

УДК 547.791.8:678.07

UDC 547.791.8:678.07

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ИЗ ГЕКСАМЕТИЛЕН-бис-МАЛЕИНИМИДА И 5,5'-бис-БЕНЗОТРИАЗОЛОВ И КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ¹**THERMOREACTIVE OLIGOMERS FROM HEXAMETHYLENE-bis-MALEIMIDE and 5,5'-bis-BENZOTRIAZOLES, AND GLUED JOINTS ON BASE OF THEM**Фарион Иван Александрович
к.х.н., н.с.

Scopus Author ID 6507279144

РИНЦ Author ID 48518

fariv@mail.ru*Байкальский институт природопользования СО РАН, Российская Федерация, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. Факс: +7(3012)433423*Farion Ivan Alexandrovich
Cand.Chem.Sci, research associate

Scopus Author ID 6507279144

RSCI Author ID 48518

fariv@mail.ru*Baikal Institute for Nature Management SB RAS, Russian Federation, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy str, 6. Fax: +7(3012)433423*

Взаимодействием мольных избытков гексаметилен-бис-малеимида с 5,5'-бис-бензотриазолами по Михаэлю в расплаве был получен ряд терморективных олигомеров. Их строение доказано методом спектроскопии ЯМР ¹³C. Одностадийный синтез в расплаве без выделения побочных продуктов, в отсутствие органических растворителей, дополнительных реагентов и катализаторов является наиболее приемлемым с технологической точки зрения (нет необходимости выделять и очищать конечный продукт реакции). Кроме того, сам процесс представляет собой нуклеофильное присоединение по двойной связи и может быть отнесен к атомно-сберегающим технологиям. Согласно данным динамической сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), олигомеры плавятся при 130.8–135.6 °С, сшиваются при 185–250 °С и начинают интенсивно термодеструктироваться на воздухе при температурах 400–420 °С. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений на основе олигомеров (стальные пластины внахлест) соответствует 14.2–23.7 МПа (142–237 кгс/см²). Установлен положительный эффект введения 5,5'-бис-бензотриазолильных фрагментов в структуру бисмалеимидных терморективных олигомеров на прочность клеевых соединений между металлическими пластинами

Ключевые слова: БЕНЗОТРИАЗОЛЫ, БИСМАЛЕИМИДЫ, ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ, ТЕРМОТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ КЛЕИ

A number of thermoreactive oligomers was obtained via the Michael interaction of molar excesses of hexamethylene-bis-maleimide with 5,5'-bis-benzotriazoles in melt. The structure of them was proved by the ¹³C spectroscopy method. The one-step synthesis in melt, without by-products evolution, in absence of organic solvents, additional reagents, and catalysts is the more acceptable in point of view of technology (a finished reaction product does not require any purification). The process itself is the nucleophile addition across double bond, and so it can be attributed to the atom-saving technologies. According to data of the dynamic scanning calorimetry (DSC) and the thermogravimetry (TG), oligomers fuse at 130.8–135.6 °C, cross-link at 185–250 °C, and begin their thermal destruction in air at temperatures of 400–420 °C. The tensile strength at shear of the glued joints on base of oligomers (steel plates overlapped) is 14.2–23.7 MPa (142–237 kgf/cm²). The positive effect from the introduce of 5,5'-bis-benzotriazolyl fragments into structure of bismaleimide thermoreactive oligomers on strength of the glued joints between metal plates was revealed

Keywords: BENZOTRIAZOLES, BISMALEIMIDES, THERMOREACTIVE OLIGOMERS, THERMO-CURING ADHESIVES

Одним из приоритетных направлений в химии и химической

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ_офи_м (проект № 14-29-10169).

промышленности являются атомно-сберегающие технологии (атомная эффективность) в синтезе различных органических соединений, например, катализируемое Amberlyst-15© (катионит) нуклеофильное присоединение меркаптанов к α -олефинам с образованием сульфидов [1]. В данном случае, в процессе получения веществ отсутствует выделение побочных продуктов, что делает подобного рода технологии благоприятными с точки зрения экологии (green chemistry). К важнейшим классам реакций, протекающих без выделения побочных продуктов и широко используемых в химии полимеров и материаловедении, относятся реакции присоединения, в которые вступает π -электронодефицитная олефиновая связь малеимидного гетероцикла, например, нуклеофильное присоединение по Михаэлю [2], циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру [3], фотоприсоединение [4], "еновые" реакции [5] и реакции (со)полимеризации по олефиновой связи [6]. Кроме того, малеимидный цикл входит в состав фотоинициаторов полимеризации [7].

Что касается прикладного использования бисмалеимидов и составов на их основе, то известно их применение в качестве связующих в различных композиционных материалах, упоминаемых в статье [8] и в обзоре [9]. Описаны отверждаемые составы на основе различных ароматических и (или) алифатических бисмалеимидов и первичных ди- и полиаминов в отсутствие [10] или в сочетании с циклоалифатическими и (или) ароматическими эпоксидными смолами [11]. В отвержденном состоянии составы обладают хорошей адгезией к различным субстратам, низкой хрупкостью и высокими прочностными показателями и могут быть использованы в качестве покрытий и клеев. Основные недостатки отверждаемых составов, приведенных в патентах – использование неустойчивых и токсичных аминов и эпоксидных смол, а также сложность рецептур.

Мы предлагаем другой метод создания бисмалеимидных

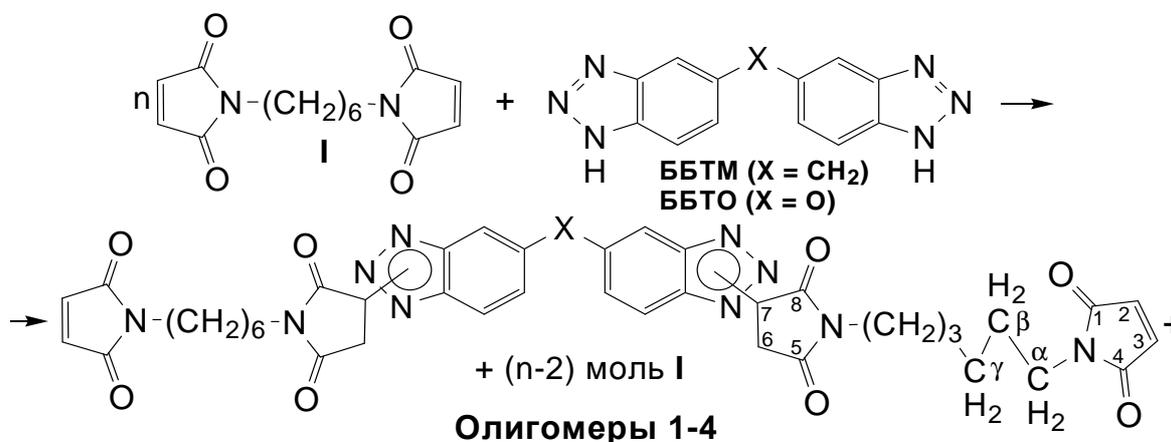
олигомерных составов (далее – олигомеров) посредством введения в их структуру жестких гетероциклических 5,5'-*бис*-бензотриазолильных фрагментов. Отсутствие в составе предлагаемых нами олигомеров токсичных и неустойчивых при хранении аминов и эпоксидных смол, а также простота получения олигомеров наряду с использованием в качестве «аминных» компонентов устойчивых к окислению и нетоксичных 5,5'-*бис*-бензотриазолов позволит решить вышеприведенные недостатки.

Цель работы – синтез терморезистивных олигобензотриазолилимидов с концевыми малеимидными группами взаимодействием мольных избытков гексаметилен-*бис*-малеимида (ГМБМИ) с 5,5'-*бис*-бензотриазолами по Михаэлю в расплаве, исследовании их свойств и прочностных характеристик клеевых соединений на их основе.

Обсуждение результатов

Синтез олигомеров, доказательство строения

Олигомеры были синтезированы взаимодействием трех- и четырехкратных мольных избытков ГМБМИ с 5,5'-*бис*-бензотриазолметаном (ББТМ) или 5,5'-*бис*-бензотриазолоксидом (ББТО) в расплаве:



Условия синтеза олигомеров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Олигомеры и условия их синтеза.

| n | X = CH ₂ | X = O | Условия синтеза |
|---|---------------------|------------|--|
| | | | Фторопластовый реактор. Нагрев от 170 до 225°C. Быстрое охлаждение до комнатной температуры. |
| 4 | олигомер-1 | олигомер-2 | |
| 3 | олигомер-3 | олигомер-4 | |

В спектре ЯМР ¹³C олигомера-1 присутствуют интенсивные резонансные пики α-, β- и γ-углеродов гексаметиленовой группы при δ 36.81; 27.60 и 25.43 м. д. соответственно. Алифатические углероды сукцинимидного цикла дают малоинтенсивные сигналы при δ 34.95 (C6), ~56 и ~64 (C7) м.д., а малеимидные олефиновые углероды, C2 и C3, резонируют при δ 134.23 м. д. Из-за низкой концентрации ароматические углероды бисбензотриазольных фрагментов и углероды сукцинимидного цикла дают в результате малоинтенсивные сигналы. Сигнал при δ 170.84 м. д. принадлежит карбонильным углеродам C1 и C4 малеимидного цикла, а малоинтенсивные сигналы при δ 172.56 и 173.69 м. д. – неэквивалентным карбонильным углеродам C8 и C5 бензотриазолилсукцинимидного фрагмента. Спектры ЯМР ¹³C других олигомеров имеют аналогичную картину.

Полученные олигомеры после затвердения представляют собой непрозрачную хрупкую массу. В растворах щелочей они окрашиваются в малиновый цвет, что является одной из характерных реакций на малеинимидный гетероцикл.

Термические свойства олигомеров

Согласно данным ТГ (воздух, 5 град/мин) (рис. 1), как у всех олигомеров, так и у ГМБМИ в интервале температур 150–250 °C наблюдается первоначальная потеря массы, что связано с сублимацией ГМБМИ после его плавления, и составляет 4.8–10.3%. После сшивки сублимация ГМБМИ во всех случаях прекращается.

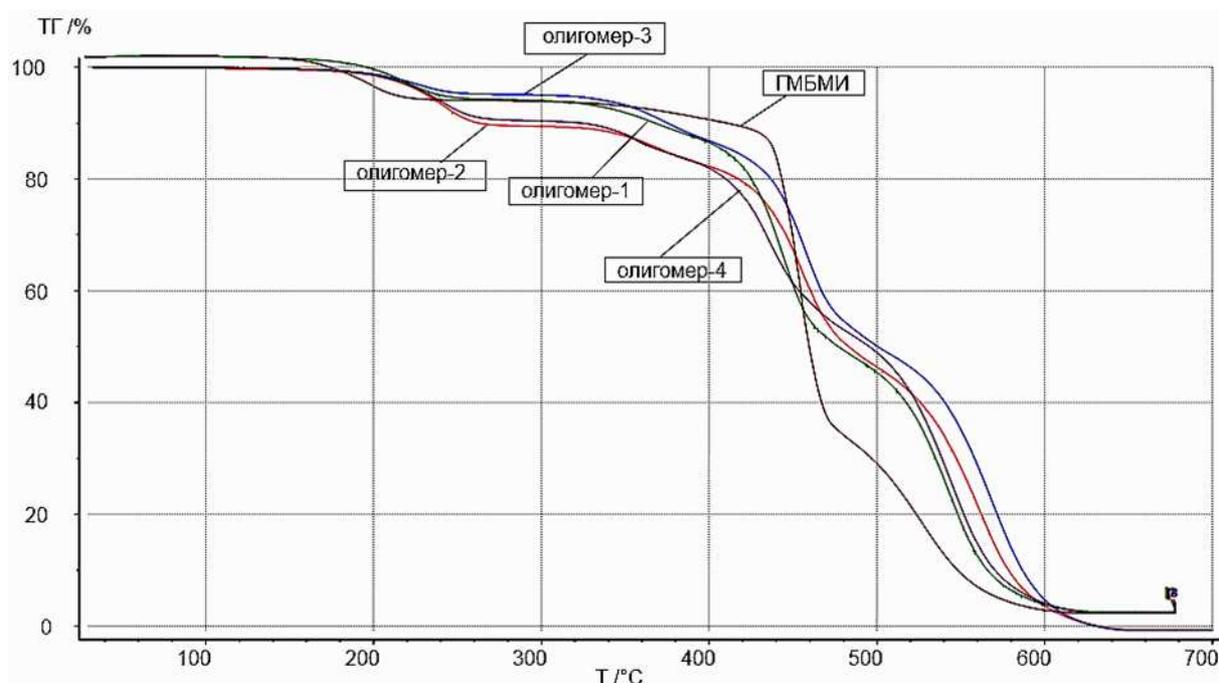


Рисунок 1. ТГ олигомеров и ГМБМИ.

С целью подтвердить сублимацию ГМБМИ из олигомерных связующих, проведен термический анализ образца данного вещества при скоростях нагрева 2.5 и 5.0 град/мин (рис. 2.).

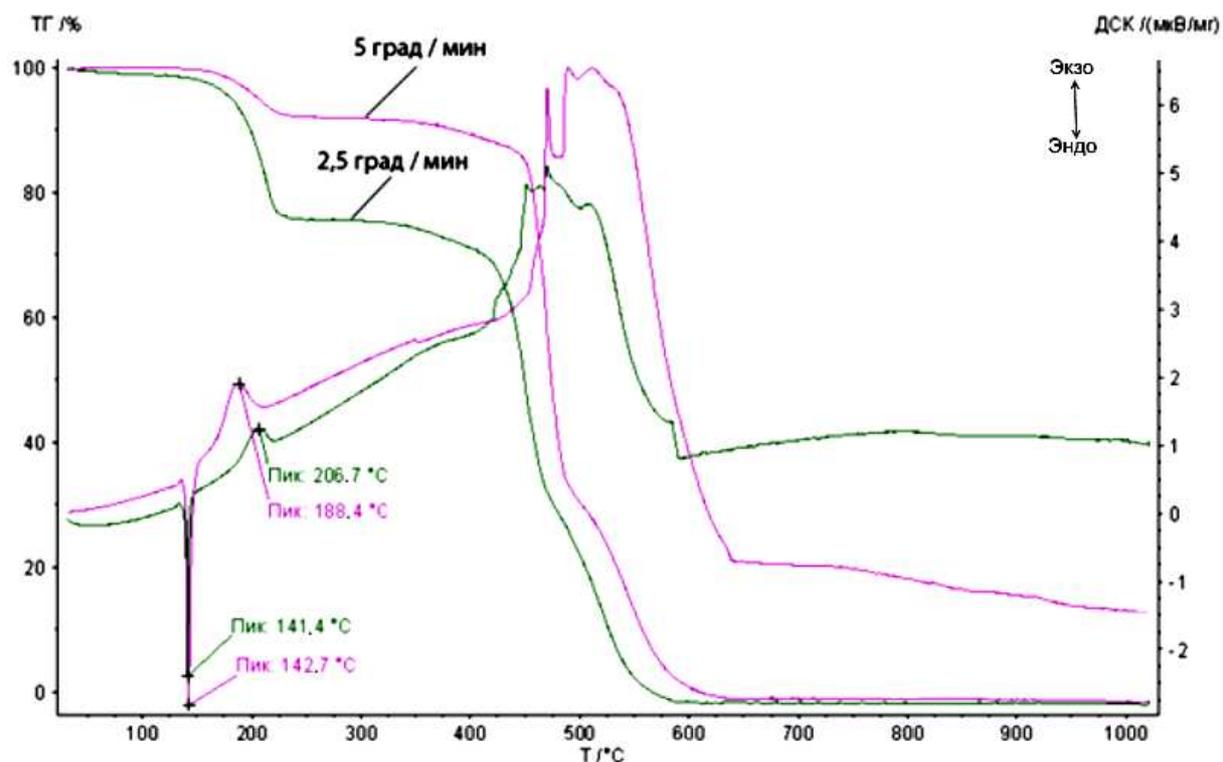


Рисунок 2. ТГ и ДСК ГМБМИ при различных скоростях нагрева.

При 2.5 град/мин первоначальная потеря массы составляет ~23 %,

тогда как при 5 град/мин данный показатель примерно в три раза меньше и составляет ~8%. В последнем случае экзотерма процесса сшивки лежит в области меньших температур (максимум при 188.4 °С), что с более высокой скоростью нагрева способствует раннему прекращению сублимации и меньшим потерям вещества. Следовательно, высокая скорость нагрева является наиболее оптимальной с точки зрения минимизации потерь ГМБМИ из термореактивного связующего.

Интенсивная окислительная термодеструкция на воздухе (рис. 1) у всех олигомеров начинается при 400–420 °С и полностью завершается при 620–630 °С.

Согласно данным ДСК (воздух, скорость нагрева 5 град/мин), максимумы эндотерм плавления олигомеров находятся в пределах 129.6–135.6 °С (рис. 3). Эндотермы плавления олигомеров 1 и 2 расщеплены на два пика, что можно объяснить наличием двух типов соединений в их составе (см. схему синтеза). В случае олигомеров с меньшим содержанием ГМБМИ, пик при более высокой температуре либо отсутствует (олигомер-3), либо выражен очень слабо (олигомер-4). Экзотермы, соответствующие гомополимеризации по кратным связям (сшивки) олигомеров, в отличие от соответствующей экзотермы ГМБМИ с максимумом при 188.4°С, очень сильно уширены и проявляются при температурах выше 180 °С. Данный факт уширения подобных экзотерм у олигомеров можно объяснить их меньшей скоростью полимеризации по кратным связям по причине возможного ингибирующего действия изофталевой кислоты и влияния структуры самих олигомеров. Аналогичный эффект уширения экзотерм, и, как следствие, уменьшения скорости процесса термической полимеризации (отверждения) при изменении структуры бисмалеимидов был показан в статье [12]. С точки зрения технологии получения композиционных материалов данное явление является благоприятным, так

как увеличивается время нахождения олигомеров в текучем состоянии (жизнеспособность расплава). Меньшая скорость отверждения олигомеров должна способствовать тому, что теплота, выделяемая в данном процессе, успеваает рассеиваться, не вызывая локальных перегревов материала и возникающих вследствие этого механических напряжений. Все это должно улучшать физико-механические характеристики композитов на основе данных олигомеров.

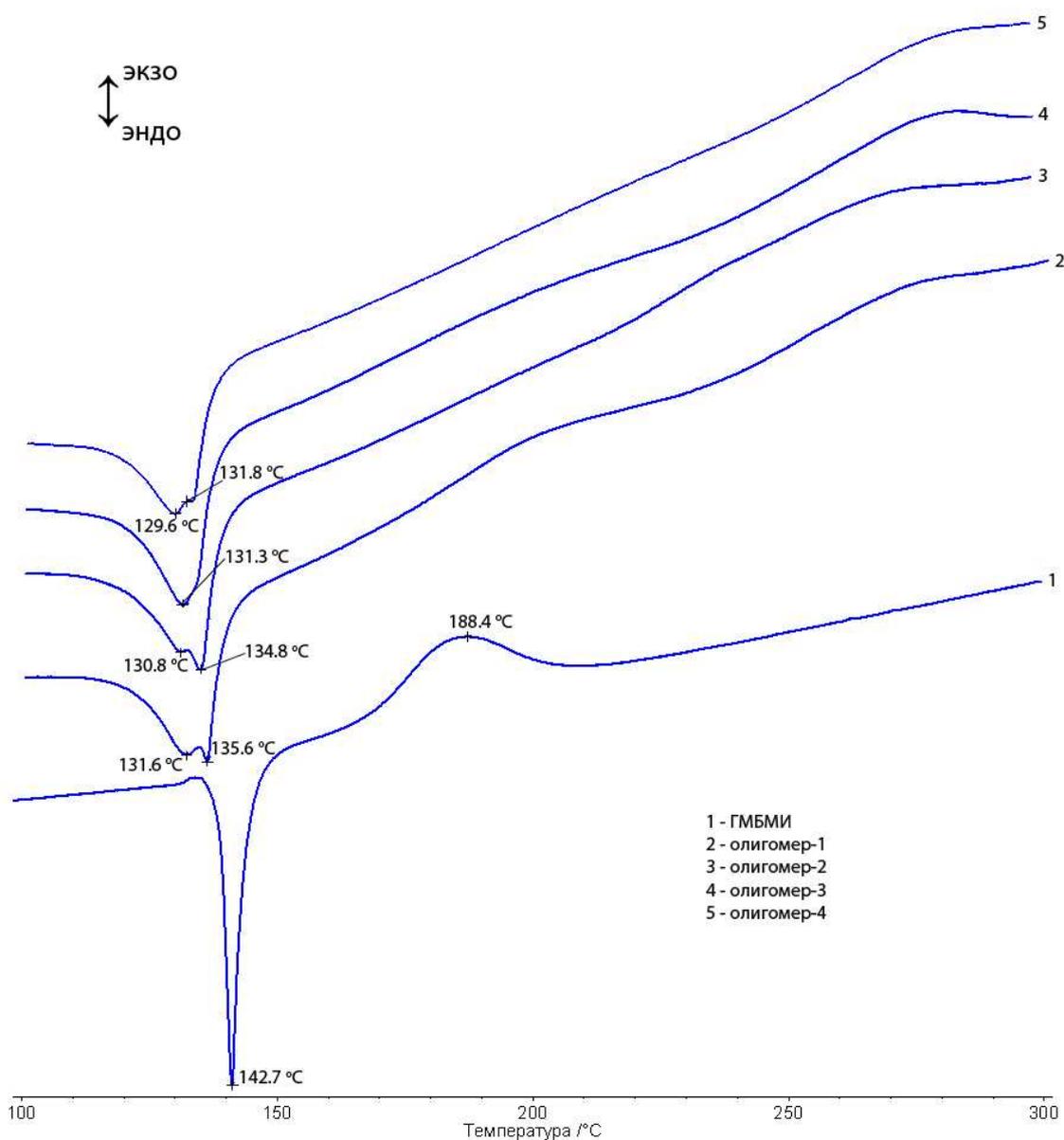


Рисунок 3. ДСК олигомеров 1-4 и ГМБМИ

Исследование клеевых соединений

Клеевые соединения образцов исследовались на разрушающее напряжение при сдвиге (σ) согласно ГОСТ 14759–69 (металлические пластины внахлест, сдвигающая нагрузка параллельно плоскости клеевого соединения). Данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Свойства клеевых соединений на основе олигомеров и ГМБМИ.

| Клеевое связующее | Материал пластины** | Время отверждения, $\tau_{\text{отв}}$, час*** | σ , МПа |
|--------------------------------------|---------------------|---|----------------|
| Олигомер-1 (однослойный препрег*) | Сталь-3 | 12.0 | 14.6 |
| | Cu | 12.0 | 0.9 |
| ГМБМИ (однослойный препрег*) | Сталь-3 | 12.0 | 6.7 |
| | Cu | 12.0 | 1.0 |
| | Латунь | 12.0 | 0.4 |
| Олигомер-1 | Сталь-3 | 6.0 | 14.2 |
| Олигомер-2 | Сталь-3 | 6.0 | 23.7 |

*Между пластинами помещена стеклоткань, пропитанная связующим агентом.

Поверхность обработана H_3PO_4 . *При 210–220°C

Как видно из таблицы 2, прочность клеевого связующего на основе олигомера-1 имеет приблизительно одинаковую величину для пластин из стали-3 как в случае использования стеклотканного препрега ($\tau_{\text{отв}}$ 12 час, σ 14.6 МПа), так и без препрега, при меньшем времени отверждения ($\tau_{\text{отв}}$ 6.0 час, σ 14.2 МПа). При использовании ГМБМИ (однослойный препрег) σ примерно в два раза меньше и составляет 6.7 МПа. Попытка получить клеевые соединения на основе ГМБМИ без препрега была неудачной, что можно объяснить хрупкостью сшитого ГМБМИ наряду с малой его адгезией к металлам. Наилучший результат, σ 23.7 МПа (237 кгс/см²), достигнут с олигомером-2 при склеивании стальных пластин без препрега и $\tau_{\text{отв}}$ 6.0 час. Значение σ в последнем случае превышает аналогичный показатель для пластин из стали-3, склеенных эпоксидным связующим на основе сополимера винилглицидилового эфира и N-фенилмалеимида, где σ 17.2 МПа [13]. Таким образом, было доказано, что введение 5,5'-бис-

бензотриазольных фрагментов в структуру отверждающихся олигомеров значительно улучшает физико-механические характеристики клеевых соединений на основе данных олигомеров по сравнению с «чистым» ГМБМИ.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^{13}C снят на ЯМР-спектрометре «Bruker-DXR500» при частоте 100 МГц в растворе ДМСО- d_6 . Внутренний стандарт – сигнал изотопов ^{13}C растворителя при 39.7 м.д. Анализы ТГ, ДТГ и ДСК были выполнены с помощью синхронного термоанализатора «STA 449C *Jupiter*» производства фирмы «NETZSCH Gerätebau GmbH». Температуры плавления определялись на приборе «IA 9100» или по эндотермам ДСК. Прочностные характеристики клеевых соединений (разрушающее напряжение при сдвиге, σ) исследовались на разрывной машине «P-05» при комнатной температуре и скорости захватов 5 мм/мин, согласно ГОСТ 14759–69.

Исходные реагенты и растворители

CH_3COOH , NaNO_2 , NaHSO_3 , H_3PO_4 , мочеви́на и изопропиловый спирт марок "х.ч." использованы без дополнительной очистки.

ГМБМИ очищен двойной перекристаллизацией из изопропилового спирта в присутствии активированного угля. $T_{\text{пл}}$ 147.2 °С (ДСК).

Изофталевая кислота очищена сублимацией в вакууме. $T_{\text{пл}}$ 346–347 °С.

3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан (ТАДФМ) и **3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ТАДФЭ)** очищены перекристаллизацией из дистиллированной воды в присутствии NaHSO_3 и активированного угля. После горячего фильтрования и охлаждения выпавшие кристаллы были

отфильтрованы, промыты дистиллированной водой, отжаты на фильтре и высушены в вакууме при 50–60 °С до постоянной массы. $T_{пл}$ ТАДФМ 140–142 °С. $T_{пл}$ ТАДФЭ 150–151 °С.

ББТМ и ББТО. Вещества синтезированы согласно методикам, приведенным в статье [14]. В трехгорлую колбу, объемом 1.0 л, снабженную мешалкой, термометром, водяной баней, трубками для входа и выхода аргона помещались свежеччищенные ТАДФМ (22 г, 0.0964 моль) (для ББТМ) или ТАДФЭ (22 г, 0.0955 моль) (для ББТО). После этого в колбу приливалась смесь 110 мл ледяной CH_3COOH и 55 мл дистиллированной H_2O . Масса перемешивалась при 40–50 °С в атмосфере аргона до получения гомогенного раствора, который с последующим охлаждением до 15 °С. После этого в один прием приливался раствор $NaNO_2$ (18 г, 0.261 моль) в 40 мл дистиллированной воды при увеличенных оборотах мешалки. Температура реакционной массы повышалась до 60–70 °С. Масса перемешивалась 1.5 ч с последующим разбавлением 500 мл дистиллированной воды для осаждения продукта. Сырые ББТМ или ББТО были отфильтровываны, промыты дистиллированной водой и высушены. Вещества очищались перекристаллизацией из смеси ледяной CH_3COOH и дистиллированной воды в присутствии активированного угля и мочевины. Далее, вещества высушивались в вакууме при 70–80 °С. $T_{пл}$ ББТМ 230–231 °С. $T_{пл}$ ББТО 252–254 °С. Выход, ЯМР- и ИК-спектральные характеристики ББТМ и ББТО приведены в публикации [14].

Синтез олигомеров

Олигомер-1. В нагретую до 170 °С баню со сплавом Вуда, снабженную терморегулятором, был помещен фторопластовый реактор, который термостатировался около 3–5 минут. После этого, в реактор загружалась очищенная сублимацией изофталева кислота (0.2075 г, 0.0012 моль) и потом – заранее приготовленная смесь из ГМБМИ (5.5258 г, 0.020

моль) и ББТМ (1.2513 г, 0.005 моль). После загрузки мономеров температура в бане была быстро увеличена до 220–225°C с одновременным перемешиванием реакционной массы. Далее, масса выдерживалась при данной температуре и постоянном перемешивании в течение ~1.5 минут до полной гомогенизации с последующим охлаждением до комнатной температуры. Масса была извлечена из реактора и, далее, растерта в агатовой ступке до тонкоизмельченного состояния. $T_{пл}$ 131.6–135.6 °C (ДСК).

Олигомер-2, олигомер-3 и олигомер-4 синтезируют аналогично.

Загрузки мономеров для олигомера-2: ГМБМИ (5.5258 г, 0.020 моль), ББТО (1.2612 г, 0.005 моль). $T_{пл}$ 130.8–134.8 °C (ДСК).

Загрузки мономеров для олигомера-3: ГМБМИ (4.144 г, 0.015 моль), ББТМ (1.2513 г, 0.005 моль). $T_{пл}$ 131.3 °C (ДСК).

Загрузки мономеров для олигомера-4: ГМБМИ (4.144 г, 0.015 моль), ББТО (1.2612 г, 0.005 моль). $T_{пл}$ 129.6–132.9 °C (ДСК).

Изготовление клеевых соединений

На предварительно подготовленные пластины размером 2x6 см² из стали-3, Cu и латуни наносился тонкий слой клеевого связующего путем расплавления порошкообразного олигомера (или ГМБМИ) непосредственно на склеиваемом участке пластины размером 1x2 см². После затвердения связующего верхняя пластина накладывалась внахлест с нижней таким образом, чтобы совпадала область покрытия связующим. В отдельных случаях между пластинами помещался препрег, пропитанный тем же связующим, что и нанесенный слой. Пластины нагревались до 220 °C и выдерживались при этой температуре в течение 6 или 12 часов при удельном давлении 0.4 МПа с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Выводы

В расплаве, взаимодействием 5,5'-*бис*-бензотриазолметана и 5,5'-*бис*-бензотриазолоксида с трех-, четырехкратных мольным избытком ГМБМИ синтезированы термореактивные олигобензотриазолилимиды.

Согласно данным ТГ интенсивная окислительная термодеструкция на воздухе у всех олигомеров начинается при 400–420 °С и полностью завершается при 620–630 °С, что свидетельствует о высокой их термостойкости. Сравнительный анализ методом ДСК чистого ГМБМИ при разных скоростях нагрева показал, что высокая скорость нагрева является наиболее оптимальной с точки зрения минимизации потерь ГМБМИ в термореактивном связующем. Экзотермы, соответствующие гомополимеризации по кратным связям (сшивки) олигомеров, в отличие от соответствующей экзотермы ГМБМИ, очень сильно уширены, что свидетельствует о низкой скорости сшивки по кратным связям. С точки зрения технологии получения композиционных материалов данное явление является благоприятным, так как увеличивается время нахождения олигомеров в текучем состоянии (жизнеспособность расплава).

Доказано, что введение 5,5'-*бис*-бензотриазольных фрагментов в структуру отверждающихся олигомеров значительно улучшает прочностные характеристики клеевых соединений на основе данных олигомеров по сравнению с «чистым» ГМБМИ. Показана перспективность использования олигомеров в качестве клеев для изделий из стали-3.

Автор выражает благодарность Ильиной О.В. и Аюровой О.Ж. за проведение термического анализа, а также Корнопольцеву В.Н. за помощь в исследовании клеевых соединений.

Литература

1. Satish R. L. Amberlyst-15©: An efficient heterogeneous reusable catalyst for selective anti-Markovnikov addition of thiols to alkenes/alkynes and for thiolysis of epoxides / Satish R. L. Bhalchandra M. B. // *Catalysis Communications*. – 2013. – Vol. 41. – P. 29–33.
2. Mather B.D. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies / Mather B.D., Viswanathan K., Miller K.M., Long T.E. // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31. – P. 487–531.
3. Kloxin C. J. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers / Kloxin C. J., Scott T. F., Adzima B. J., Bowman C. N. // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – P. 2643-2653.
4. Rivas K. (2 + 2) Photosensitized cycloadditions of maleic anhydride derivatives to selenophene and tellurophene derivatives / Rivas K., Vargas F., Aguiar G., Torrealba A., et al. // *Journal Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*. – 1997. – Vol. 104. – P. 53-58.
5. Cunningham I.D. The ene reaction between maleimides and allyl-substituted aromatics / Cunningham I.D., Brownhill A., Hamerton I., Howlin B.J. // *Tetrahedron*. – 1997. – Vol. 53. – P. 13473-13494.
6. Ouchi M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis / Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // *Chem Rev*. – 2009. – Vol. 109. – P. 4963-5050.
7. Qiu J. Thioxanthone photoinitiator containing polymerizable N-aromatic maleimide for photopolymerization / Qiu J., Wei J. // *Journal of Polymer Research*. – 2014. – Vol. 21. – P. 559-565.
8. Morgan R.J. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices / Morgan R.J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. // *Polymer*. – 1997. – Vol. 18. – P. 639-646.
9. Sroog C. E. Polyimides // *Progress in Polymer Science*. – 1991. – Vol. 16. – P. 561-694.
10. Патент № 4116937 США. Jones R.J., O'Rell M. K., Sutherland J. D. Compliant maleimide based plastics. Опубликовано 26.09.1978.
11. Патент № 4273919 США. Jones R.J. Curable cycloaliphatic epoxy-polyimide compositions. Опубликовано 16.06.1981.
12. Ninan K. N. Addition polyimides. I. Kinetics of cure reaction and thermal decomposition of bismaleimides / Ninan K. N., Krishnan K., Mathew J. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1986. – Vol. 32. – P. 6033–6042.
13. Калинина Ф.Э. Сополимеры имидов непредельных дикарбоновых кислот с донорными мономерами. Автореф. дисс...канд. хим. наук. – Иркутск: ИГУ, 2003. – 22 С.
14. Farion I.A. Crosslinking benzotriazolylimides and polymeric materials on base of them / Farion I.A., Mogonov D.M., Il'ina O.V., Bal'zhinov S.A. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 126. – P. 1797–1807.

References

1. Satish R. L. Amberlyst-15©: An efficient heterogeneous reusable catalyst for selective anti-Markovnikov addition of thiols to alkenes/alkynes and for thiolysis of epoxides / Satish R. L. Bhalchandra M. B. // *Catalysis Communications*. – 2013. – Vol. 41. – P. 29–33.

2. Mather B.D. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies / Mather B.D., Viswanathan K., Miller K.M., Long T.E. // *Progress in Polymer Science.* – 2006. – Vol. 31. – P. 487–531.
3. Kloxin C. J. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers / Kloxin C. J., Scott T. F., Adzima B. J., Bowman C. N. // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43. – P. 2643-2653.
4. Rivas K. (2 + 2) Photosensitized cycloadditions of maleic anhydride derivatives to selenophene and tellurophene derivatives / Rivas K., Vargas F., Aguiar G., Torrealba A., Machado R. // *Journal Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry.* – 1997. – Vol. 104. – P. 53-58.
5. Cunningham I.D. The ene reaction between maleimides and allyl-substituted aromatics / Cunningham I.D., Brownhill A., Hamerton I., Howlin B.J. // *Tetrahedron.* – 1997. – Vol. 53. – P. 13473-13494.
6. Ouchi M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis / Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // *Chem Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 4963-5050.
7. Qiu J. Thioxanthone photoinitiator containing polymerizable N-aromatic maleimide for photopolymerization / Qiu J., Wei J. // *Journal of Polymer Research.* – 2014. – Vol. 21. – P. 559-565.
8. Morgan R.J. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices / Morgan R.J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. // *Polymer.* – 1997. – Vol. 18. – P. 639-646.
9. Sroog C. E. Polyimides // *Progress in Polymer Science.* – 1991. – Vol. 16. – P. 561-694.
10. Patent № 4116937 SShA. Jones R.J., O'Rell M. K., Sutherland J. D. Compliant maleimide based plastics. Opublikovano 26.09.1978.
11. Patent № 4273919 SShA. Jones R.J. Curable cycloaliphatic epoxy-polyimide compositions. Opublikovano 16.06.1981.
12. Ninan K. N. Addition polyimides. I. Kinetics of cure reaction and thermal decomposition of bismaleimides / Ninan K. N., Krishnan K., Mathew J. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1986. – Vol. 32. – P. 6033–6042.
13. Kalinina F.Je. Sopolimery imidov nepredel'nyh dicarbonovyh kislot s donornymi monomerami. Avtoref. diss...kand. him. nauk. – Irkutsk: IGU, 2003. – 22 S.
14. Farion I.A. Crosslinking benzotriazolylimides and polymeric materials on base of them / Farion I.A., Mogonov D.M., Il'ina O.V., Bal'zhinov S.A. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2012. – Vol. 126. – P. 1797–1807.