

УДК 541.64:539.2

## ПОЛИИМИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛУВЗАЙМОПРОНИКАЮЩЕЙ СЕТКИ КАК СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ

© 2000 г. В. М. Светличный, Л. А. Мягкова, В. В. Кудрявцев, В. Е. Юдин,  
Г. Н. Губанова, А. В. Грибанов, Ю. Н. Панов, М. Э. Вылегжанина, Т. Е. Суханова,  
Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Федорова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.12.98 г.

Принята в печать 14.04.99 г.

Осуществлен синтез легко перерабатываемых из расплава полииimidов со структурой полувзаимопроникающей сетки на основе полиэфиримида и двух бисмалеимидов, содержащих фрагмент 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона. Варьирование соотношения исходных компонентов (бисмалеимид–полиэфиримид) и химического строения бисмалеимида позволяет регулировать надмолекулярную и фазовую структуру образующихся при термоотверждении полимеров. Использование синтезированных полимеров в качестве связующих приводит к образованию углепластиков, сочетающих повышенную вязкость межслоевого разрушения с высоким уровнем прочностных свойств и теплостойкости.

Концепция создания полувзаимопроникающих сеток (полу-ВПС) [1] получила развитие при синтезе термостойких имидсодержащих полу-ВПС [2–9]. Композиции, состоящие из спичного и линейного полимеров, получали на основе олигомеров с концевыми ацетиленовыми или норборненовыми группами (Thermid и PMR-15) и термопластичных полииimidов таких, как LARC-TPI и NR-150 [3–6].

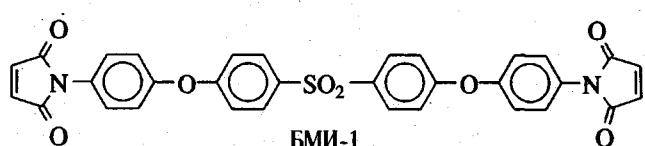
К настоящему времени известны лишь единичные работы, где упоминается об использовании бисмалеимидов и термопластичных полииimidов: для получения полу-ВПС [7, 9] или в композитах [8]. Показана возможность полимеризации бисмалеимида в матрице полибензимидазола [10].

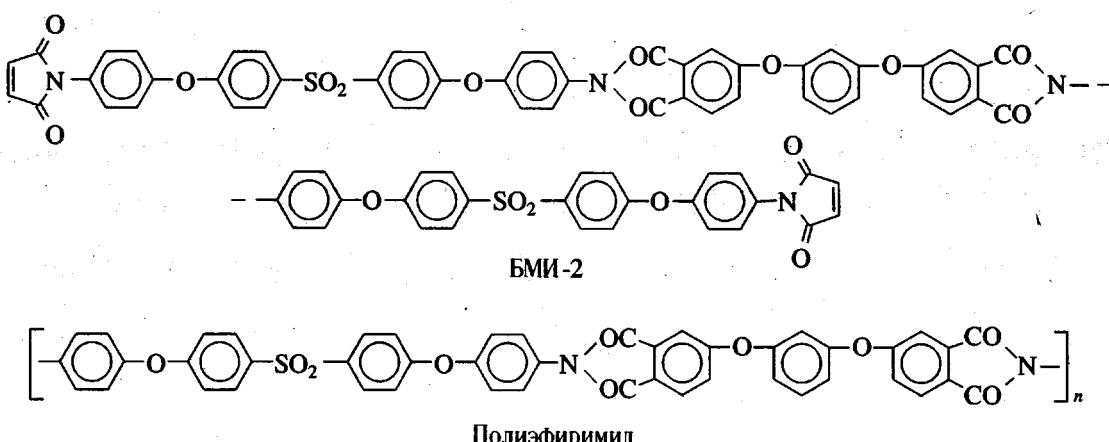
Настоящая работа посвящена синтезу новых полимерных систем со структурой полу-ВПС, включающих линейный полимер – полиэфиримид

и спичный полимер – полибисмалеимид. Исследованы особенности надмолекулярной структуры синтезированных полимеров и изучено влияние состава полу-ВПС на термические характеристики, механические свойства, теплостойкость и трещиностойкость соответствующих углепластиков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали полимерные связующие на основе смесей различного состава полиэфиримида с олигобисмалеимидами БМИ-1 и БМИ-2 соответственно, которые при отверждении образуют полимеры со структурой полу-ВПС. Химические формулы БМИ-1, БМИ-2 и полиэфиримида представлены ниже.





БМИ-1 получали по методике, [9].  $T_{пл} = 212-213^{\circ}\text{C}$  (из смеси этилацетат–хлороформ).

Найдено, %: C 64.92; H 3.59; N 4.77; S 5.48.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_{18}\text{N}_2\text{S}$

вычислено, %: C 64.87; H 3.38; N 4.73; S 5.41.

ЯМР<sup>13</sup>С-спектр БМИ-1 имеет группу сигналов в олефиновой области в интервале хим. сдвигов 118–169.23 м. д. Наличие малеймидного цикла характеризуется сигналами углеродов при двойной связи при 134.15 м. д. и карбонильных углеродов при 169.23 м. д. В спектре ЯМР<sup>1</sup>H протоны при двойной связи характеризуются сигналом при 6.85 м. д.

БМИ-2 синтезировали четырехстадийным синтезом. При взаимодействии двухкратного избытка 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)-дифенилсульфона с диангидрилом 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола в N-метилпирролидоне (МП) получали соответствующую олигомерную диаминоамидокислоту, которую затем термически имидизовали в растворе с образованием диаминобисимида. К полученному продукту добавляли малеиновый ангидрид. Образующуюся олигомерную бисмалеамидокислоту подвергали химической имидизации.

Найдено, %: C 66.65; H 3.36; N 4.02; S 4.51.

Для  $\text{C}_{78}\text{H}_{46}\text{O}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$

вычислено, %: C 67.34; H 3.31; N 4.03; S 4.60.

В спектре ЯМР<sup>13</sup>С сигналы углеродов при двойной связи в БМИ-2 расположены в интервале 112–169 м. д. Дополнительно к сигналам концевого малеймидного звена (аналогичным сигналам БМИ-1 при 134.1 и 169.2 м. д.) появляются характеристические новые сигналы внутреннего имидного цикла при 116.2 и 131.6 м. д., отнесенные к карбонильным и метиновым углеродам соответственно. В спектре также наблюдаются сигналы

углеродов бензольных колец резорцинового звена, связанного с внутренним имидным циклом, при 166.2; 162.6; 116.5; 112.4 м. д. В спектре ЯМР<sup>1</sup>H, как и в БМИ-1, имеются сигналы протонов у двойной связи при 6.9 м. д.

В ИК-спектрах БМИ-1 и БМИ-2 наблюдаются типичные полосы в области 1720–1770 и 3040–3080  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям имидного цикла и двойной связи.

Поли-[4,4'-бис-N-фенокси(дифенилсульфон)]имид на основе 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (ПЭИ) получали двустадийным методом в растворе в МП в соответствии с методикой [11]. Раствор ПЭИ в МП имел концентрацию 20 мас. %.

Исходные композиции БМИ–ПЭИ готовили совместным растворением компонентов в МП в интервале содержания БМИ 15–80 мас. %. Образцы полимеров со структурой полу-ВПС получали отверждением при 250–300 $^{\circ}\text{C}$  в течение 1–7 ч после испарения растворителя. Содержание геля, образующегося соответственно в ПЭИ, БМИ и композициях, отверженных в одинаковых условиях (300 $^{\circ}\text{C}$  – 4 ч), определяли, экстрагируя растворимую часть хлороформом или МП.

Вязкость расплава неотверженных композиций измеряли на реовискозиметре ПИРСП с рабочим узлом конус–плоскость (угол конуса 1°, диаметр пластин 40 мм).

Термогравиметрический анализ ПЭИ и отверженных образцов со структурой полу-ВПС проводили на дериватографе в самогенерируемой атмосфере (т.е. в атмосфере летучих продуктов, выделяющихся из образца во время его нагревания) при скорости подъема температуры 10 град/мин.

Препреги готовили нанесением растворов композиций на углеродную ткань ЭЛУР и после сушки от растворителя пакетировали в стопку из

24–30 слоев. Методом прямого прессования при температуре 250°C и давлении 0.4–0.5 МПа получали однонаправленный композит толщиной 3 мм, который подвергали дополнительному отверждению при 300°C.

**Вязкоупругие характеристики углепластиков** – модуль упругости на сдвиг  $G'$  и модуль потерю  $G''$  определяли методом свободно затухающих крутильных колебаний в диапазоне частот 0.5–1 Гц (крутильный маятник МК-003, разработка ИВС РАН).

ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре "Specord M-80", использовали пленки БМИ и ПЭИ на КВр. Спектры ЯМР<sup>13</sup>C (в твердой фазе) получали на приборе СХР-100 "Bruker" на частоте 25.2 МГц, а спектры ЯМР<sup>1</sup>H и ЯМР<sup>13</sup>C (в растворе в CDCl<sub>3</sub>) – на приборе АС-200 "Bruker" на частоте 50 МГц.

Параметр  $G_{1c}$ , характеризующий вязкость межслоевого разрушения однонаправленного композиционного материала, измеряли по методу двойной консольной балки на разрывной машине 1958 У-10-1 при скорости нагружения 10 мм/мин.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на электронном микроскопе "Minisem" (AKASHI) при разрешении 400–500 Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>C, термическая полимеризация чистого БМИ начинается уже при 200°C. Однако полностью нерастворимый сшитый продукт образуется только при температуре 300°C, которая и была выбрана в качестве оптимальной температуры отверждения. Согласно работе [1] об образовании ВПС можно судить по количеству образующейся в полимерах гель-фракции (табл. 1). В оптимальных условиях термообработки ПЭИ практически не образуют геля (табл. 1, образец 2), тогда как БМИ образует полностью нерастворимый сшитый продукт (образцы 7 и 13). С повышением содержания БМИ в исходной композиции количество гель-фракции увеличивается (образцы 3–5 и 9–11). Достаточно внести 40–50 мас. % БМИ (образцы 4 и 10), чтобы получить после отверждения полностью сшитую композицию. Таким образом, бисмалеимид, сшитый в присутствии линейного термопластичного ПЭИ, удерживает его в своей сетке, что свидетельствует об образовании полу-ВПС.

Характер изменения вязкости расплава при 250°C композиции ПЭИ : БМИ-1 со временем при вариации ее состава представлен на рис. 1. Вязкость "чистого" ПЭИ мало меняется, вероят-

Таблица 1. Образование гель-фракции при отверждении композиций на основе БМИ и ПЭИ (температура отверждения 300°C, время отверждения 4 ч)

Образец, №	Соотношение БМИ : ПЭИ, мас. %	Содержание геля, мас. %
БМИ-1 + ПЭИ		
1*	0 : 100	2
2	0 : 100	2
3	15 : 85	58
4	42 : 58	98
5	80 : 20	99
6**	100 : 0	66
7	100 : 0	100
8*	100 : 0	0
БМИ-2 + ПЭИ		
9	15 : 85	53
10	42 : 58	83
11	80 : 20	95
12**	100 : 0	84
13	100 : 0	100

\* Исходные ПЭИ и БМИ-1 без нагревания.

\*\* Температура отверждения 250°C.

но, вследствие слабого структурообразования расплава [12]. Иначе обстоит дело при введении в термопластичную матрицу ПЭИ олигобисмалеимида БМИ-1. Начальная вязкость (условно через 1 мин) понижается вследствие пластифицирующего действия БМИ. Вязкость системы резко возрастает во времени, и тем в большей степени, чем выше содержание БМИ в композиции. Это связано, по-видимому, с образованием пространственной сетки и развитием полу-ВПС типа "змея в клетке".

Скорость нарастания вязкости можно охарактеризовать количественно параметром  $k$  в соотношении  $\lg \eta = \lg \eta_0 + kt$ . Величина  $k$  (рис. 2) изменяется линейно с повышением содержания БМИ в соотношении  $k$  (мин<sup>-1</sup>) = 0.2 + 0.23 $m$ , где  $m$  – массовое содержание БМИ в исходной композиции. Величина  $\eta_0$  является убывающей функцией  $m$ . Качественно аналогичное поведение наблюдается у композиций ПЭИ + БМИ-2, однако скорость образования пространственной сетки

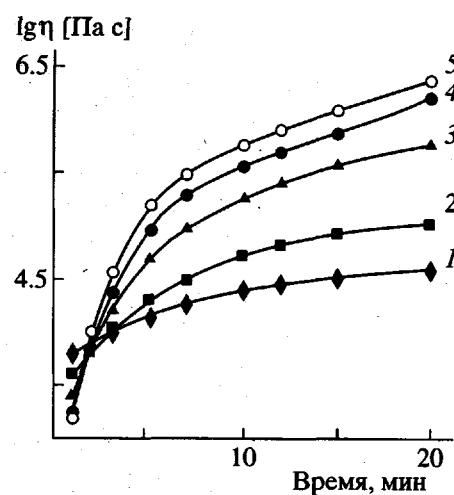


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава композиций ПЭИ + БМИ-1 во времени при 250°C. Количество вводимого БМИ-1: 0 (1), 15 (2), 26 (3), 36 (4) и 42% (5).

оказывается более медленной  $k = 0.2 + 0.14t$ , а пластифицирующее действие в начальный момент у БМИ-2 оказывается меньшим, чем у БМИ-1, вероятно, из-за более высокой молекулярной массы БМИ-2. Рассматриваемые неотверженные композиции БМИ + ПЭИ по данным реологических исследований образуют расплавы с  $\eta$  от  $3 \times 10^2$  до  $3 \times 10^3$  Па с при 250°C и могут быть успешно использованы в качестве связующих для приготовления углепластиков. Низкая начальная вязкость расплава неотверженных композиций способствует улучшению пропитываемости углеродных волокон при формировании композита, повышению их объемного содер-

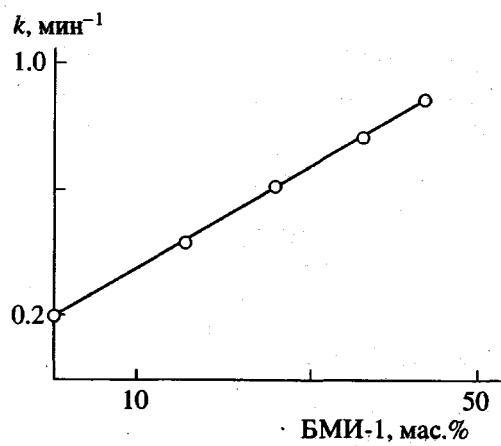


Рис. 2. Зависимость констант начальной скорости сшивания композиций ПЭИ + БМИ-1 от ее состава.

жания в композите и соответственно улучшению его прочностных свойств. Объемное содержание волокон изменяется от 50% в углепластиках на основе ПЭИ связующих до 60% в композитах на основе связующих БМИ + ПЭИ.

Изучение прочностных свойств композитов (табл. 2) на основе связующего БМИ + ПЭИ показывает, что с увеличением содержания БМИ прочность на изгиб при 20°C возрастает по сравнению с композитом на основе чистого ПЭИ. При 250°C для композита на основе ПЭИ происходит полная потеря прочности. Композит на основе БМИ-1 + ПЭИ при соотношении 80 : 20 обладает при 250°C более высокими прочностными свойствами, чем на

Таблица 2. Механические свойства углепластиков на основе связующих БМИ + ПЭИ

T, °C	Прочность на изгиб $\sigma_{изг}$ (МПа) углепластиков на основе композиций, содержащих БМИ						
	БМИ-1, мас. %					БМИ-2, мас. %	
	100	80	42	15	0	100	80
20	1180	1120	1160	970	880	1320	1190
100	—	—	—	840	670	1280	1210
150	1450	1220	870	930	760	1340	990
200	1410	1090	890	710	500	1140	920
250	1350	1000	580	90	100	260	180
300	760	500	170	—	—	110	70
350	550	380	—	—	—	—	—

основе ПЭИ при 20°C, а при 300°C сохраняет еще удовлетворительные свойства (500 МПа). Прочность на изгиб композита на основе БМИ-2 + ПЭИ при 20°C сравнима с таковой для БМИ-1 + ПЭИ, однако температурный диапазон прочности первого понижается.

На диаграммах зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от температуры (рис. 3а) не наблюдается заметного сдвига пика модуля потерь  $G''$  при введении БМИ-2 в матрицу ПЭИ. При добавлении же БМИ-1 в матрицу ПЭИ существенно увеличивается теплостойкость композита (рис. 3б). При этом в композите на основе связующего БМИ-1 + ПЭИ модуль механических потерь  $G''$  (для композиции, содержащей 80% БМИ-1) имеет бимодальный характер, тогда как для системы БМИ-2 + ПЭИ этот пик унимодален.

Известно [13, 14], что введение сшивающего агента в термопластичную матрицу приводит к повышению жесткости и хрупкости полимерной системы, что в свою очередь вызывает понижение величины параметра  $G_{lc}$ , характеризующего вязкость межслоевого разрушения композиционного материала. Проведенная сравнительная оценка хрупкости композита на основе связующего БМИ-1 + ПЭИ со структурой полу-ВПС показала, что величина  $G_{lc}$  для ПЭИ составляет около 1000 Дж/м<sup>2</sup>, для БМИ-1 – 60 Дж/м<sup>2</sup>. Для композита на основе связующего, содержащего в своем составе от 30 до 70% БМИ-1, величина  $G_{lc}$  изменяется от 400 до 200 Дж/м<sup>2</sup>. Таким образом, несмотря на более высокие показатели по прочностным и теплостойким характеристикам, композиты на основе "чистого" БМИ-1 значительно уступают по показателям трещиностойкости композитам на основе связующего БМИ-1 + ПЭИ со структурой полу-ВПС. Оптимальным для исходной композиции является соотношение 70% БМИ-1 и 30% ПЭИ. Углепластик на основе этой композиции сохраняет теплостойкость на уровне 300°C при значении параметра  $G_{lc} = 200$  Дж/м<sup>2</sup>. Такого эффекта невозможно одновременно добиться, используя только "чистый" ПЭИ или "чистый" БМИ-1.

Композит на основе "чистого" БМИ-2, который моделирует элементарное звено ПЭИ, демонстрирует повышение параметра  $G_{lc}$  в 6 раз по сравнению с БМИ-1. В композитах на основе связующих БМИ-2 + ПЭИ со структурой полу-ВПС в исследованном интервале состава исходных композиций величина  $G_{lc}$  колеблется от 400 до 800 Дж/м<sup>2</sup>, что существенно выше, чем для системы БМИ-1 + ПЭИ. Обращает на себя внимание то, что зависимость  $G_{lc}$  от состава исходных композиций БМИ-2 + ПЭИ носит линейный характер (рис. 4),

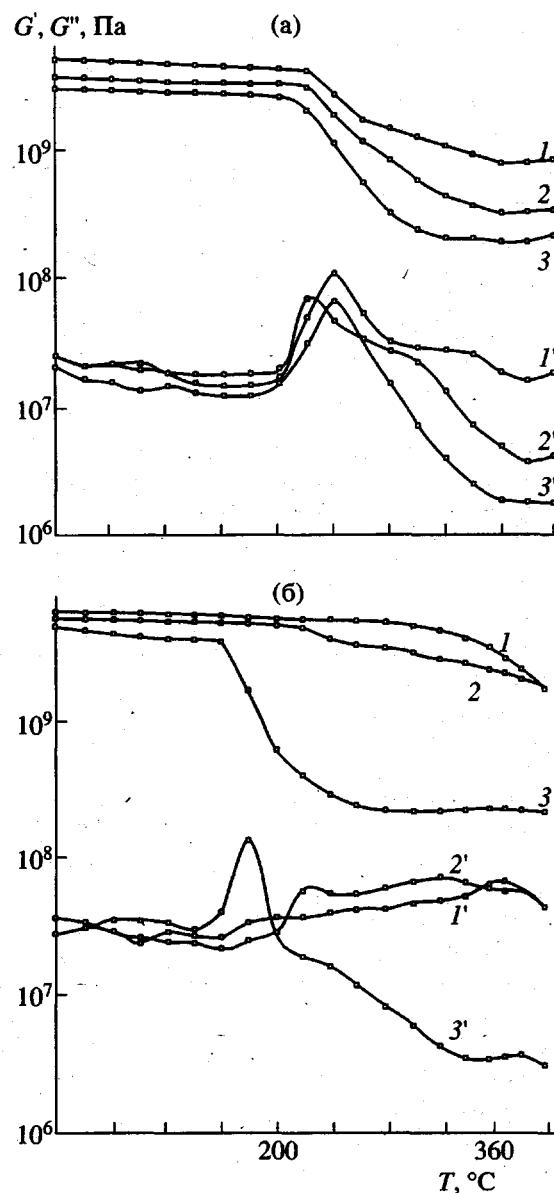


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости  $G'$  (1–3) и модуля потерь  $G''$  (1'–3') для углепластиков на основе композиций БМИ-2 + ПЭИ (а) и БМИ-1 + ПЭИ (б). Состав композиций: а – 100 : 0 (1, 1'), 80 : 20 (2, 2'), 42 : 58 (3, 3'); б – 100 : 0 (1, 1'), 80 : 20 (2, 2'), 0 : 100 (3, 3').

тогда как для системы БМИ-1 + ПЭИ эта зависимость не соответствует правилу аддитивности.

По данным ТГА (табл. 3) видно, что по мере повышения содержания ПЭИ термостойкость отверженной композиции увеличивается.

Характер зависимости  $G_{lc}$  от состава композиций, модуля упругости и модуля потерь углепластиков от температуры, а также различия в термодеструкции композиций, можно связать с морфологическими различиями исследуемых систем.

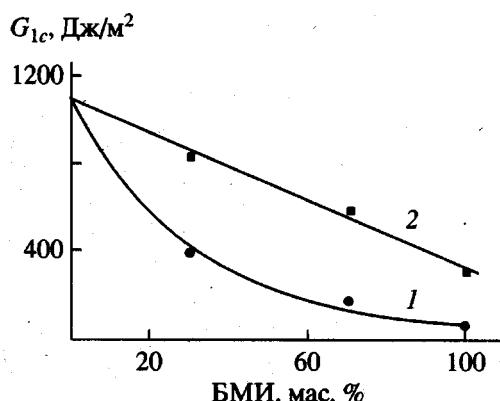


Рис. 4. Зависимость  $G_{1c}$  углепластиков от массового соотношения исходных компонентов для композиций на основе БМИ-1 + ПЭИ (1) и БМИ-2 + ПЭИ (2).

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии отмытых гелей, полученных соответственно на основе БМИ-1 + ПЭИ (А) и БМИ-2 + ПЭИ (Б) с разным соотношением компонентов в исходных композициях.

В композиции БМИ-1 + ПЭИ (рис. 5А) отчетливо проявляется гетерогенная структура полу-ВПС и образование доменов. Так, для массового соотношения БМИ-1 + ПЭИ = 15 : 85 наблюдаются домены нерегулярных размеров от 5 до 50 мкм (рис. 5А, фото а), которые неравномерно распределены по объему образца. При большем увеличении (рис. 5А, фото б) на поверхности скола видны бороздки различной глубины и протяженности, свидетельствующие о вязком характере разрушения образца ( $G_{1c}$  порядка 500–600 Дж/м<sup>2</sup>, рис. 4) и плавном переходе от одной фазы к другой. При увеличении содержания БМИ-1 в композиции до 30–42% (рис. 5А, фото в, г) четко выраженной двухфазности не наблюдается. Поверхность скола имеет периодический зигзагообразный рельеф и четкие границы, что свидетельствует об увеличении хрупкости системы. Этот результат

находится в согласии с экспериментальной зависимостью  $G_{1c}$  от состава композиции. При 80%-ном содержании БМИ-1 в системе происходит инверсия фаз – непрерывной становится фаза БМИ-1, а дисперсной – ПЭИ (рис. 5А, фото д, е). Однако в данном случае характер микрогетерогенности отличен от композиции состава 15 : 85 (рис. 5А, фото а, б). На поверхности скола видна ярко выраженная дисперсная фаза значительно меньших размеров (от 0.5 до 1.5 мкм) сферической или эллиптической формы с четкими границами раздела. По-видимому, при таком соотношении компонентов ухудшается их совместимость. Характер скола (рис. 5А, фото д) может свидетельствовать и о большей пористости образца этого состава, т.е. система становится более рыхлой с микропустотами. Нелинейный характер зависимости  $G_{1c}$  от состава композиции может быть объяснен возникающей двухфазной структурой полимера.

Более низкий уровень термостойкости отверженной композиции БМИ-1 + ПЭИ = 70 : 30 (табл. 3), по-видимому, связан с прохождением различных деструктивных процессов на границе раздела фаз в образующейся двухфазной системе. Увеличение термостойкости композиции БМИ-1 + ПЭИ = 30 : 70 (табл. 3), вероятно, обусловлено повышением гомогенности системы.

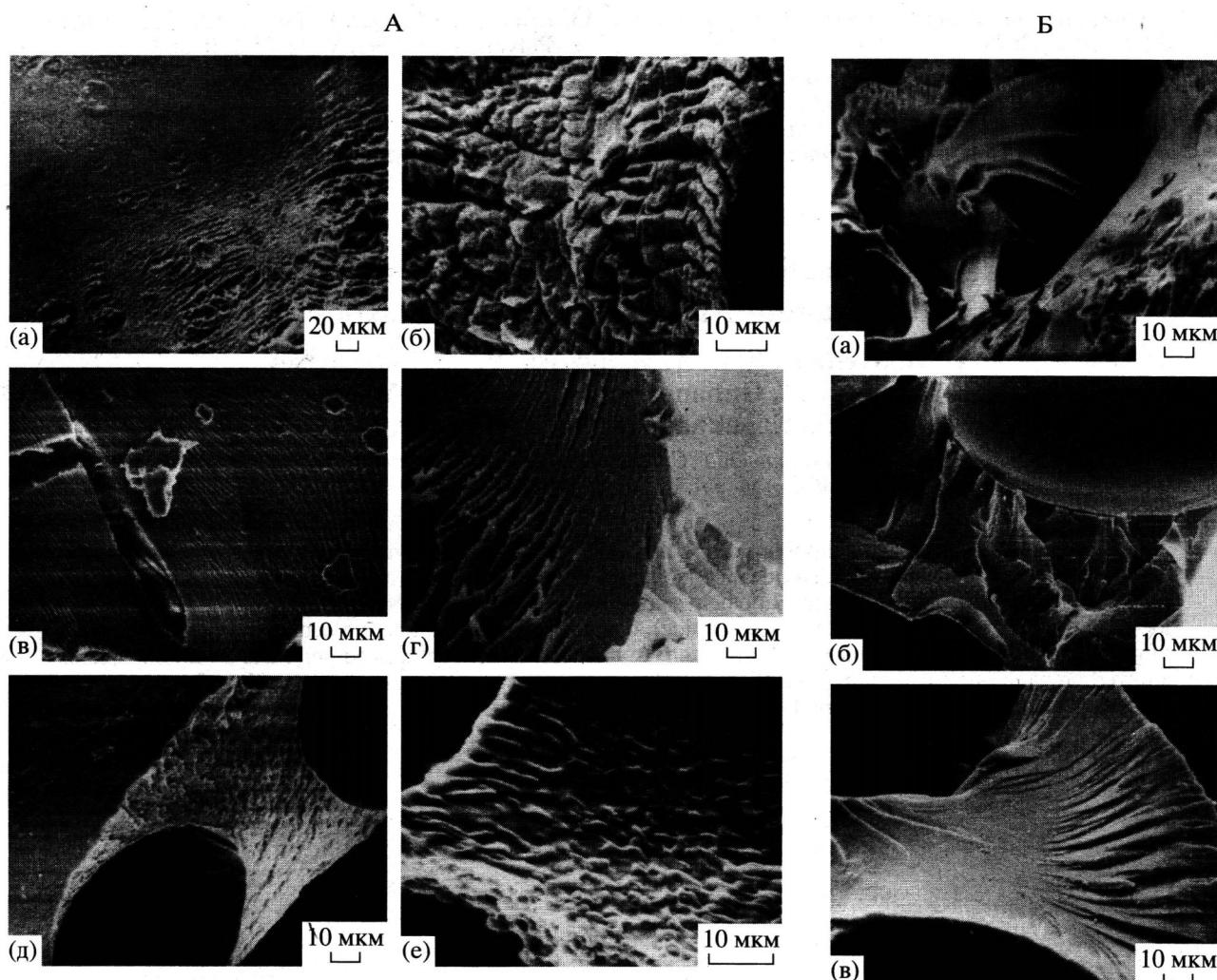
Анализ микрофотографий отверженных композиций БМИ-2 + ПЭИ (рис. 5Б, фото а–е) показал, что в этом случае не наблюдается четкого разделения на фазы во всем диапазоне исследованных составов. Поверхности сколов по виду напоминают поверхности хрупких сколов аморфных стеклообразных полимеров с характерными “ступеньками скола” (рис. 5Б, фото а) [15] и “ручейковым рельефом” (рис. 5Б, фото в). Вероятно, в этом случае система является более гомогенной по сравнению с БМИ-1. Отметим, что олигоимид БМИ-2 по химическому строению практически идентичен элементарному звену ПЭИ. По-видимому, высокая гомогенность системы обуславливает отсутствие изменений в термостойкости композиций БМИ-2 + ПЭИ различного состава по сравнению с композициями БМИ-1 + ПЭИ (табл. 3).

Таблица 3. Данные ТГА для полу-ВПС композиций БМИ + ПЭИ

БМИ : ПЭИ	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C	Энергия активации, кДж/моль
100 : 0	440/430	450/480	195.0/38.3
70 : 30	420/460	450/505	46.3/74.2
30 : 70	475/460	515/505	76.5/78.7
0 : 100	535/–	545/–	291/–

Примечание. В числителе даны значения для БМИ-1, в знаменателе – для БМИ-2.

Особенность морфологии отверженной композиции БМИ-2 + ПЭИ, вероятно, определяет высокие значения  $G_{1c}$  (1000 Дж/м<sup>2</sup> при соотношении 15 : 85 и 800 Дж/м<sup>2</sup> при соотношении 42 : 58) и линейный характер ее зависимости от состава. Эти данные согласуются с результатами измерения температурной зависимости модуля потерь  $G'$ : в случае БМИ-2 (рис. 3) на кривой имеется один пик.



**Рис. 5.** Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов отмытых гелей, полученных на основе композиций БМИ-1 + ПЭИ (А) и БМИ-2 + ПЭИ (Б). Состав композиций: А – 15 : 85 (а, б), 42 : 58 (в, г) и 80 : 20 (д, е); Б – 15 : 85 (а), 42 : 58 (б) и 80 : 20 (в). А: ×400 (а), 2000 (б), 1000 (в–д) и 3000 (е); Б: ×1000.

Таким образом, нами осуществлен синтез новых полиимидов со структурой полу-ВПС, представляющих интерес как связующие для углепластиков. Сочетание термопласта (ПЭИ) и сетчатой структуры полибисмалеимидов приводит к заметному повышению трещиностойкости образующихся полиимидных связующих со структурой полу-ВПС, существенно не понижая их прочность, термо- и теплостойкость по сравнению с полибисмалеимидами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. С. 328.
2. Pater R.H. Encyclopedia of Composites / Ed. by Lee S.M. New York: VCH Publ., 1990. V. 2. P. 377.
3. Hanky H.O., Clair T.L.St. // SAMPE J. 1985. V. 21. P. 40.
4. Pater R.H. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 1. P. 20.
5. Pater R.H. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 1. P. 28.
6. Alam S., Kandpal L.D. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 33. № 3. P. 291.
7. Steiner P.A., Browse J.M., Blair M.T., McKillen J.M. // SAMPE J. 1987. V. 23. P. 8.
8. Rakut D., Fitzer E., Stenzenberger H.D. // Proc. 5 Int. Carbon Conf. "Carbon 92". Essen, 1992. P. 780.
9. Paskal T., Mercier R., Sillon B. // Polymer. 1989. V. 30. № 4. P. 739.
10. Могнонов Д.М., Батлаев К.Е., Изыннеев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 177.
11. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейсфельд В.О.,

- Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.*
12. Котон М.М., Болотникова Л.С., Светличный В.М., Давыдова И.Ф., Киселев Б.А., Кудрявцев В.В., Мнацаканов С.С., Панов Ю.Н., Перов Б.Ф., Френкель С.Я. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.
13. Leung C.L., Lau K.S.Y., Landis A.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 509.
14. Stenzenberger H.D., Romer W., Herzog M., Konig P. // 33 Int. SAMPE Symp. 1988. V. 33. P. 1229.
15. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.

## Polyimides with the Structure of Semi-Interpenetrating Network as Binding Agents for Carbon Plastics

V. M. Svetlichnyi, L. A. Myagkova, V. V. Kudryavtsev,  
 V. E. Yudin, G. N. Gubanova, A. V. Gribanov, Yu. N. Panov,  
**M. E. Vylegzhanova, T. E. Sukhanova, Yu. N. Sazanov, and G. N. Fedorova**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
 Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Easily melt-processed polyimides with the structure of a semi-interpenetrating network based on poly(ether imide) and two bis(maleimides) containing a fragment of 4,4'-bis(4"-aminophenoxy)diphenyl sulfone were synthesized. By varying the ratio between the initial components, [bis(maleimide) and poly(ether imide)], and the chemical structure of bis(maleimide), one may control the supermolecular and phase structures of polymers produced upon thermal solidification. Application of the synthesized polymers as binding agents allowed preparation of carbon plastics which combine an improved toughness of interlaminar fracture with a high level of strength properties and heat resistance.