к толуолу. Это связано с наличием пространственной сетчатой структуры с участием сукцинимидных групп в этих полимерах. Полученные результаты позволяют оценить эксплуатационные возможности полимеров в различных средах.

Важной характеристикой материала является его деформационная теплостойкость, определяемая температурой стеклования и уровнем деформации, возникающей при воздействии повышенных температур и механических нагрузок. Температурная зависимость деформации при воздействии статических механических нагрузок устанавливалась с помощью термомеханического анализа. Для отвержденного ПН-1 УТ были определены температуры стеклования (T_c) и текучести (T_T) (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость температуры стеклования и начала деструктивного течения от состава полимеров
Table 4. Dependence of the glass transition temperature and the beginning of the destructive flow on the composition of polymers

Малеимид	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{д.т.}, ^\circ\text{C}$
ПН-1 УТ	53-55	328-330
ПН-1 УТ +ЭМБК		
1%	54-56	359-361
3%	72-74	350-352
15%	71-73	378-380
ПН-1 УТ +БМБК		
1%	72-74	373-375
3%	89-91	353-355
5%	86-88	346-348
15%	74-76	377-379
ПН-1 УТ +ПМБК		
1%	57-59	350-352
3%	64-66	380-382
5%	64-66	381-383
ПН-1 УТ +ОМБК		
1%	74-76	379-381
3%	71-73	373-375
15%	74-76	377-379

Отвержденная смола ПН-1 УТ имеет низкие температуры стеклования и начала деструктивного течения. Введение в состав олигоэфирмалеината малеинимидов увеличивает полярность полимера и, как следствие, повышает температуру стеклования. Наибольшее возрастание температуры стеклования (на 30 °С) наблюдается при содержании 3 мас. % бутилового эфира *n*-малеимидобензойной кислоты. Увеличение длины углеводородного радикала (C_5H_{11} и C_8H_{17}) сложноэфирной группы *n*-малеимидобензойной кислоты приводит к появлению пластифицирующего эффекта. Кроме того, наличие в структуре отвержденного полимера сукцинимидных групп способствует повышению стойкости к термоокислительной деструкции.

Из полученных результатов следует возможность применения композиций на основе смолы ПН-1 УТ и алкиловых эфиров МБК в качестве полимерной основы для создания прочных и термостойких композиционных полимерных материалов, применяемых в строительстве, а также лакокрасочных покрытий.

ВЫВОДЫ

Исследована модификация смолы ПН-1 УТ алкиловыми эфирами N-малеинимидобензойной

кислоты сополимеризацией с получением новых терполимеров. Показано, что терполимеры за счет входящих в их состав малеинимидов превосходят по прочностным и термомеханическим свойствам сополимеры олигоэфирмалеината и стирола. Увеличение размеров заместителей углеводородного радикала малеинимидной группы малеинимидов способствует повышению термостойкости терполимеров.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Сергеева О.В., Леонов В.Г.** Пластическое формование кордиеритовых масс с применением органических связующих. Тез. докл. XVII международной науч.-техн. конф. «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула: Инновационные технологии. 2015. С. 76.
2. **Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.М., Симонов Д.В.** Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол. *Двойн. технол.* 2010. Вып. 4. С. 123-125.
3. **Степанова Г.Н., Захарченко В.В.** История инноваций в полиграфических технологиях. *Медиаэкон. 21 века.* 2018. Вып. 3. С. 32-41.
4. **Черкасов В.Д., Юркин Ю.В., Авдонин В.В., Пильщиков В.О., Аникина Н.С.** Полимерные вяжущие для производства вибропоглощающих материалов. *Регионал. архитектур. и строит.-во.* 2017. Т. 32. Вып. 3. С. 59-67.
5. **Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Бобрышев А.А.** Полимерные композиты с высокими упругопрочностными характеристиками. Пенза: ПГУАС. 2016. 124 с.
6. **Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.М., Симонов Д.В.** Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол. *Двойн. технол.* 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 65-69.
7. **Arias J.P.M., Bernal C., Vazquez A., Escobar M.M.** Aging in water and in an alkaline medium of unsaturated polyester and epoxy resins: experimental study and modeling. *Adv. Polym. Technol.* 2018. V. 37. N 2. DOI: 10.1002/adv.21684.
8. **Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А.** Модификация полиэфирной смолы ПН-1 для получения связующих с пониженной горючестью. *Изв. ЮФУ. Техн. науки.* 2013. Т. 145. Вып. 8. С. 124-128.
9. **Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Плоцек Й., Тажбаев Е.М., Буркеева Г.К., Болатбай А.Н., Давранбеков С.Ж.** Синтез и исследование свойств сополимеров полипропиленгликоль-малеинатфталата со стиролом в качестве основы композиционных материалов. *Журн. приклад. химии.* 2018. Т. 19. № 11. С. 1531-1539.
10. **Светличный В.М., Кудрявцев В.В.** Полиимиды и проблемы создания современных конструкционных композиционных материалов. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2003. Т. 45. № 6. С. 984-1036.
11. **Михайлин Ю.А.** Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. С. 624.
12. **Jiang H., Wang R., Farhan S., Zheng S.** Properties and curing behavior of reactive blended allyl novolak with bismaleimide using dicumyl peroxide as a novel curing agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 132. N 15. 119 p. DOI: 10.1002/app.41829.
13. **Ren Z., Cheng Yu., Li Ya., Xiao F.** Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. N 9. 13 p. DOI: 10.1002/app.44519.
1. **Sergeeva O.V., Leonov V.G.** Plastic molding of cordierite mass using organic binders. Abstracts of XVII international scientific and technical. conf. «Priority directions of development of science and technology». Tula: Innovacionny'e tekhnologii. 2015. P. 76 (in Russian).
2. **Evtushenko G.N., Evtushenko Yu.M., Simonov D.V.** Prospects for the development of the production of unsaturated polyester resins. *Dvoyn. Tekhnol.* 2010. N 4. P. 123-125 (in Russian).
3. **Stepanova G.N., Zakharchenko V.V.** The history of innovation in printing technology. *Mediaekonom. 21 veka.* 2018. N 3. P. 32-41 (in Russian).
4. **Cherkasov V.D., Yurkin Yu.V., Avdonin V.V., Pil'shnikov V.O., Anikina N.S.** Polymer binders for the production of vibration-absorbing materials. *Regional. Arkhitekt. Stroit.* 2017. V. 32. N 3. P. 59-67 (in Russian).
5. **Kurin S.V., Shafigullin L.N., Laxno A.V., Bobry'shev A.A.** Polymer composites with high elastic-strength characteristics. Penza: PGUAS. 2016. 124 p. (in Russian).
6. **Evtushenko G.N., Evtushenko Yu.M., Simonov D.V.** Prospects for the development of the production of unsaturated polyester resins. *Dvoyn. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 4. P. 65-69 (in Russian).
7. **Arias J.P.M., Bernal C., Vazquez A., Escobar M.M.** Aging in water and in an alkaline medium of unsaturated polyester and epoxy resins: experimental study and modeling. *Adv. Polym. Technol.* 2018. V. 37. N 2. DOI: 10.1002/adv.21684.
8. **Bakhtina G.D., Kochnov A.B., Novakov I.A.** Modification of polyester resin PN-1 to obtain a binder with low flammability. *Izv. YuFU. Tekhnich. nauki.* 2013. V. 145. N 8. P. 124-128 (in Russian).
9. **Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K., Plotsek J., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Bolatbaiy A.N., Davranbekov S.Zh.** Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2018. V. 19. N 11. P. 1531-1539 (in Russian).
10. **Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V.** Polyimides and the problems of designing advanced structural composite materials. *Polym. Sci. Ser. B.* 2003. V. 45. N 5-6. P. 140-185.
11. **Mikhaylin Yu.A.** Heat-resistant polymers and polymeric materials. SPb.: Professiya. 2006. P. 624 (in Russian).
12. **Jiang H., Wang R., Farhan S., Zheng S.** Properties and curing behavior of reactive blended allyl novolak with bismaleimide using dicumyl peroxide as a novel curing agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 132. N 15. 119 p. DOI: 10.1002/app.41829.
13. **Ren Z., Cheng Yu., Li Ya., Xiao F.** Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on

14. **Qu C., Chang J., Liu C., Wang D., Xiao W., Su K., Feng H., Li L., Zhao D., Zheng S., Tang Y., Fan X., Jing J.** Novel allyl and propenyl monomers for modification of the bismaleimide resins, with excellent dielectric properties and high glass transition temperatures. *High perform. polym.* 2019. V. 31. 121 p. DOI: 10.1177/0954008319854501.
15. **Chen Y., Guo H., Geng Ch., Wu Yu., Dai G., Teng Ch.** Effect of poly(ether ether ketone) and allyl compounds on microstructure and properties of bismaleimide. *J. Mater. Sci.* 2019. V. 30. N 2. P. 991-1000. DOI: 10.1007/s10854-018-0368-3.
16. **Ge M., Miao J.-T., Yuan L., Guan Q., Liang G., Gu A.** Building and origin of bio-based bismaleimide resins with good processability, high thermal, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. N 10. P. 45947. DOI: 10.1002/app.45947.
17. **Светличный В.М., Кудрявцев В.В.** Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов. *Высокомолекулярная химия. Сер. Б.* 2003. Т. 45, Вып. 6. С. 984-1036.
18. **Choudhary V., Mishra A.** Studies on the copolymerization of methyl methacrylate and N-arylmaleimides. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 62. P. 707-712.
19. **Данилов В.А., Колямшин О.А., Кольцов Н.И.** Влияние N-(п-алкоксикарбонил)фенилмалеинимидов на образование и свойства полиметилметакрилата. *Бутлеров. сообщ.* 2010. Т. 21. Вып. 7. С. 58-63.
20. **Yanbing L., Weilin S., Zhiquan S.** Copolymerization of N-Phenylmaleimide with styrene by rare earth coordination catalyst. *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 1275-1279.
21. **Pizarro G., Marambio G.O., Jeria-Orell M., Huerta R.M., Sanche Z.J., Rivas L.B., Habicher D.W.** Preparation, characterization, and thermal properties of hydrophilic copolymers: p-chlorophenyl- maleimides with hydroxyethyl methacrylate and β -methylitaconate. *Polym. Int.* 2007. V. 56. P. 1166-1172. DOI: 10.1002/pi.2256.
22. **Колямшин О.А., Данилов В.А., Мальцева Я.С., Кольцов Н.И.** Синтез и свойства сополимеров стирола и метилметакрилата с олигоуретандиметакрилатом и N-фенилмалеинимидом. *Вестн. Чуваш. ун-та.* 2013. № 3. С. 45-49.
23. **Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.** Адгезионные и термические свойства акриловых анаэробных клеев, модифицированных малеимидами. *Журн. приклад. химии.* 2013. Т. 86. № 9. С. 1456-1462.
24. **Сивохина О.С., Зайтова Н.В., Жданова О.Г., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.** Исследование влияния малеимидов на физико-механические и термические свойства (мет)акриловых композиций. Тез. докл. IV Всерос. науч.-практ. конф. с уч. молод. ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». СПб.: СПбГИКиТ. 2018. С. 20-21.
14. **Qu C., Chang J., Liu C., Wang D., Xiao W., Su K., Feng H., Li L., Zhao D., Zheng S., Tang Y., Fan X., Jing J.** Novel allyl and propenyl monomers for modification of the bismaleimide resins, with excellent dielectric properties and high glass transition temperatures. *High perform. polym.* 2019. V. 31. 121 p. DOI: 10.1177/0954008319854501
15. **Chen Y., Guo H., Geng Ch., Wu Yu., Dai G., Teng Ch.** Effect of poly(ether ether ketone) and allyl compounds on microstructure and properties of bismaleimide. *J. Mater. Sci.* 2019. V. 30. N 2. P. 991-1000. DOI: 10.1007/s10854-018-0368-3.
16. **Ge M., Miao J.-T., Yuan L., Guan Q., Liang G., Gu A.** Building and origin of bio-based bismaleimide resins with good processability, high thermal, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. Iss. 10. P. 45947. DOI: 10.1002/app.45947.
17. **Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V.** Polyimides and the problems of designing advanced structural composite materials. *Polym. Sci. Ser. B.* 2003. V. 45. N 5-6. P. 140-185.
18. **Choudhary V., Mishra A.** Studies on the copolymerization of methyl methacrylate and N-arylmaleimides. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 62. P. 707-712.
19. **Danilov V.A., Kolyamshin O.A., Koltsov N.I.** Effect of N-(p-alkoxycarbonyl) phenylmaleimide on the formation and properties of polymethyl methacrylate. *Butlerov. Soobshch.* 2010. V. 21. N 7. P. 58-63 (in Russian).
20. **Yanbing L., Weilin S., Zhiquan S.** Copolymerization of N-Phenylmaleimide with styrene by rare earth coordination catalyst. *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 1275-1279.
21. **Pizarro G., Marambio G.O., Jeria-Orell M., Huerta R.M., Sanche Z.J., Rivas L.B., Habicher D.W.** Preparation, characterization, and thermal properties of hydrophilic copolymers: p-chlorophenyl- maleimides with hydroxyethyl methacrylate and β -methylitaconate. *Polym. Int.* 2007. V. 56. P. 1166-1172. DOI: 10.1002/pi.2256.
22. **Kolyamshin O.A., Danilov V.A., Maltseva Ya.S., Koltsov N.I.** Synthesis and properties of copolymers of styrene and methyl methacrylate with oligourethane dimethacrylate and N-phenylmaleimide. *Vestn. Chuvash. Un-ta.* 2013. N 3. P. 45-49 (in Russian).
23. **Goncharova O.S., Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Shirshin K.V.** Adhesion and thermal properties of acrylic anaerobic adhesives modified with maleimides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 9. P. 1423-1429.
24. **Sivokhina O.S., Zaitova N.V., Zhdanova O.G., Khamidulova Z.S., Shirshin K.V.** Investigation of the effect of maleimides on the physicochemical and thermal properties of (meth) acrylic compositions. Abstracts of the IV All-Russian Scientific and Practical Conference with the participation of young scientists «Innovative materials and technology in design». SPb.: SPbGIKIT. 2018. P. 20-21 (in Russian).

Поступила в редакцию 09.07.2019
Принята к опубликованию 11.11.2019

Received 09.07.2019
Accepted 11.11.2019