

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ.
Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

ПОЛОТНЯНИЧКОВ

Константин Сергеевич

**ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРОВ
ПОЛИИМИДОВ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Светличный Валентин Михайлович

г. Гатчина

2026

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Методы синтеза полиимидов.....	14
1.2 Методы синтеза пенополиимидов	19
1.2.1 Получение пенополиимидов на основе полиамидокислот и их солей	19
1.2.2 Получение пенополиимидов с использованием пенообразующих композиций на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов	21
1.2.3 Изоцианатный метод получения пенополиимидов	29
1.2.4 Другие методы получения пенополиимидов	30
1.2.5 Особенности морфологии пенополиимидов.....	32
1.3 Пористые композиционные материалы на основе пенополиимидов	33
1.3.1 Пористые полиимидные композиционные материалы с наполнителями на основе полимеров	34
1.3.2 Пористые полиимидные композиционные материалы с неорганическими нано- и микронаполнителями	35
1.3.3 Пористые полиимидные композиционные материалы с волокнистыми наполнителями	37
1.3.4 Пористые полиимидные композиционные материалы, получаемые постобработкой «вспененной» матрицы	38
1.4 Заключительные выводы из обзора литературы и постановка задач диссертационной работы	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2.1 Исходные соединения и растворители.....	43
2.2 Методики синтеза.....	43

2.2.1	Метод синтеза пенополиимидов на основе солей полиамидокислот	43
2.2.1.1	Синтез полиамидокислот	43
2.2.1.2	Выделение полиамидокислот и получение водорастворимых солей полиамидокислот	44
2.2.1.3	Получение пористых образцов солей полиамидокислот и их термообработка	44
2.2.1.4	Получение пористых композиционных материалов на основе солей полиамидокислот	45
2.2.2	Метод синтеза ППИ из форполимеров на основе ароматических диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов	45
2.2.2.1	Синтез диэфиров тетракарбоновых кислот в различных алифатических спиртах	45
2.2.2.2	Синтез форполимерных пенообразующих композиций и их термообработка	46
2.2.2.3	Подбор режима термообработки форполимерных пенообразующих композиций	46
2.3	Методика получения волокнистых пенокомполитов на основе пенообразующих форполимерных композиций и полиимидного волокна	47
2.4	Методы исследования	47
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		51
3.1	Получение пенополиимидов на основе солей полиамидокислот	51
3.1.1	Влияние концентрации растворов солей полиамидокислот на свойства получаемых пенополиимидов	55
3.1.2	Влияние химического строения диангидридов и диаминов на свойства получаемых пенополиимидов	57
3.1.3	Композиционные пенополиимиды на основе соли полиамидокислоты и монтмориллонита	61

3.2	Получение пенополиимидов на основе форполимерных комплексов.....	65
3.2.1	Влияние химического строения алифатических спиртов и ароматических ангидридов на процесс образования диэфиров тетракарбоновых кислот	65
3.2.2	Подбор условий термообработки синтезированных форполимеров на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов	70
3.2.3	Исследование процесса образования пенополиимидов из синтезированных форполимеров	74
3.2.4	Морфологические особенности ППИ, получаемых на основе пенообразующих форполимеров	87
3.2.5	Влияние различных алифатических спиртов на свойства получаемых ППИ.....	91
3.2.6	Влияние химического строения ароматических диангидридов и диаминов на свойства ППИ.....	97
3.2.7	Влияние ГМДА на свойства ППИ	104
3.2.8	Пенополиимиды на основе диангидрида Р.....	114
3.3	Сравнение ППИ, полученных на основе различных форполимеров	118
3.4	Получение волокнистых пенокомпозитов на основе пенообразующих форполимеров полиимидов и полиимидного волокна	122
3.4.1	Термические и теплофизические свойства пенокомпозитов.....	123
3.4.2	Морфологические особенности волокнистых пенокомпозитов	128
3.4.3	Механические свойства волокнистых пенокомпозитов	133
3.4.4	Варьирование плотности и механических свойств пенокомпозитов	135
3.4.5	Получение и свойства волокнистых ПИ композитов с нанонаполнителями.....	140
3.4.6	Теплопроводность синтезированных ППИ и пенокомпозитов.....	144
	ВЫВОДЫ	146

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	148
БЛАГОДАРНОСТИ	161

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

M_n – среднечисловая молекулярная масса

M_w – средневесовая молекулярная масса

PDI – коэффициент полидисперсности

PEAS – поли(эфираммонийная соль) на основе диэфира тетракарбоновой кислоты и диамина

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь

ε – относительная линейная деформация

ρ – кажущаяся плотность

σ – напряжение при сжатии

σ_{c10} – напряжение при сжатии на 10 %

σ_{c25} – напряжение при сжатии на 25 %

σ_n – предел прочности при изгибе

τ_5 – температура 5 % потери массы

БАЭЭ – 1,2-бис(2-аминоэтокси) этан

БЗФ – диангидрид 3,3',4,4'- бензофенонтетракарбоновой кислоты

ГМДА – 1,6-гексаметилендиамин

ДАДФМ – 4,4'-диаминодифенилметан

ДАДФЭ – 4,4'-диаминодифениловый эфир

ДМА – динамический механический анализ

ДМАА – N, N-диметилацетамид

ДМФА – N, N-диметилформамид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ

ДФ – диангидрид 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты

ДФО – диангидрид 4,4'-оксидифталевой кислоты

E – модуль упругости

E' – модуль накопления

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ММТ – монтмориллонит

ОсУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПАК – полиамидокислота

ПИ – полиимид

ПМ – диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты

ППИ – пенополиимид

ППУ – пенополиуретан

п-СОД – 4,4'-бис(4-аминофенокси) дифенилсульфон

Р – диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси) бензола

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

T_g – температура стеклования

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ - тетрагидрофуран

ТЭА – триэтиламин

ЭЖХ – эксклюзионная жидкостная хроматография

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, с развитием таких отраслей промышленности, как авиа- и судостроение, микроэлектроника и машиностроение, увеличивается потребность в новых материалах, обладающих высокой прочностью, теплостойкостью и термостойкостью при низкой плотности и низкой теплопроводности. Для производства таких материалов применяют конструкционные термопласты, либо так называемые высококачественные полимеры, температурный предел эксплуатации которых выше 150 °С.

Одним из таких классов полимеров являются полиимиды, содержащие в основной цепи макромолекулы циклическую имидную группу. Полиимиды могут быть как алифатическими, так и ароматическими [1, 2], могут иметь линейную или сетчатую структуру. Материалы на основе полиимидов обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, химической стойкостью и сохраняют эксплуатационные свойства в широком интервале температур: от -196 °С до +350 °С. На основе полиимидов получают различные материалы: пленки, волокна, мембраны, покрытия и пеноматериалы. Последние представляют значительный интерес благодаря низкой плотности при сохранении характерных свойств полиимидов [3-5], и широко представлены на мировом рынке (Solimide®, Rohacell® и другие). Однако, существующие коммерчески доступные пенополиимидные материалы имеют ряд недостатков, среди которых хрупкость, невысокая (относительно других изделий из полиимидов) термостойкость и низкая прочность, что важно при изготовлении широкого ряда изделий: сэндвич-панелей для судостроения, элементов авиационной техники (лопасти вертолетов, элементы фюзеляжа), тепло- и звукоизолирующих панелей, элементов двигателей внутреннего сгорания, компонентов огнезащитных систем.

Развитие отечественной промышленности ведет к ужесточению требований к таким материалам, что требует разработки новых полиимидных пеноматериалов, в том числе, как основы для полиимидных пенокомпозитов, обладающих низкой

горючестью и теплопроводностью при высоких значениях тепло- и термостойкости. Отсутствие материалов, способных в полной мере сочетать низкую плотность и теплопроводность с высокими механическими свойствами, обуславливает необходимость дальнейшего улучшения механических и функциональных свойств пенополиимидов. Наиболее эффективным подходом к решению данной задачи является синтез новых химических структур форполимеров и модификация пенополиимидов различными типами наполнителей для получения полиимидных пенокомпозитов [6-15]. Таким образом, **актуальность** данной работы обусловлена необходимостью разработки полиимидных пеноматериалов и пенокомпозитов на их основе с улучшенными характеристиками для отечественного авиа- и судостроения.

Целью данной работы является синтез и исследование свойств новых полиимидных пеноматериалов и получение на их основе пенокомпозитов, содержащих полиимидное волокно в комбинации с углеродными или силикатными наночастицами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Синтезировать форполимеры полиимидов различных типов: соли полиамидокислот и пенообразующие комплексы на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов.
- Разработать условия получения пенополиимидов на основе синтезированных форполимеров.
- Исследовать термические свойства полученных пенополиимидов, а также их морфологию и механические характеристики.
- Изучить влияние химического строения мономеров на свойства получаемых пенополиимидов.
- Получить волокнистые композиционные полиимидные пеноматериалы на основе синтезированных форполимеров и нетканого полиимидного волокна.
- Изучить морфологию, термические и механические свойства полученных композиционных полиимидных пеноматериалов.

- Оценить влияние волокнистого наполнителя, а также углеродных и силикатных наночастиц на термические и механические свойства полученных композиционных полиимидных пеноматериалов.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовали современные физико-химические методы исследования полимеров: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ), реометрия, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), динамический механический анализ (ДМА) и деформационно-прочностные испытания.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Получены новые пенополиимиды на основе водорастворимых солей ПАК, а также на основе форполимерных комплексов, сочетающие высокую термостойкость и эластичность.
- Впервые проведены исследования по влиянию использования различных спиртов (метанол, этанол, изопропанол) в синтезе диэфиров и пенообразующих композиций на свойства получаемых пенополиимидов.
- Установлено влияние условий синтеза, а также химического строения используемых диангидридов и диаминов на морфологию и свойства новых получаемых пеноматериалов.
- Разработаны подходы к синтезу нового класса композиционных материалов – полиимидных волокнистых пенокомпозитов на основе пенообразующих форполимеров.

Практическая значимость состоит в следующем:

- Получены легкие ($\rho = 7 \text{ кг/м}^3 - 40 \text{ кг/м}^3$) пенополиимиды с высокой теплостойкостью ($T_g = 190 \text{ }^\circ\text{C} - 312 \text{ }^\circ\text{C}$) и термостойкостью ($\tau_5 = 445 \text{ }^\circ\text{C} - 560 \text{ }^\circ\text{C}$), обладающие низкой теплопроводностью ($0,05 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ - $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), что делает их перспективными теплоизолирующими материалами.

- На основе синтезированных пенообразующих форполимеров полиимидов получены термостойкие волокнистые композиционные пеноматериалы с высокой прочностью на изгиб ($\sigma_{\text{и}} = 2 \text{ МПа} - 20 \text{ МПа}$) при относительно низкой плотности ($130 \text{ кг/м}^3 - 346 \text{ кг/м}^3$) и низкой теплопроводности ($\approx 0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$), которые могут использоваться как теплозащитные конструкционные материалы.
- Варьирование условий синтеза и химического строения исходных соединений позволяет получать пеноматериалы с широким диапазоном пористости и механических свойств.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Предложенные методы синтеза позволяют получать пенополиимиды (ППИ) с низкой плотностью ($7 \text{ кг/м}^3 - 40 \text{ кг/м}^3$) и высокой термостойкостью (τ_5 до $560 \text{ }^\circ\text{C}$), а также варьировать характер пористости и механические свойства.
- Использование в синтезе ППИ алифатических диаминов (1,6-гексаметилендиамина, 1,2-бис(2-аминоэтокси) этана) или диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксид) бензола приводит к получению ППИ с повышенной эластичностью при достаточно высокой тепло- и термостойкости ($T_g = 190 \text{ }^\circ\text{C} - 235 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_5 = 445 \text{ }^\circ\text{C} - 505 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Процесс образования ППИ при термообработке форполимерных комплексов на основе диэфиров и диаминов характеризуется увеличением молекулярной массы полимера, что способствует повышению механических характеристик получаемых пеноматериалов.
- Синтезированные форполимеры на основе диаминов и диэфиров тетракарбоновых кислот могут быть использованы для получения пористых композиционных материалов как с непрерывными волокнами, так и с наночастицами, а также их комбинациями, что позволяет получать пористые материалы с увеличенной прочностью.
- Совокупность высоких значений теплостойкости (T_g) и термостойкости (τ_5) со способностью сохранять механические свойства в широком диапазоне

температур (от -50 °С до 250 °С) и с низкой (менее 0,07 Вт/(м·К)) теплопроводностью обуславливает пригодность разработанных материалов для применения в качестве теплоизоляции при эксплуатации в условиях как высоких, так и низких температур.

Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов на их основе подтверждается применением высокоточного современного измерительного оборудования, высокой воспроизводимостью результатов для большого количества образцов и согласованностью результатов при применении независимых методов исследования.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на международных и российских конференциях: Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Россия, Санкт-Петербург, 2022, 2023, 2025); XVIII, XIX, XX, XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Россия, Нальчик, 2022, 2023, 2024, 2025); международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Беларусь, Гомель, 2025); 22-я конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» КМУС-2025 (Россия, Санкт-Петербург, 2025); XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Россия, Нижний Новгород, 2025); I Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Россия, Казань, 2025); International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEExPolytech) (Russia, Saint Petersburg, 2024); Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Россия, Москва, 2024); XXX Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Россия, Москва, 2020).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 статей в рецензируемых научных журналах, 1 статья в сборнике конференции и 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоял в непосредственном участии на всех этапах работы – при постановке задачи, проведении синтеза форполимеров полиимидов, получении пенополиимидов, подготовке образцов для исследований их свойств, проведении испытаний, обработке полученных результатов, а также подготовке докладов к конференциям и публикаций по материалам работы.

Работа выполнена в лаборатории №1 Синтеза высокотермостойких полимеров филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений в соответствии с планом научно-исследовательских работ по темам: «Конструкционные и функциональные композиционные материалы на основе гетероциклических полимеров для перспективных технологий» 2020 - 2023 г; «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий» 2024 - 2028 г., при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда и Санкт-Петербургского научного фонда (грант № 23-13-20001).

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы (124 наименования). Работа изложена на 161 странице и включает 31 таблицу и 78 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы синтеза полиимидов

Синтез полиимидов впервые был осуществлен в 1908 году Боджертом и Реншоу [16] при нагревании 4-аминофталевого ангидрида или 4-аминодиметилфталата. В зависимости от химического строения Q и R (рисунок 1) полиимиды могут быть ароматическими или алифатическими.

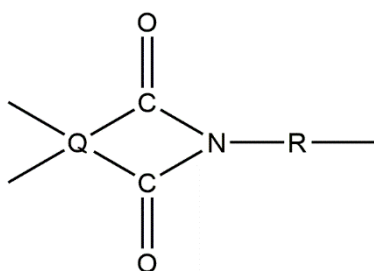


Рисунок 1 – Строение имидной группы, где Q и R – различные ароматические или алифатические группировки

Методы получения полиимидов основаны на ацилировании диаминов тетракарбоновыми кислотами или их производными. Из всех известных способов синтеза ароматических полиимидов наиболее распространенным и практически важным является метод двухстадийной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот, разработанный фирмой «DuPont» в 1959 году [1]. На первой стадии происходит взаимодействие диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами при невысоких температурах в апротонных растворителях (N, N-диметилацетамид, N, N-диметилформамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид) с образованием растворимых форполимеров – полиамидокислот по схеме, представленной на рисунке 2.

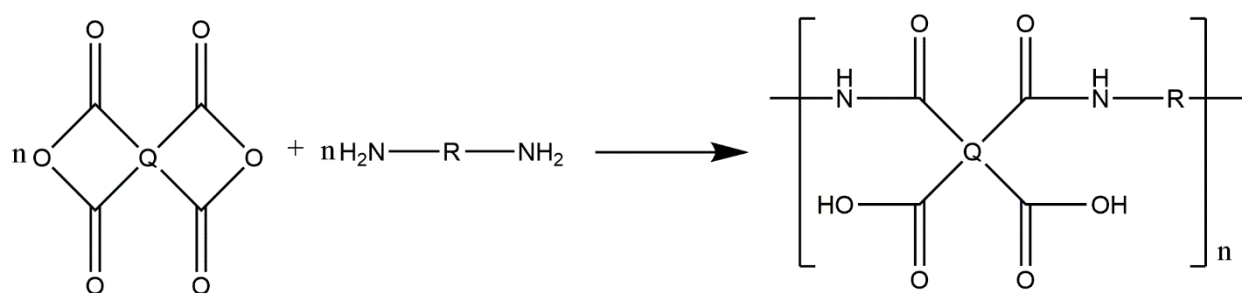


Рисунок 2 – Схема взаимодействия диангида тетракарбоновой кислоты с диамином, где Q и R – различные ароматические группировки

Эта стадия реакции представляет собой ацилирование диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе. Из получаемых на этом этапе полиамидокислот возможно формовать пленки, волокна, покрытия и другие изделия. Вторая стадия реакции – имидизация, т.е. дегидроциклизация полиамидокислоты, которая представлена на рисунке 3 и осуществляется термическим путем при температурах 200 °C - 300 °C [1, 5, 17] с образованием конечного продукта – полиимиды.

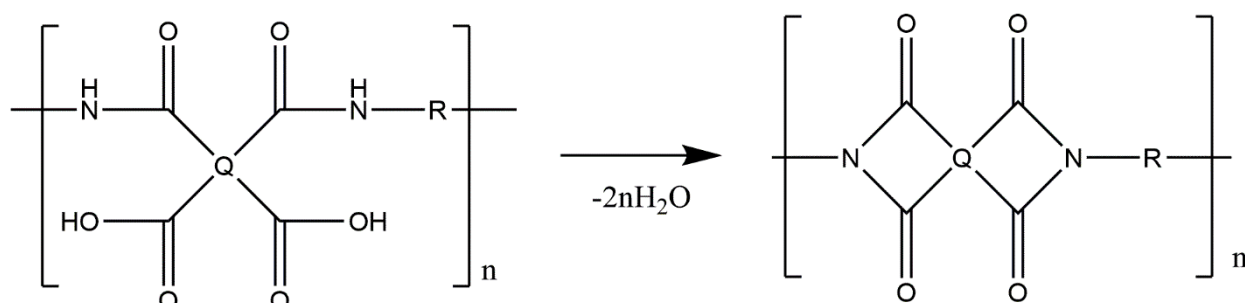


Рисунок 3 – Схема имидизации полиамидокислоты

Также был разработан метод химической дегидроциклизации, позволяющий проводить процесс в более мягких условиях (80 °C – 120 °C) с использованием дегидратирующих агентов, таких как различные ангидриды низших карбоновых кислот [1, 18-19].

Получение полиимидов также возможно одностадийным методом без выделения промежуточной полиамидокислоты. Описанный в работах [20-22] метод синтеза позволяет получать полиимиды различного строения (в т.ч.

растворимые в амидных растворителях) при прямом взаимодействии мономеров в м-крезоле, нитробензоле и ряде других растворителей. Хорошо известен метод одностадийного синтеза полиимидов в бензойной кислоте [23-27], позволяющий получать полимеры с более высокой молекулярной массой, чем в случае синтеза через ПАК. Однако, в таком случае затруднен контроль молекулярной массы конечного полимера по сравнению с двухстадийным методом.

Кроме прямого взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, известны другие способы синтеза полиимидов, а также предложены модификации процесса двухстадийного синтеза. Одним из способов получения ароматических полиимидов, имеющим практическое значение, является взаимодействие в полярных растворителях диангидридов тетракарбоновых кислот с различными диизоцианатами по уравнению, приведенному на рисунке 4.

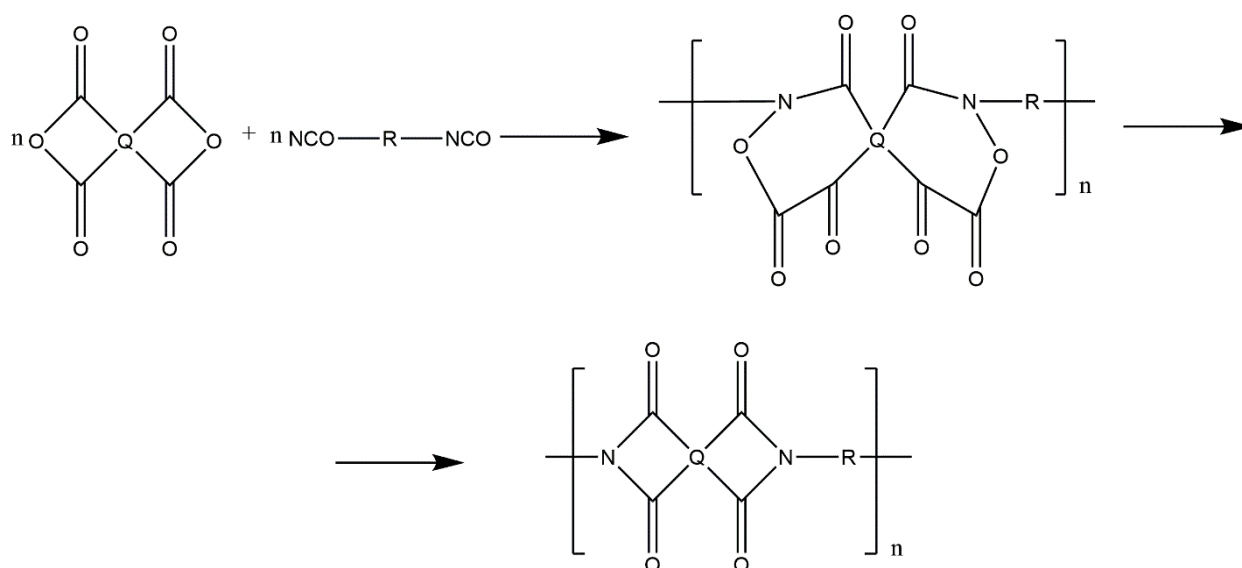


Рисунок 4 – Схема взаимодействия диангидрида тетракарбоновой кислоты с диизоцианатом

Полимеры, синтезированные по этой методике, по свойствам близки к ароматическим полиимидам, получаемым обычным двухстадийным способом [28-30].

Вследствие неустойчивости растворов полиамидокислот при их хранении при комнатной температуре, разработана модификация двухстадийного процесса

синтеза путем замены диангидридов тетракарбоновых кислот на дихлорангидриды эфиров тетракарбоновых кислот в реакции с диаминами (рисунок 5) [31].

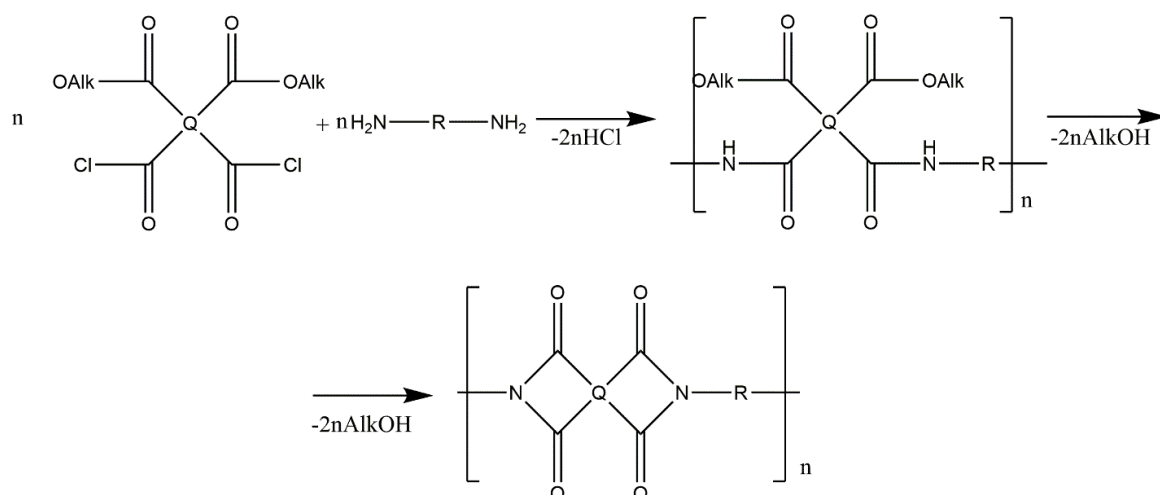


Рисунок 5 – Схема модифицированного двухстадийного процесса синтеза полиимидов

Альтернативой этому методу является получение водорастворимых солей полиамидокислот (рисунок 6) [32], которые могут долгое время храниться при комнатной температуре [33].

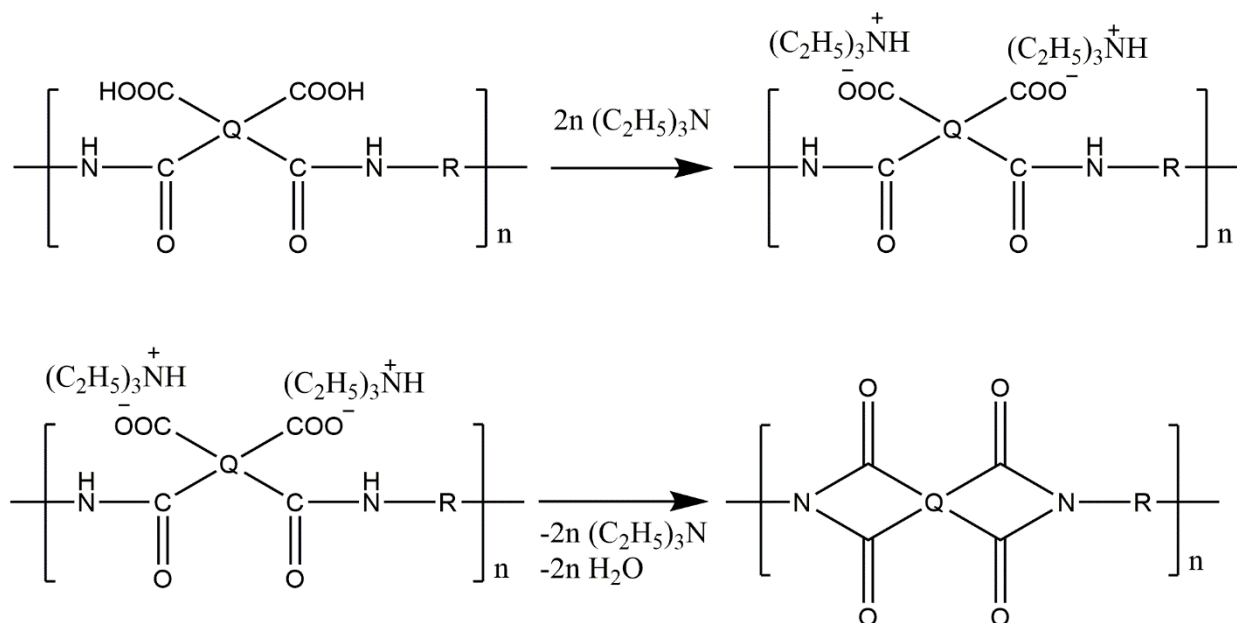


Рисунок 6 – Образование соли ПАК с применением триэтиламина и ее последующая имидизация

Ароматические полиимиды могут быть также получены на основе диимидов тетракарбоновых кислот. Так, реакцией диимида пиромеллитовой кислоты с ароматическими галогенидами в полярных растворителях в присутствии катализатора – третичного амина – были получены нерастворимые полипиромеллитимиды [1, 5]. Применение вместо ароматических галогенидов бисгалогенметилдисиланов приводит к получению растворимых кремнийсодержащих полиимидов [34]. Ароматические полиимиды можно получать из диимидов тетракарбоновых кислот методом аддитивной полимеризации с переносом водорода. К примеру, при использовании дивинилсульфона реакция ведется в полярных растворителях при 100 °С в присутствии катализатора трет-бутоксид натрия и N-фенил-β-нафтиламина с образованием линейных полиимидов [35-36] (рисунок 7).

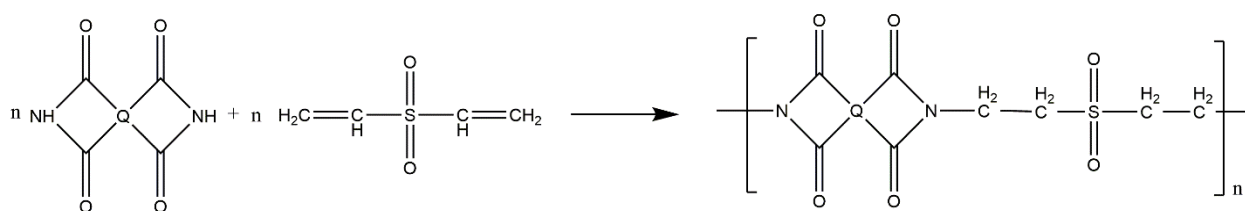


Рисунок 7 – Схема аддитивной полимеризации диимида тетракарбоновой кислоты и дивинилсульфона

Для получения полностью ароматических гетероциклических полиимидов также был разработан метод поликонденсации с последующей полимеризацией по реакционноспособным двойным или тройным связям (метатезисная полимеризация) при использовании низкомолекулярных полиамидокислот, содержащих концевые реакционноспособные группы, чаще всего норборненовые [37-40]. Также следует отметить возможность синтеза сверхразветвлённых полиимидов и полиимидных дендримеров [40].

Из полимеров, синтезируемых перечисленными выше методами, в основном, получают пленочные либо блочные изделия. Для получения пеноматериалов на основе полиимидов используют методы синтеза, описанные ниже.

1.2 Методы синтеза пенополиимидов

Полиимидные пены могут иметь преимущественно открытые или закрытые поры различных размеров [41, 42], что позволяет придавать им различные свойства. В частности, полиимидные пеноматериалы обладают превосходными тепловыми свойствами (термостабильность, холодостойкость и отличная огнестойкость) [43, 44], высокими механическими свойствами (прочность при сжатии, при растяжении, эластичность и т.д.) [45, 46], могут применяться в качестве электрической изоляции [47, 48], и т.д. Таким образом, полиимидные пеноматериалы можно отнести к передовым функциональным материалам, которые все чаще используются в качестве ключевых материалов для теплоизоляции, вибро- и шумопоглощения в аэрокосмической, авиационной, транспортной, военной и других высокотехнологичных областях [19]. Ряд известных методов синтеза пенополиимидов включает в себя как просто применение вспенивающих агентов, так и применение систем, в которых вспенивателем является продукт реакции дегидроциклизации, а также различные физические методы получения пористой структуры. Однако большинство методов включает в себя стадию вспенивания в процессе термической имидизации. Под вспениванием материала понимается формирование замкнуто-пористой ячеистой структуры материала с заполнением воздухом или каким-либо другим газообразным веществом [49].

1.2.1 Получение пенополиимидов на основе полиамидокислот и их солей

Одним из наиболее распространенных способов получения пенополиимидов является имидизация композиции, содержащей полиамидокислоту и газообразующий агент – низшие органические кислоты либо специальные добавки (вспенивающие агенты на основе азодикарбонамида и другие). При нагреве порошкообразной либо растворенной композиции вспенивающий агент разлагается с выделением газа, образуется перенасыщенный раствор газа, после чего в результате разделения фаз формируются пузыри - будущие ячейки

пенomатериала. Процесс вспенивания происходит одновременно с имидизацией полиамидокислоты и отверждением системы. Данный метод позволяет проводить формование получаемых изделий в процессе термообработки (после вспенивания, до полного отверждения) [50-51]. Однако, такой метод имеет ряд недостатков: полиамидокислоты нестабильны при хранении в атмосферных условиях, поэтому форполимерные композиции необходимо быстро перерабатывать. Также высокие температуры, необходимые для дегидроциклизации и образования имидной структуры в полимере, значительно ограничивают ряд подходящих вспенивающих агентов.

Рядом авторов [32, 52] предложен метод получения пенополиимидов на основе лиофилизированных водных растворов солей полиамидокислот. Лيوфилизация – это способ сушки, в котором раствор замораживается, а затем помещается в вакуумную камеру, где происходит сублимация растворителя. Современные лиофильные камеры объединяют в себе камеру для заморозки и вакуумную камеру, что позволяет ускорить процесс получения высушенного материала. Данный метод включает следующие стадии: синтез полиамидокислот (рисунок 2), высаживание полиамидокислот в воду с получением волокнистого осадка, промывка его от остатков растворителя, получение водного раствора соли полиамидокислоты при добавлении расчетного количества третичного амина (рисунок 6), лиофилизацию полученного раствора, в результате которой происходит образование пористой структуры, затем проводится термическая имидизация полученного пористого материала.

Метод получения пенополиимидов на основе проведения лиофилизации солей полиамидокислот имеет следующие преимущества: возможность получения однородных пенomатериалов заданной формы, относительная экологичность (т.к. требует использования органического растворителя только на первой стадии), возможность регулирования структуры и свойств получаемых пенополиимидов без введения ПАВ или других добавок, т.к. образование пористой структуры происходит при заморозке и возгонке, соответственно различные скорости заморозки (и, как следствие, разные условия роста кристаллов льда) и различное

остаточное давление позволяют получить структуры с различными свойствами. Также на свойства материала влияет концентрация раствора соли полиамидокислоты [54].

Получаемые таким образом пеноматериалы обладают хорошими механическими свойствами и термостойкостью, а также высокой устойчивостью к циклическим нагрузкам [49]. Получение пористой структуры из водного раствора также позволяет вводить в такие системы наночастицы для модификации свойств пенополиимида [32]. Значительным недостатком метода является невозможность получения панелей большой толщины (т.к. при лиофилизации слоя большой толщины раствора соли ПАК образуется неравномерная пористая структура по высоте образца), а также требуются значительные энергозатраты.

1.2.2 Получение пенополиимидов с использованием пенообразующих композиций на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов

Известен и другой процесс образования пенополиимидов, который основан на применении химической реакции, используемой при получении PMR-смол: смесь, содержащую эфир тетракарбоновой кислоты и диамина, нагревают до температуры, близкой к температуре плавления смеси, что приводит к началу реакции имидизации с выделением спирта и воды, которые одновременно являются пенообразователями [55]. Свойства вспененного материала во многом определяются свойствами образующихся при взаимодействии диэфиров и диаминов форполимеров. В этой связи важным является понимание химизма процесса образования форполимера, который остается предметом дискуссии.

Авторы публикаций [56-57] исследовали процесс получения полиимидных материалов на основе смол PMR-15 и выдвинули предположение об образовании полиамидокислот при смешении диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов, которые при термообработке переходят в полиимид, при этом также возможен их распад на исходные мономеры. Такая схема может объяснить наличие полос в ИК-спектрах ППИ, соответствующих следам ангидридов на различных этапах термообработки [57]. В работе [58] рассмотрен подробный механизм образования

полиамидокислоты в ходе нуклеофильной атаки аминогруппы по электрофильному карбонильному углеродному атому при термообработке (рисунок 8).

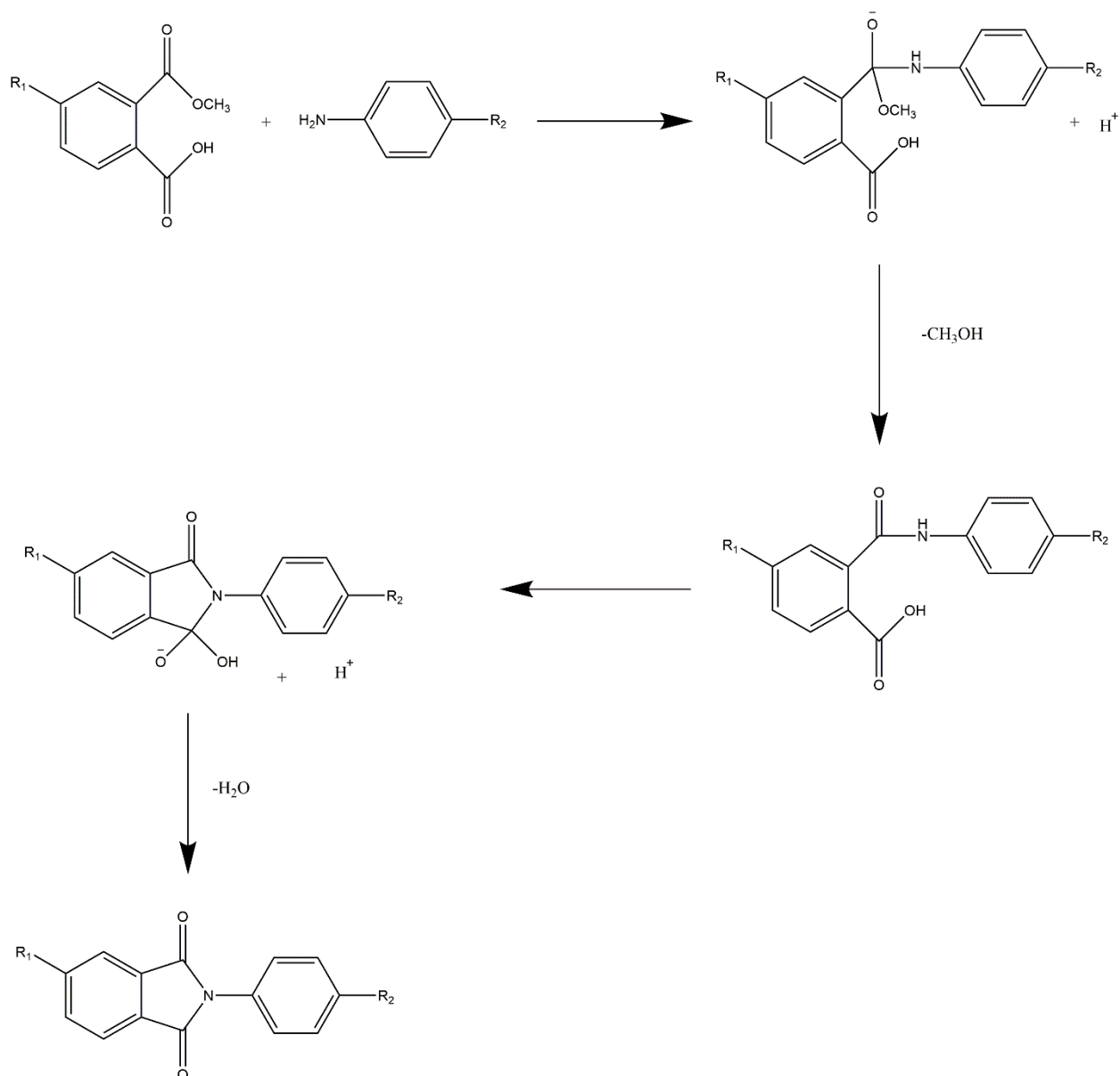


Рисунок 8 – Образование полиамидокислоты путем нуклеофильного замещения и дальнейшая ее имидизация

Авторы [58] приходят к выводу, что приведенный механизм не объясняет образования диангидридов в качестве побочных продуктов реакции, а также не объясняет наблюдаемую разницу в реакционной способности три- и тетраэфиров тетракарбоновых кислот по сравнению с диэфирами. На основе спектральных

данных, а также с помощью сравнения скорости реакций в различных модельных системах, в работе [58] предложен новый модифицированный механизм образования полиамидокислоты и ее имидизации (рисунок 9), предполагающий распад образующейся промежуточной солеподобной структуры на исходные ангидрид и амин, и их последующее взаимодействие.

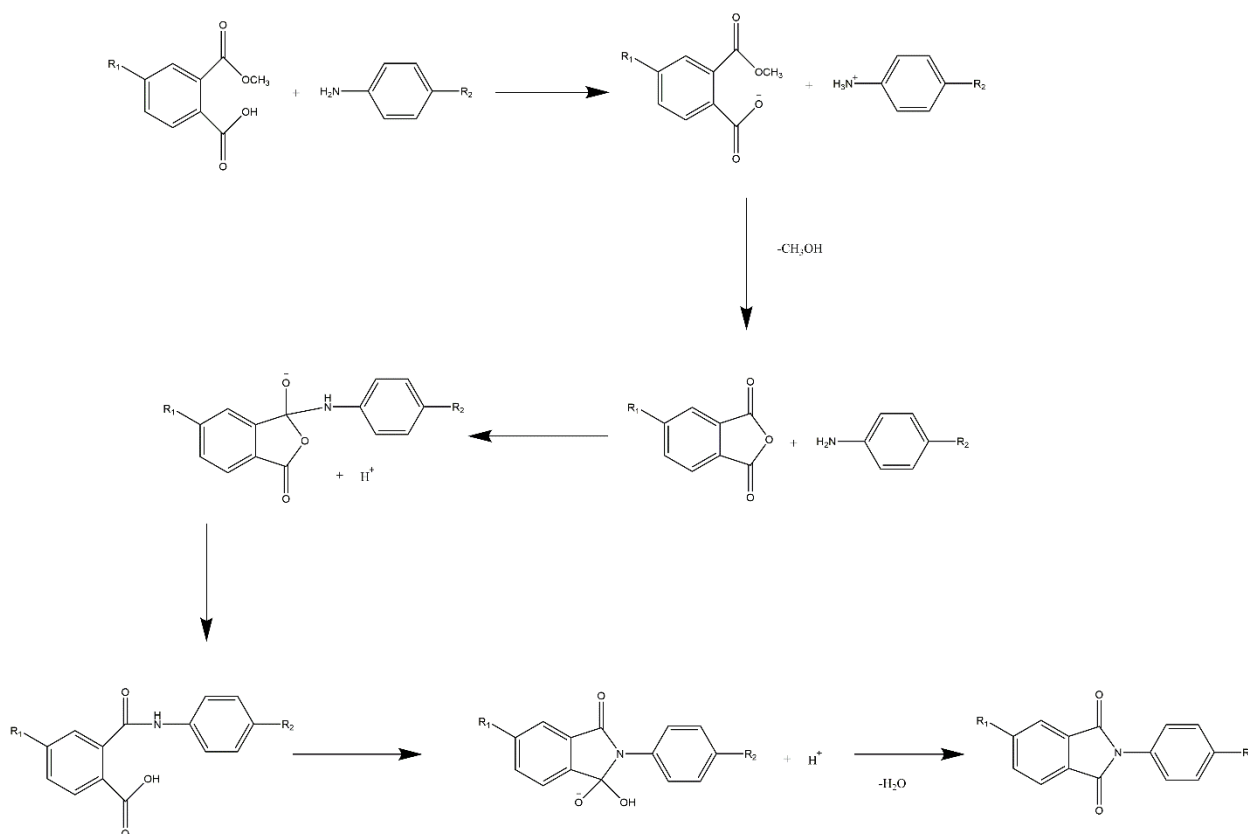


Рисунок 9 – Модифицированный механизм образования полиамидокислоты и имидного цикла

Параллельно работам [56-58], авторы которых предполагают образование солеподобной структуры при ацилировании диаминов кислыми эфирами тетракарбоновых кислот, развивалось иное представление о природе получаемого форполимера [59-60].

В отличие от выдвинутых ранее предположений о механизме ацилирования аминов диэфирами тетракарбоновых кислот (кислыми эфирами) [57-58, 61-62], предложенный механизм образования пенообразующих систем включает стадию предварительного образования Н-комплексов [60], предполагающих

сосуществование внутримолекулярной и межмолекулярной водородных связей. Структура Н-комплекса на основе диэфира тетракарбоновой кислоты и диамина представлена на рисунке 10.

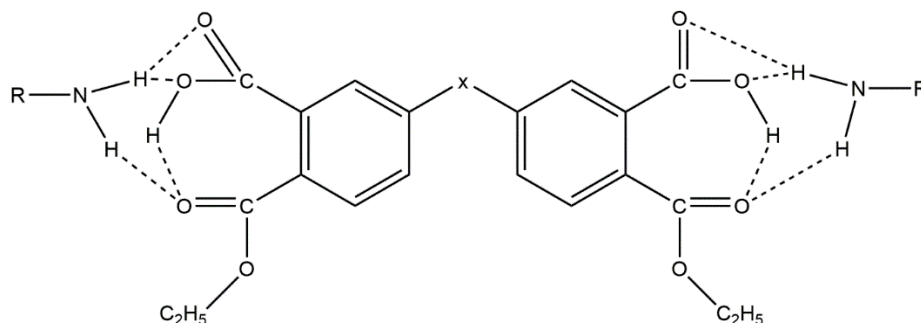


Рисунок 10 – Структура Н-комплекса

Наличие в ацилирующем агенте в орто-положении карбоксильной и сложноэфирной групп, склонных к образованию внутримолекулярной водородной связи, определяет возможность образования при взаимодействии с ароматическими или алифатическими диаминами молекулярного Н-комплекса. При смешении диэфиров тетракарбоновых кислот с диаминами в спиртовых растворах происходит образование Н-комплексов, которые можно рассматривать как псевдофорполимеры, обладающие определенной надмолекулярной организацией. Образовавшиеся в растворе водородные связи сохраняются после удаления растворителя, т.е. Н-комплексы существуют как единые молекулы и в твердом состоянии. Так, температура плавления Н-комплексов на основе *m*-фенилендиамина и диэтиловых эфиров различных тетракарбоновых кислот: дифенилоксидтетракарбоновой, бензофенонтetraкарбоновой, пиромеллитовой - составляет 90 – 96 °С, 108 – 115 °С и 89 -95 °С соответственно [59].

Процесс термической имидизации Н-комплексов или, что тоже самое, процесс поликонденсации диэфиров тетракарбоновых кислот с диаминами представлен на рисунке 11:

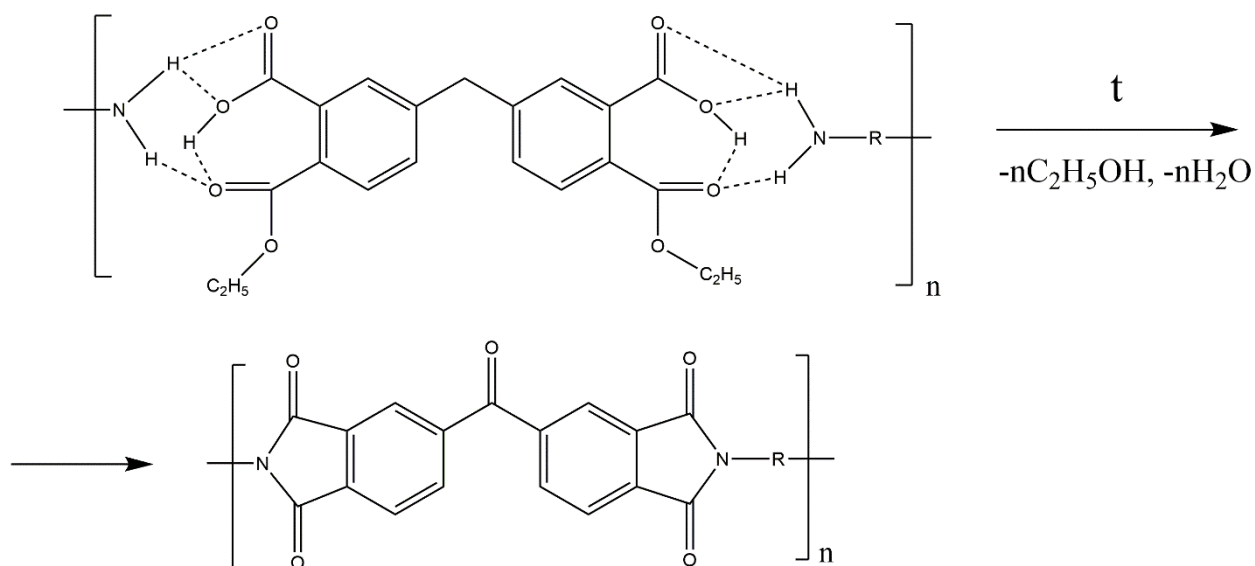


Рисунок 11 – Схема процесса поликонденсации кислых эфиров с диаминами

Иными словами, термическая обработка Н-комплекса приводит к образованию полиимида с выделением спирта и воды. Реакция начинается при температурах выше 100 °С - 120 °С, наиболее интенсивно процесс происходит при 150 °С - 200 °С и заканчивается при температурах ниже 250 °С [59]. Образование псевдополимерных Н-комплексов при смешении в растворе исходных реагентов препятствует разложению исходного кислого эфира, которое может происходить уже при слабом нагревании (100 °С - 125 °С), и направляет процесс по более энергетически выгодному пути образования связи С-N между атомом карбонильного углерода сложноэфирной группы диэфира и атомом азота амина.

Согласно предложенному механизму при исследовании процесса образования полиимида из комплексов диэфира бензофенонтетракарбоновой кислоты с диаминами, было установлено, что скорость реакции лимитирует первая стадия – внутримолекулярный перенос протона от карбоксильной группы к атому карбонильного кислорода сложноэфирной группы Н-комплекса, за которой следует нуклеофильная атака атома азота по уже положительно заряженному атому карбонильного углерода сложноэфирной группы (рисунок 12).

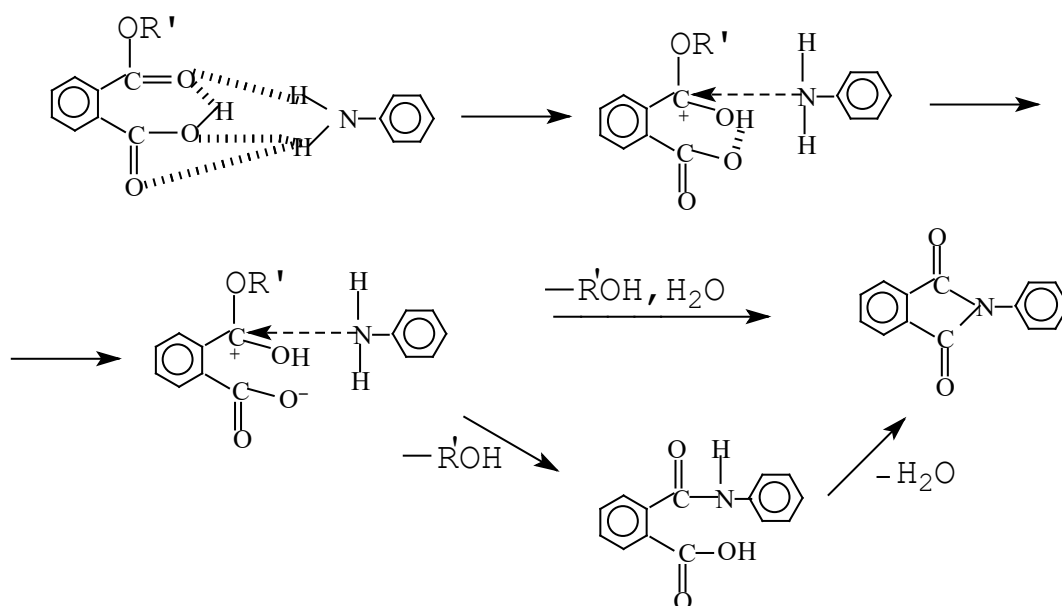


Рисунок 12 – Схема образования имидного цикла из Н-комплекса

Своеобразие рассмотренного процесса определяет постоянно меняющееся физическое состояние системы, в которой эта поликонденсационная реакция проходит от расплава Н-комплексов до стеклообразного состояния системы. В условиях термообработки выделение спирта и воды происходит практически одновременно с образованием имида. В случае прерывания нагревания (процесса имидизации) возможно образование амидокислотных звеньев. При этом, характерные для случая полиамидокислот побочные реакции разрыва цепи заметно конкурируют с основной реакцией роста цепи, что приводит к нарушению процесса вспенивания образца при завершении процесса имидизации, и это следует учитывать при получении пеноматериала.

В настоящее время в ряде работ по синтезу пенополиимидов из форполимера на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов [63-65] при рассмотрении механизма образования пенополиимида придерживаются механизма образования солеподобной структуры (поли(эфираммонийная соль), PEAS) и предлагается 2 пути образования полиимида из PEAS: первый включает реакцию между аммониевой и эфирной группами при температурах ниже 100 °С, в основном, приводящую к образованию амидокислотного звена в качестве промежуточного продукта. Второй путь включает образование промежуточного ангидрида при

более высокой температуре при диссоциации PEAS на эфирно-кислотный и аминный фрагменты, дальнейший уход спирта из диэфира и образование ангидрида с последующей поликонденсацией с амином с формированием полиимида (рисунок 13). Такой подход также объясняет образование ангидрида в качестве промежуточного продукта.

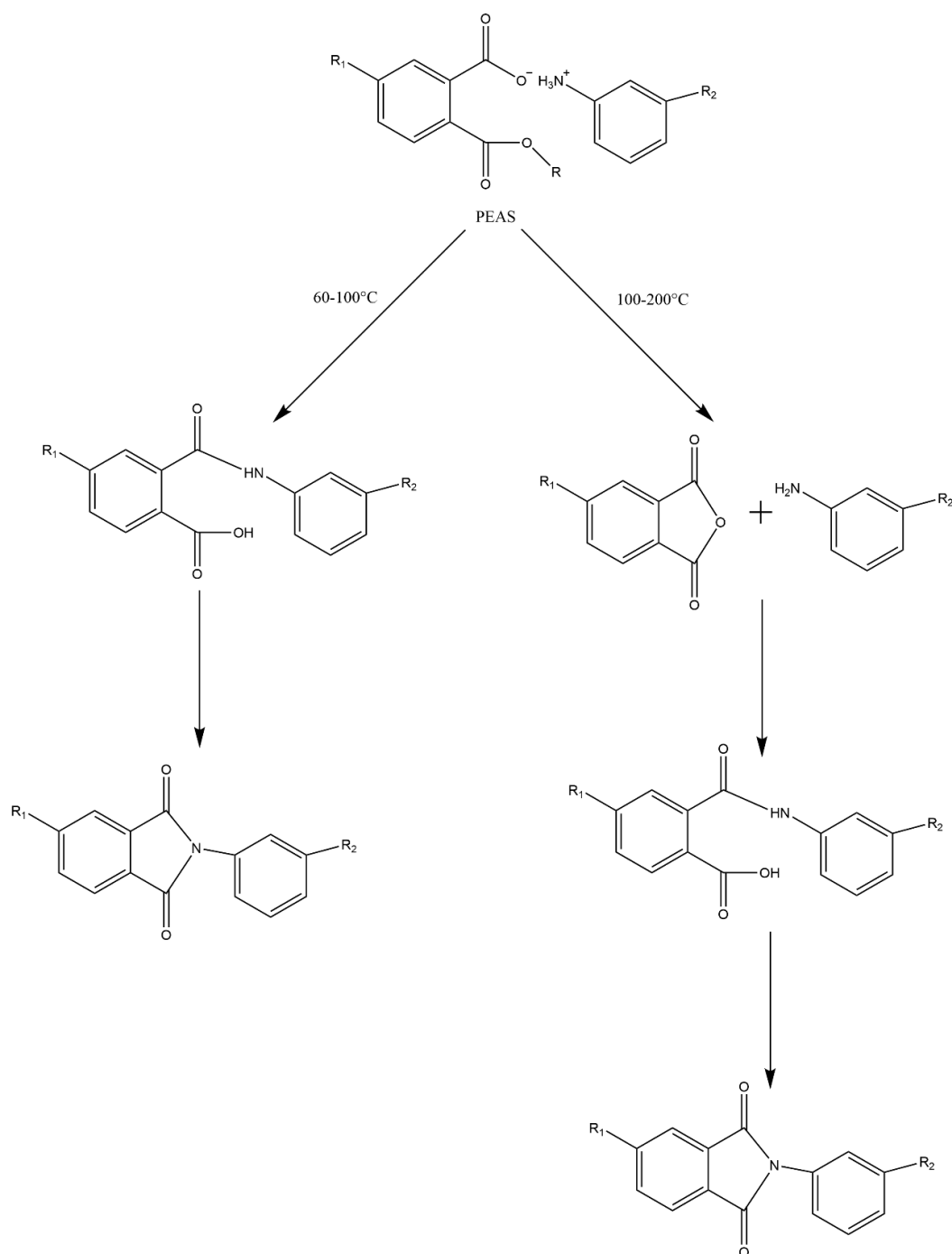


Рисунок 13 – Образование полиамидокислот и исходных мономеров при различной термообработке [63]

Метод получения пенополиимидов с использованием пенообразующих композиций на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов широко применяется для получения сверхлегких высокотермостойких (начало термодеструкции выше 550 °С) пеноматериалов (плотность 7 кг/м³ - 30 кг/м³) на основе различных мономеров [64], в том числе, при введении алифатических диаминов [65-66]. В работе [64] подробно рассмотрено влияние строения ароматического аминного фрагмента на свойства пеноматериала на основе диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства пенополиимидов на основе диэфира 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и различных диаминов

Используемый диамин	ρ, кг/м³	$\sigma_{с25}$, кПа	T_g, °С	τ_5, °С	Кислородный индекс, %
4,4'- диаминодифениловый эфир	15,60	41,47	271,3	487,1	41,8
4,4'- диаминодифенилметан	17,11	49,90	277,9	492,7	40,1
м-фенилендиамин	16,45	50,63	302,8	493,3	42,5
4,4'- диаминодифенилсульфон	19,96	38,67	327,1	523,3	42,6
п-фенилендиамин	16,26	51,17	340,4	526,9	42,8

В большинстве работ рассматривается модель, описывающая получаемый форполимер при взаимодействии диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов как PEAS [64-70]. Этот метод удобен тем, что форполимер (PEAS) в виде порошка способен долго храниться, в него легко ввести наполнители для модификации свойств конечного полиимида, а также он относительно прост в реализации и не требует специального оборудования. Также предложена [71] технология

непрерывного получения пенополиимидов вспениванием порошковых пенообразующих композиций на конвейерной ленте, проходящей через камеру с источником инфракрасного излучения. Такой метод позволяет увеличить производительность, но полученный материал требует последующей механической обработки, а также представляется проблемой достижение однородности свойств пенополиимида.

1.2.3 Изоцианатный метод получения пенополиимидов

В других процессах получения пенополиимидов часто применяют системы, в которых роль газообразователя выполняет низкомолекулярный продукт реакции имидизации, в частности, для получения пенополиимидов часто применяют реакцию конденсации диангидридов с полидиизоцианатами, при этом, выделяется диоксид углерода, служащий порообразователем (рисунок 14) [30, 72-73], а плотность материала можно регулировать, увеличивая количество изоцианатных групп и вводя в реакционную систему воду для увеличения газовыделения.

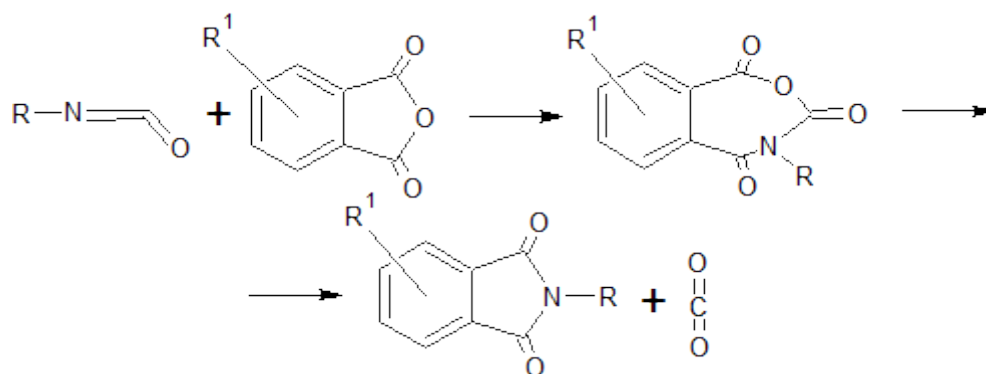


Рисунок 14 – Образование имидной структуры при использовании диангидрида и полиизоцианата в качестве исходных мономеров

Технология получения пеноматериала заключается в следующем: реагенты подвергают механическому смешению, в смесь вносят ПАВ (часто используют кремнийорганические соединения) и, при необходимости получения низкоплотного пеноматериала, вспенивающий агент, затем измельчают на шаровой мельнице и подвергают термообработке в закрытой либо открытой форме

[74-75]. Недостатком является то, что получаемые таким образом пеноматериалы обладают относительно низкой термостойкостью (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства пенополиимидов, получаемых различными методами

Метод получения	ρ , кг·м ³	σ_c , кПа	T_g , °C	τ_{10} , °C	Кислородный индекс, %
Получение пенополиимидов на основе лиофилизатов солей полиамидокислот	20-40	35-270 (25%)	241-280	550- 580	40-46
Получение пенополиимидов на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов	7-24	10-30 (10%)	250-327	535- 555	39-52
Изоцианатный метод	6-85	8-84 (25%)	В литературе не представлены	260- 421	25-43

1.2.4 Другие методы получения пенополиимидов

Следует также упомянуть менее распространенные методы получения пористых полиимидов. Один из них – это синтез монолитной форполимерной структуры, содержащей включения соединений, разлагающихся при высокой температуре. В работе [76] используют оксид графена, который разлагается при температуре около 250 °C - 300 °C, образуя на месте включений пустоты во время термической имидизации используемой композиции. Другим перспективным методом, хотя и достаточно сложным с точки зрения технологического оснащения, является метод 3D-печати (метод послойного наплавления) [77]. Несмотря на

сложность и длительность процесса изготовления пористых структур этим методом, он позволяет получать образцы практически любой формы, пригодные для использования в различных областях техники.

Другим методом, позволяющим получать пенополиимиды со стабильными свойствами, является вспенивание в закрытых формах при пониженном давлении. Показано [78], что давление при вспенивании позволяет варьировать плотность материала и параметры ячеистой структуры.

Одной из серьезных проблем методов, связанных с термическим вспениванием, является сложность обеспечения равномерного прогрева пенообразующей композиции – из-за невысокой теплопроводности в пенополиимиде может наблюдаться анизотропия свойств из-за температурного градиента. Решением такой проблемы может явиться использование СВЧ-печей [79], однако для эффективного использования этого метода требуется наличие в пенообразующей композиции остаточного растворителя либо наполнителя, способного эффективно нагреваться под воздействием СВЧ-излучения. Следует отметить, что наибольшее распространение получили методы из разделов 1.2.1-1.2.3 (таблица 3).

Таблица 3 – Особенности наиболее распространённых методов синтеза пенополиимидов

Метод получения пенополиимидов	Особенности метода
Получение пенополиимидов на основе солей полиамидокислот	Возможность длительного хранения раствора форполимера, относительная экологичность, регулирование плотности в широких пределах, высокая термостойкость получаемых материалов, значительная анизотропия пористой структуры при получении крупных образцов, большое количество стадий получения материала

Продолжение таблицы 3 - Особенности наиболее распространённых методов синтеза пенополиимидов

Метод получения пенополиимидов	Особенности метода
Получение пенополиимидов с использованием пенообразующих композиций на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов	Возможность длительного хранения порошка преполимера, низкая плотность получаемых пеноматериалов при высокой термостойкости, относительно простое получение, невозможность регулировать плотность без введения дополнительных вспенивающих агентов
Изоцианатный метод	Относительно простое получение, легко варьировать плотность материала, относительно низкая термостойкость получаемых пеноматериалов

1.2.5 Особенности морфологии пенополиимидов

Морфология пор (открытая или закрытая) определяет ряд свойств и конечную область применения ППИ. Открытопористые системы характеризуются сообщающейся системой ячеек, что приводит к высокой газопроницаемости. Получают такие системы часто через PEAS с последующим термическим вспениванием, где газообразные продукты реакции (вода и спирт) выступают в роли порообразователей, разрушающих стенки ячеек [80]. Также такие системы получают через ПАК с введением дополнительных порообразователей. Основные тенденции в актуальных исследованиях смещены в сторону создания анизотропных структур и повышения акустической эффективности. Благодаря открытой морфологии, такие материалы являются высокоэффективными звукопоглотителями, в которых затухание звуковой волны происходит за счет трения воздуха в пористой структуре [45, 81, 82]. Такие системы могут применяться для акустической изоляции авиационных двигателей и производства термозащитных изделий [83].

Закрытопористая структура подразумевает наличие изолированных ячеек, что делает материал низко проницаемым для жидкостей и газов, а также повышает его жесткость. Такие системы часто получают с применением норборненового ангидрида. При температурах 250 °С – 300 °С норборненовое кольцо подвергается обратной реакции Дильса-Альдера с выделением циклопентадиена, который также может служить вспенивающим агентом. Одновременно с этим происходит термическая сшивка цепей, что позволяет зафиксировать закрытую структуру пор [84, 85]. Сшитые ППИ демонстрируют высокую прочность при сжатии и стабильность при низких температурах. Закрытые поры минимизируют теплопередачу, что делает их хорошими криогенными теплоизоляторами [86]. В литературе подобные системы рассматриваются как элементы сэндвич-панелей [87].

1.3 Пористые композиционные материалы на основе пенополиимидов

В настоящее время разработка новых композиционных материалов на основе полимеров является одним из приоритетных направлений исследований в области материаловедения [88-91]. Совмещение различных типов полимерных матриц и неорганических либо органических наполнителей позволяет получать материалы с широким комплексом свойств: от конструкционных до электропроводящих и медицинских [92-93]. Ароматические полиимиды, как матрица для таких композиционных материалов, вызывают особый интерес, благодаря очень высокой для органических соединений тепло- и термостойкости, а также близости удельных механических свойств к некоторым металлам [94]. Пенополиимиды на основе ароматических мономеров демонстрируют превосходные свойства: низкую плотность, большую удельную площадь поверхности, благодаря открытоячеистой пористой структуре, низкую диэлектрическую проницаемость, а также низкую тепло- и звукопроводимость [95-96]. Получаемые полиимиды, как правило, обладают и рядом недостатков, среди которых невысокие механические свойства, а также часто возникающая анизотропность структуры в результате термической усадки [97]. Эти свойства полиимидных пенomатериалов можно регулировать

путем контроля условий изготовления материала. Наиболее распространенным и эффективным способом придания пенополиимидам дополнительной прочности, однородности ячеистой структуры и дополнительных свойств является введение наполнителей [98].

1.3.1 Пористые полиимидные композиционные материалы с наполнителями на основе полимеров

Ряд работ [6-9] посвящен получению пенополиимидов и полиимидных аэрогелей, содержащих в качестве наполнителя другой полимер, или полиимид другого строения.

В работе [6] получены пеноматериалы на основе смеси полиимида и полиуретана. Полиуретановая пена помещалась в раствор полиамидокислоты, после чего удаляли растворитель и проводили термическую имидизацию, получая пенокомпозит, состоящий из двух полимеров. Затем такую систему можно прогреть при 400 °С для получения полиимидной пены, или при 1000 °С для углеродного пеноматериала.

Авторами [7] предложен метод «ко-гель системы» (ориг. «co-gel systems»), основанный на образовании водородных связей между кремниевым прекурсором и полиамидокислотой в водном растворе. При лиофилизации и дальнейшей термической обработке получен полиимидный аэрогель с равномерным распределением частиц SiO₂ в материале. Такая модификация позволила гидрофобизировать поверхность пеноматериала, а также увеличить модуль упругости при сжатии до 1,96 МПа. Другой метод, называемой пошаговым химическим жидкостным осаждением (SCLD), предполагает взаимодействие ароматического диангидрида с поливинил полиметилсилоксаном, содержащим аминогруппы. После реакции *in situ* с добавленными впоследствии диаминами была получена сшитая двойная полимерная сеть, преобразованная в композитную аэрогельную систему посредством термической имидизации и сверхкритической экстракции CO₂ [8].

В работе [11] предложена стратегия синтеза двухцепочечных пенополиимидов посредством контролируемой реакции полимеризации двух олигомеров с различными ангидридными фрагментами, что позволяет влиять на морфологию полиимида, обеспечивая повышение модуля упругости при сжатии (до 1,64 МПа).

Подход к получению полиимидных композиционных пеноматериалов на основе смесей полимеров не получил широкого распространения, т.к. часто требуется предварительная модификация полимеров для обеспечения их совместимости, а применение в качестве наполнителя или матрицы таких полимеров, как полиуретаны, приводит к снижению термостойкости получаемого композиционного материала [6].

1.3.2 Пористые полиимидные композиционные материалы с неорганическими нано- и микронаполнителями

Механические наполнители могут служить заменой сшивающим агентам, выступая в качестве скелетной опоры в объемной сетчатой системе и подавляя усадку в полиимидных пеноматериалах. Известно применение таких наполнителей в пенополиимидах, как аттапульгитовая глина, в качестве жесткого опорного скелета, который позволяет достигнуть высоких механических свойств и стабильности при повышенных температурах эксплуатации [10]. Так, при введении неорганических углеродных, силикатных и других наполнителей меняются свойства материала, такие как теплопроводность и диэлектрическая проницаемость. Примером могут быть наночастицы нитрида бора (BN), которые в полиимидной пористой матрице образуют сетку с высокой механической стабильностью, теплопроводностью и низкой электропроводностью [11, 52]. При необходимости, наполнение различными формами углеродных частиц, такими как графен или углеродные нанотрубки, приводит к образованию трехмерной пористой структуры, обладающей электропроводностью. В [12] показано, что введение небольшого количества многостенных углеродных нанотрубок позволяет получать

проводящие образцы более однородной структуры (частицы в данном случае работают как центры пенообразования) с повышенной термостойкостью и пределом прочности. Однако, введение наполнителей может ухудшить равномерность ячеистой структуры пеноматериала. Например, чрезмерное количество или неоднородное распределение наполнителей вызывает дефекты в пористой матричной структуре, что ведет к ухудшению механических свойств [12, 43]. В связи с этим, следует уделять внимание условиям проведения армирования. Одной из проблем является высокая поверхностная энергия наночастиц, что приводит к агломерации наночастиц и, следовательно, к ухудшению распределения наполнителя в матрице. Чтобы избежать этого, обычно проводят поверхностную модификацию, например, аминирование и гидроксילирование, для ингибирования агломерации посредством образования сшивок с полиимидными цепями, а также вводят наночастицы в растворы или дисперсии с использованием ультразвуковой обработки [13, 14]. При использовании одномерных (1D) наполнителей, таких как углеродные нанотрубки, помимо поверхностных модификаций, добавление поверхностно-активных веществ, например, поли(N-винилпирролидона) или цетилтриметиламмоний-N-бромида, также может способствовать равномерной дисперсии наночастиц в процессе синтеза композиционного пенополиимида [15, 99].

Широко распространено применение графена [12] и оксида графена в качестве наполнителя пенополиимидов. Благодаря наличию функциональных групп, таких как карбонильные, гидроксильные и эпоксидные группы на поверхности, поверхностная модификация оксида графена упрощена по сравнению с углеродными нанотрубками [98, 100]. В работе [101] был разработан полиимидный пенокомпозит, содержащий оксид графена с привитым красным фосфором. Введение красного фосфора, являющегося антипиреном, способствует повышению огнестойкости, но также приводит к тому, что он встраивается в слои оксида графена и создает стабильное межслоевое соединение посредством привитой сополимеризации, что приводит к более равномерному распределению наполнителя в матрице. Также разработан метод, включающий модификацию

оксида графена агентами с аминогруппами, такими как 4,4'-диаминофениловый эфир и полианилин, что способствует однородному распределению наполнителя в полимерной матрице [102-103]. Это позволило получить высокотемпературный (деструкция начинается при температурах выше 520 °С) пористый сепаратор для литиево-ионных батарей. Для получения пенополиимидов с повышенной электропроводимостью также применяют наполнители на основе термически восстановленного оксида графена [104]. Полученные таким методом пористые материалы демонстрируют значения электропроводности до 0,015 См/м и термостойкость до 538 °С.

В основном, применение неорганических нано- и микронаполнителей направлено на придание полиимидным пеноматериалам повышенной термостойкости и механических свойств, а также проводимости. Однако, из-за наличия агломераций неорганических частиц и проблем с их распределением в матрице, введение таких частиц приводит к увеличению механических свойств в ограниченном диапазоне. Более эффективным методом улучшения механических свойств пенополиимидов является использование волокнистых наполнителей.

1.3.3 Пористые полиимидные композиционные материалы с волокнистыми наполнителями

Стекловолокно способно выступать в качестве опоры в трехмерной сетчатой системе и эффективно подавлять усадку в полиимидных пенах [105]. Более того, наполнители в форме волокон или нанопроволоки могут создавать взаимосвязанные структуры, обеспечивая дополнительную функциональность. Например, в работе [106] изготовлены гибридные полиимидные пены с серебряными нанопроволоками, оказавшими влияние на размер пор и придавшими материалам электромагнитные помехоустойчивые характеристики. Помимо неорганических наполнителей, органические волокна или ткани также используются для улучшения свойств пористых пенополиимидов. Например, арамидный нетканый наполнитель позволяет значительно увеличить

механическую прочность пенополиимида при растяжении, достигая значений в 8,9 МПа [107]. Также применяют короткие полиимидные волокна в качестве наполнителя, добавляемого в дисперсию прекурсоров полиимида, что приводит к образованию термостойкой (деструкция начинается выше 400 °С и 500 °С на воздухе и в азоте соответственно) упрочненной пористой матрицы, способной выдержать более 100 циклов сжатия [108]. В работах [109-110] применяется метод пропитки листов нетканого полиимидного волокна расплавом пенообразующего форполимера, на основе которых получают прочные (прочность при растяжении (20 – 30) МПа) и жесткие (модуль упругости (50 – 210) МПа) термостойкие пористые полиимидные пеноматериалы. В работе [110] также получают многослойные композиты, содержащие волокнистый наполнитель и наночастицы монтмориллонита, что приводит к увеличению модуля упругости.

В отличие от большого количества публикаций по модификации полиимидных пен за счет введения различных микро- и нанонаполнителей, в литературе присутствуют единичные публикации по получению волокнистых полиимидных пенокомпозитов, что связано с трудностью пропитки волокнистого наполнителя пенополиимидным связующим.

1.3.4 Пористые полиимидные композиционные материалы, получаемые постобработкой «вспененной» матрицы

Помимо введения дополнительных компонентов в пенообразующую систему на ранних этапах процесса изготовления, также известен ряд методов постобработки для создания пористых композитных систем, включая покрытие, пропитку и т. д. Открытопористый полиимидный пеноматериал может служить каркасом для нанесения восстановленного оксида графена, позволяющего получить материал с проводимостью до 0,011 См/м [111]. Нанесенный на пенополиимид погружным методом восстановленный оксид графена также может служить основой для электроосаждения металлических наночастиц. Например, в работе [112] на полиимидную пену со слоем оксида графена наносили палладиевый

катализатор для получения электрода, показавшего высокую стабильность. В работе [113] получены прочные пористые композиты из сшитых карбидов переходных металлов и пенополиимида компании Solimide® погружным методом с последующим химическим сшиванием. В дополнение к гидрофобности, термической стабильности и проводимости, композиты показывают удовлетворительную эффективность экранирования электромагнитных помех, а также демонстрируют хорошие электротермические характеристики в качестве гибких нагревателей при низких напряжениях и высокой тепловой производительности.

Рассмотренные методы постобработки пенообразующих систем довольно сложны в реализации, но находят применение при изготовлении проводящих полиимидных пористых материалов для сенсоров или электродов.

В целом, различные типы наполнителей, вводимые в пенополиимиды, можно сгруппировать по получаемым эффектам (таблица 4).

Таблица 4 – Основные типы и эффекты наполнителей, применяемых для получения пористых пенополиимидных композитов

Тип наполнителя	Наполнитель	Эффект в пенокомпозите
Нульмерные нанонаполнители	Кремний/оксид кремния	Снижение эффекта термоусадки, гидрофобизация
	Нитрид бора	Повышение теплопроводности, улучшение диэлектрических свойств
Одномерные нанонаполнители	Углеродные нанотрубки	Повышение электропроводности, некоторое улучшение механических и термических свойств

Продолжение таблицы 4 – Основные типы и эффекты наполнителей, применяемых для получения пористых пенополиимидных композитов

Тип наполнителя	Наполнитель	Эффект в пенокомпозите
Двумерные нанопополнители	Графен	Повышение электропроводимости, снижение эффекта термоусадки
	Оксид графена	Повышение электропроводимости, механических свойств и огнестойкости
	Восстановленный оксид графена	Значительное повышение электропроводимости, снижение эффекта термоусадки
	Максены (ориг. MXenes)	Повышение электропроводимости, экранирование, повышение термостабильности
Волокнистые наполнители	Стекловолокно	Снижение эффекта термоусадки, увеличение прочности
	Арамидные волокна	Снижение эффекта термоусадки, значительное увеличение механической прочности
	Полиимидные волокна	Снижение эффекта термоусадки, значительное увеличение механической прочности

1.4 Заключительные выводы из обзора литературы и постановка задач диссертационной работы

Проведенный анализ литературы свидетельствует об активном развитии разработок пористых композиционных полиимидных материалов для применения в различных областях современной техники. Следует отметить, что наиболее распространенные способы получения как ненаполненных пенополиимидов, так и пенокомпозитов основываются на методах, использующих порошкообразные

пенообразующие композиции – продукты взаимодействия диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов (поли(эфираммонийные соли) или Н-комплексы), водные растворы солей полиамидокислот, а также изоцианатный метод. Эти подходы обусловлены как относительной простотой синтеза полиимидных пеноматериалов, так и удобством введения различных наполнителей в такие системы, а также возможностью варьировать свойства конечного материала при выборе метода синтеза. Получаемые пеноматериалы могут обладать различными свойствами в зависимости от метода и условий получения (плотность от 7 кг/м³ до 85 кг/м³, термостойкость до 580 °С, кислородный индекс от 25 % до 52 %). Несмотря на наличие ряда работ, связанных с получением таких пеноматериалов, отмеченных в обзоре, мало исследований посвящено влиянию исходных соединений, методов и условий синтеза на свойства конечного пеноматериала. При этом, использование наночастиц различных типов позволяет придать полиимидной матрице новые функциональные свойства (например, проводимость), но лишь ограниченно увеличивает механические и термические характеристики. Введение волокнистых наполнителей, в особенности, органических, позволяет значительно увеличить модуль упругости и прочность пористых полиимидов. Наиболее интересной и перспективной представляется возможность сочетания различных химических структур и методов синтеза пенополиимидов, а также введения в полиимидную матрицу нескольких типов наполнителей (гибридные композиты) для получения новых пористых материалов с уникальными свойствами.

С учетом важности проблемы разработки таких материалов и систематического исследования влияния исходных соединений, условий и методов синтеза, а также наполнителей на свойства конечных пенополиимидов, в задачи данной работы входили синтез форполимеров полиимидов разных типов (на основе солей ПАК и на основе форполимерных комплексов) с применением исходных соединений различного химического строения, а также получение ППИ на их основе. Для понимания корреляций «условия-свойства» и «строение-свойства» в данной работе значительно внимание направлено на исследование пористой

структуры и свойств синтезированных ППИ, а также разработке методик получения пенокомпозитов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе синтезированных форполимеров как с одним типом наполнителя, так и с комбинацией наполнителей различных типов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные соединения и растворители

Диангидриды 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ, «Sigma-Aldrich») и 4,4'-оксидифталевой кислоты (ДФО, «Molekula»), диангидрид 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенокси) бензола (Р, получен от ООО "ХимБиоТех", г. Переславль-Залесский, Ярославская область), 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ, LEAP Chem), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ, JH Chem) и 4,4'-бис(4-аминофенокси)дифенилсульфон (п-СОД, JH Chem) перед использованием сушили в вакууме.

N, N-диметилацетамид (ДМАА, х.ч., «Экос-1») и N, N-диметилформамид (ДМФА, х.ч., «Вектон») выдерживали над гидридом кальция и перегоняли в вакууме перед использованием.

1,6-гексаметилендиамин (ГМДА, «TCI Chemicals»), 1,2-бис(2-аминоэтокси) этан (БАЭЭ, 97%, Acros Organics), триэтиламин (ТЭФ, «Компонент-реактив»), метиловый спирт (ч.д.а., «Вектон»), этиловый спирт (96,6%, «Гатчинский спиртовой завод») и изопропиловый спирт (ч.д.а., «Вектон»), ПАВ «КТ-6» (РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)») использовали без дополнительной очистки.

В качестве наполнителей использовали монтмориллонит Cloisite Na⁺ (MMT, размер частиц менее 25 мкм, плотность 2,86 г/см³, Southern Clay Products, Inc.), одностенные углеродные нанотрубки (ОсУНТ, диаметр 3,7 нм - 4,2 нм, ООО «Углерод Чг») и полиимидный нетканый материал на основе волокна «Аримид» (ПМ-ДАДФЭ, ООО «Лирсот»).

2.2 Методики синтеза

2.2.1 Метод синтеза пенополиимидов на основе солей полиаминокислот

2.2.1.1 Синтез полиаминокислот

Синтез вели в двухгорлой колбе, снабженной отводом для продувки системы аргоном, и механической мешалкой, в ледяной бане согласно методике [114]. В

ДМАА вносили ДАДФЭ, после полного растворения которого вводили эквимольное количество диангидрида БЗФ (с 1 % избытком) при комнатной температуре. Количество ДМАА рассчитывали таким образом, чтобы получить 20 % раствор ПАК. После растворения диангидрида перемешивание вели в течение 24 часов.

Аналогично проводили синтезы ПАК, используя другие диангидриды и диамины.

2.2.1.2 Выделение полиамидокислот и получение водорастворимых солей полиамидокислот

Полученный 20 % раствор ПАК разбавляли ДМАА до 5 % концентрации, после чего высаживали в стакан с дистиллированной водой при интенсивном перемешивании, медленно прикапывая разбавленный раствор ПАК, при этом образовывалась желтоватая волокнистая масса. Высаженную массу отделяли от раствора и трижды промывали в дистиллированной воде при перемешивании в течение получаса, после чего переносили ПАК на воронку Бюхнера и фильтровали с отжимом. Содержание ПАК в полученной массе составляло около 11 % - 12 %.

Далее полученную массу вносили в одnogорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, и вводили триэтиламин (2 моль на 1 моль ПАК) и дистиллированную воду (количество воды рассчитывали таким образом, чтобы получить 5 % раствор соли ПАК). Этот раствор с волокнистой массой ПАК с триэтиламином перемешивали в течение получаса до полного растворения ПАК с образованием водорастворимой соли.

2.2.1.3 Получение пористых образцов солей полиамидокислот и их термообработка

Полученные растворы триэтиламмонийных солей ПАК разбавляли водой до концентраций 3 мас.%, 2 мас.% и 1 мас.%. Серию растворов (1 % - 3 %) разливали во фторопластовые формы (внутренние размеры 50 мм на 50 мм на 10 мм) и

помещали в лиофилизационную камеру, где образцы замораживались (скорость охлаждения - 0,01 °С в минуту до -25 °С) в течение суток, после чего в камере создавали вакуум, и в течение 2 суток возгоняли воду. Полученные пористые образцы солей ПАК затем подвергали термической обработке в термостате (250 °С, 1 час) для получения пенополиимидов (ППИ). Подбор режима термообработки и контроль имидизации осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

2.2.1.4 Получение пористых композиционных материалов на основе солей полиамидокислот

Для получения композиционных материалов в 2 мас.% раствор соли ПАК вводили 0,5 мас.%, 1 мас.% или 3 мас.% (относительно массы полимера) ММТ при перемешивании и обработке ультразвуком (37 кГц) в течение часа для равномерного диспергирования ММТ в системе. Далее процесс получения ППИ вели как в п. 2.2.1.3.

2.2.2 Метод синтеза ППИ из форполимеров на основе ароматических диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов

2.2.2.1 Синтез диэфиров тетракарбоновых кислот в различных алифатических спиртах

Синтез вели в двухгорлой колбе, снабженной отводом для продувки системы аргоном, магнитной мешалкой с нагревом и обратным холодильником. В колбу помещали навеску диангидрида и необходимое количество этилового спирта для получения 30 % раствора, после чего реакцию вели при кипении до образования прозрачного раствора диэфира тетракарбоновой кислоты. Процесс образования диэфира из диангидрида подтверждали методом ИК-спектроскопии.

2.2.2.2 Синтез форполимерных пенообразующих композиций и их термообработка

Реакционный раствор, полученный в п. 2.2.2.1 охлаждали до 70 °С, после чего вносили ½ навески диамина, затем перемешивание вели в течение полчаса, после чего вносили вторую половину навески и вели процесс еще полчаса. Как отмечается в [56-60], взаимодействие диэфиров тетракарбоновых кислот с диаминами связано с комплексообразованием или формированием солеподобных структур. ПАВ (КТ-6) в количестве 3,5 мас.% вводили после растворения диаминов при перемешивании в течение 15 минут.

В случае системы Р-п-СОД диамин п-СОД предварительно растворяли в смеси этанола и ТГФ (10 % раствор, объемное соотношение спирта и ТГФ 1:1), после чего постепенно прикапывали раствор через делительную воронку в реакционную смесь, затем реакцию вели аналогично другим системам.

В результате, в ходе синтеза образовывалась вязкая масса, содержащая спирт, далее спирт удаляли на ротационном испарителе в течение 3 часов при 40 °С. Получали сухую стекловидную массу, которую измельчали в электрическом измельчителе, после чего образовавшийся порошок просеивали через сита с ячейками размером 250 мкм - 400 мкм.

2.2.2.3 Подбор режима термообработки форполимерных пенообразующих композиций

Полученные согласно п. 2.2.2.2 порошки при термообработке образуют имидные структуры, причем процесс сопровождается выделением спирта и воды, благодаря чему образуются пористые системы. Режим термообработки подбирали исходя из равномерности структуры получаемого пеноматериала, степени имидизации, рассчитываемой из ИК-спектров образцов, прогретых в различных режимах и данных ЭЖХ.

Для систем на основе диангирида БЗФ оптимальными условиями термообработки являются 190 °С - 220 °С, на основе диангирида ДФО – 180 °С -

220 °С, на основе диангидрида Р – 170 °С - 190 °С. Все системы прогревали в течение 4 часов в ступенчатом режиме: 1 час при начальной температуре (170 °С или 190 °С), 3 часа при повышенной температуре (190 °С или 220 °С).

2.3 Методика получения волокнистых пенокомпозитов на основе пенообразующих форполимерных композиций и полиимидного волокна

Композиты получали при использовании форполимеров, полученных по п. 2.2.2.2 и нетканого полиимидного волокна Аримид. Форполимерный порошок с размером частиц менее 250 мкм наносили на листы нетканого волокна (массовое соотношение порошка к волокну составляло 4-7:1). Листы, покрытые форполимерным порошком, каландрировали при 120 °С для получения препрегов, которые затем укладывали стопкой (4-12 листов) в металлическую форму (10 мм × 25 мм × 50 мм), помещенную в пресс, нагретый до 220 °С, и выдерживали под давлением 0,2 МПа в течение 4 часов для получения пористых полиимидных композитов.

2.4 Методы исследования

Спектры ^1H ЯМР растворов исходных соединений, эфиров и форполимеров снимали в дейтерированной воде (D_2O), дейтерированном хлороформе (CDCl_3) и в дейтерированном ДМСО (DMSO-d_6) на высокоразрешающем ЯМР-спектрометре AVANCE II-500 WB (Bruker, Германия) при рабочей частоте 500 МГц при комнатной температуре.

Подтверждение химической структуры исходных соединений, промежуточных продуктов (солей ПАК, диэфиров, форполимерных комплексов) и синтезированных пенополиимидов осуществляли методом ИК-спектроскопии с использованием Фурье-спектрометра «IRAffinity-1S» (Shimadzu, Япония). Спектры регистрировали в средней ИК-области ($4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies, США) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Для контроля хода этерификации диангидридов образцы отбирались из спиртовых растворов через различные интервалы времени в ходе реакции. Полученные образцы анализировались методом ИК-спектроскопии. Процентное содержание сложноэфирных групп рассчитывалось по уменьшению относительной интегральной интенсивности полос симметричных и асимметричных колебаний C=O ангидридных групп около 1850 и 1770 см⁻¹, соответственно, используя полосу ароматических колебаний C=C около 1500 см⁻¹ в качестве внутреннего стандарта.

Количественную оценку степени имидизации синтезированных полиимидных пеноматериалов осуществляли по относительной интегральной интенсивности полосы C–N колебаний при 1370 см⁻¹ (аналитическая полоса), используя в качестве полосы внутреннего стандарта одну из полос ароматических колебаний C=C около 1500 см⁻¹. ИК-спектры строили в программе Origin 2018, и в ней рассчитывали интегральную интенсивность полос с помощью функции «Peak Analyzer». Необходимо отметить, что за 100 % взяты наибольшие интегральные интенсивности исследуемых полос.

Температуры текучести форполимеров определяли с помощью измерителя температуры плавления MPM-HV2 (Schorpp Gerätetechnik, Германия).

Вязкость форполимерных пенообразующих композиций исследовали с использованием реометра MCR301 (Anton Paar GmbH, Австрия) в измерительном узле конус-плоскость CP25-2; d = 0,05 мм (ISO 3219) в динамическом (синусоидальном) режиме при постоянной деформации (1 %) при снижении круговой частоты (режим Down) от 100 до 1 рад/с.

Термическую стабильность полученных материалов оценивали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) в токе аргона (10 мл/мин) при температуре 25 °С - 800 °С (скорость нагрева 10 °/мин) с использованием TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Определяли температуру, соответствующую 5 % потере массы образца τ_5 или 10 % потере массы образца τ_{10} .

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием установки DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Эксперименты проводили в диапазоне температур 20 °С - 400 °С со скоростью

нагрева 10 °/мин в токе аргона (10 мл/мин). Проводили по два сканирования каждого образца, температуру стеклования определяли по вторым сканам, если не указано иное.

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на анализаторе DMA 242C/1/F (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 25 °С до 300 °С со скоростью нагрева 5 °/мин, частотой 1 Гц и амплитудой деформации 0,2 % в режиме сжатия.

Структуру пенополиимидов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra-55 VP (Zeiss, Германия) с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Для получения низкотемпературного скола излом образцов проводили в жидком азоте. Полученный поперечный скол композита фиксировали специальным токопроводящим клеем на держателе микроскопа, а на поверхность напыляли тонкий слой платины. Также использовали цифровой оптический микроскоп Ziess Primotech (Zeiss, Германия). Для расчета среднего размера пор и оценки распределения пор по размерам использовали программу ImageJ и функцию «Distribution». Для построения диаграмм распределений проводили по 100 измерений размеров пор для каждой системы.

Долю открытых пор и истинную плотность пеноматериалов определяли газоволюметрическим методом с помощью газового пикнометра «Поромер» (ЭкоГеосПром, Россия). Используемый газ – аргон, исследовали по 5 кубических образцов со стороной 10 мм для каждой системы.

Для исследования механических характеристик образцов полученных пеноблоков при сжатии использовали испытательную машину Instron 5940 (Instron, США). Исследовали по 5 образцов кубической формы с ребром 10 мм, со скоростью 5 мм/мин.

Механические свойства волокнистых пенокомпозитов при изгибе исследовали на испытательной машине Instron Electropulse (Instron, США) при комнатной температуре, при -50 °С и при +250 °С. Использовали серии образцов

размером 3 мм × 10 мм × 40 мм, расстояние между опорами 32 мм, скорость 5 мм/мин)

Измерение коэффициента теплопроводности проводили методом теплового потока в стационарном режиме. В качестве измерительного прибора использовался анализатор теплопроводности DRX- II-R L (Hunan Zhenhua Analysis Instrument, Китай), соответствующий стандарту ASTM D5470. Для лучшего теплового контакта между цилиндрами прикладывали сдвигающие усилие в 100 Н. Погрешность измеренной величины теплопроводности ± 3 %.

По измеренным величинам толщины образца и теплового потока при фиксированной температуре рассчитывается коэффициент теплопроводности из теплового закона Фурье по формуле (1):

$$q = \frac{|\lambda|}{gradT} , \quad (1)$$

где q – плотность теплового потока, λ – коэффициент теплопроводности, $gradT$ – градиент температуры.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ЭЖХ на установке Agilent Technologies 1260 Infinity (Agilent Technologies Inc., США) с рефрактометрическим (DRI, Wavelength 660 нм) детектором. В установку входил набор последовательно соединенных хроматографических колонок: предколонка PLgel 5 μ m Guard 50 мм × 7,5 мм и две стирогелевые колонки Agilent Technologies PLgel 5 μ m MIXED-C, 300 мм × 7,5 мм. Детектор термостатировали при 40 °С, а колонки – при 50 °С. В качестве подвижной фазы использовали диметилформамид (ДМФА) с добавкой 0,1 М LiBr, скорость подвижной фазы составляла 1,0 мл/мин. Ввод пробы, концентрация которой не превышала 2 мг/мл, осуществляли с помощью автодозатора, объем пробы 100 мкл. ПММА-стандарты (Agilent Technologies, США) использовались для калибровки колонок в режиме GPC (рефрактометрический детектор).

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Главе 1 рассмотрены три основных метода синтеза ППИ: изоцианатный метод, метод на основе ПАК или их солей, а также на основе диэфиров и диаминов. ППИ на основе изоцианатов в ряде работ [30, 72-75] показывают сравнительно низкую термостойкость, два других метода представляются более перспективными. Использование ПАК нецелесообразно из-за их низкой стабильности, поэтому первым рассматриваемым методом является метод синтеза ППИ на основе солей ПАК.

3.1 Получение пенополиимидов на основе солей полиамидокислот

20 % растворы ПАК получали при растворении последовательно диамина и диангирида (с 1 % избытком диангирида) в N, N-диметилацетамиде. Полученный раствор ПАК разбавляли N, N-диметилацетамидом до концентрации 5 % [114] и высаживали ПАК в дистиллированную воду, многократно отмывали водой от растворителя, сушили. Затем сухую ПАК растворяли в воде с добавлением ТЭА для получения 5 % раствора соли, перемешивание раствора вели до полного растворения ПАК. Схема синтеза представлена на рисунке 15.

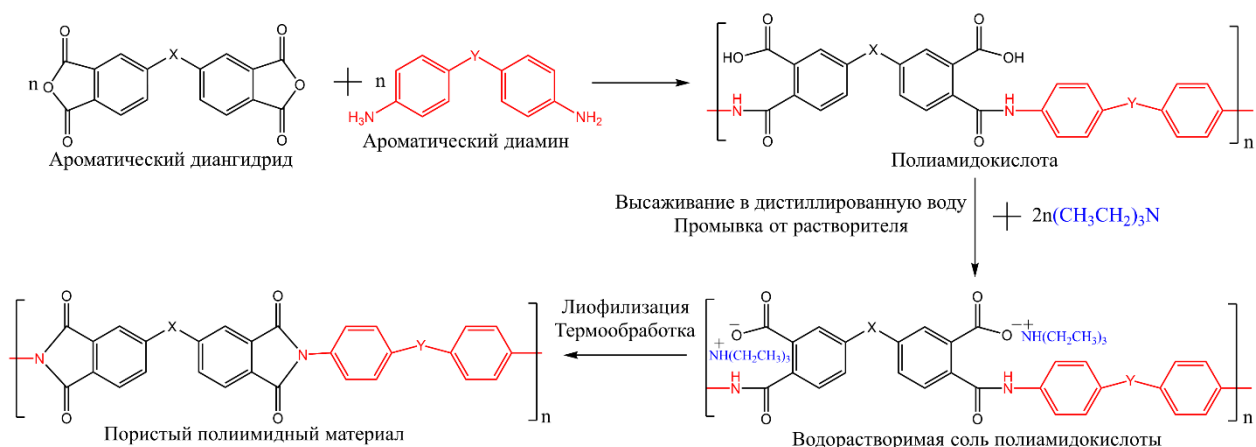


Рисунок 15 – Схема синтеза солей ПАК и пенополиимидов на их основе

Исходные растворы солей ПАК разбавляли водой до концентрации: 1 %, 2 % и 3 %, после чего новые полученные растворы помещали в лиофилизационную

камеру в тефлоновых формах, где они сначала подвергались заморозке, затем вода удалялась сублимацией под вакуумом в течение 2 суток. В результате заморозки водного раствора соли ПАК и мягкой возгонки воды формируется пористая структура. Строение солей ПАК подтверждали методом ^1H ЯМР-спектроскопии, на рисунке 16, в качестве примера, приведен спектр соли ПАК ДФО-ДАДФЭ (D_2O): δ , м.д.: 7,84; 7,60; 7,32; 7,09; 6,97; 6,77; 4,79; 2,98; 1,09.

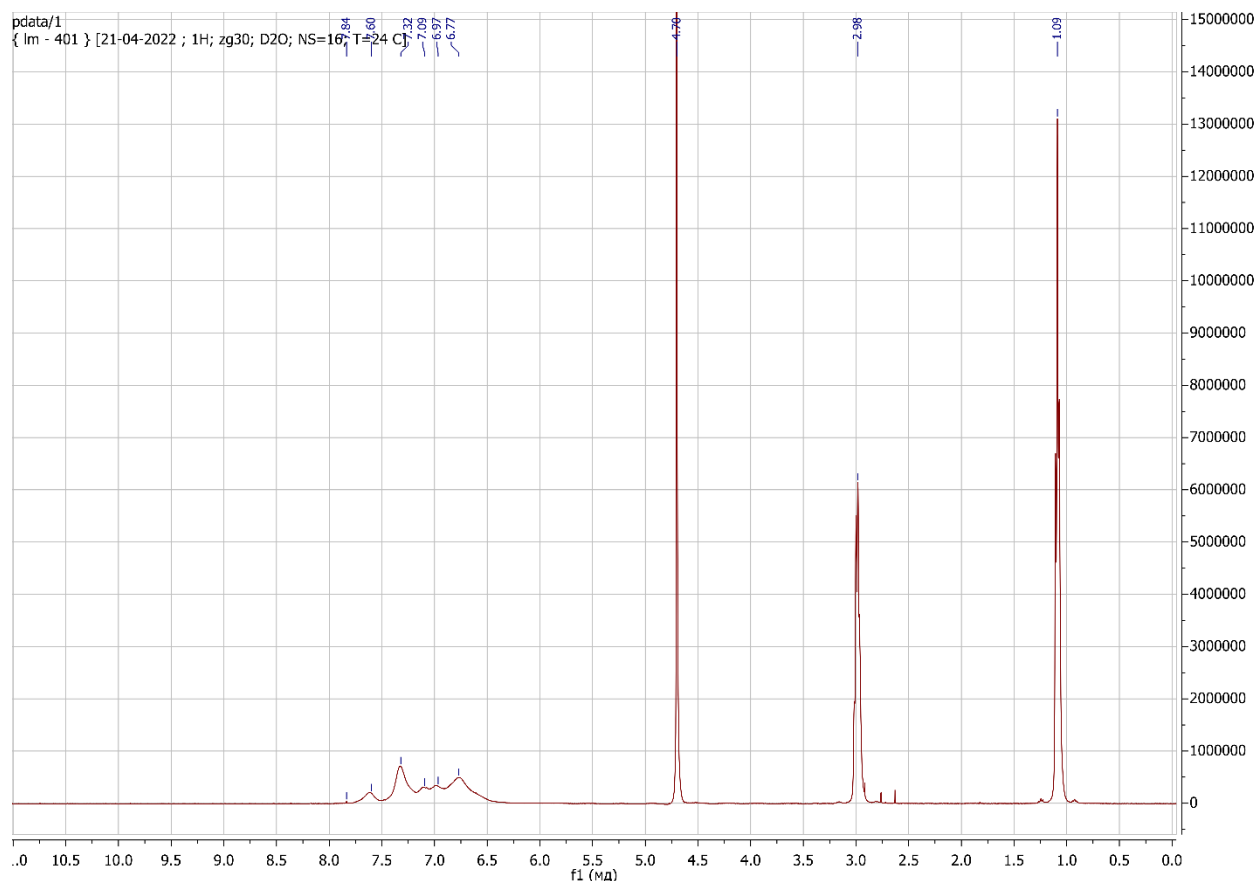


Рисунок 16 - ^1H ЯМР-спектр соли ПАК ДФО-ДАДФЭ (D_2O)

Об образовании солевой формы свидетельствует отсутствие пика гидроксильных протонов, а также возникновение сигнала около 7,09 м.д., соответствующего протону NH^+ .

Проведенная термообработка полученных лиофилизированных солей ПАК при 130 °C, 190 °C и 250 °C в течение часа привела к образованию имидной структуры (см. схему на рисунке 3), которая подтверждена методом ИК-спектроскопии (рисунок 17, а и б).

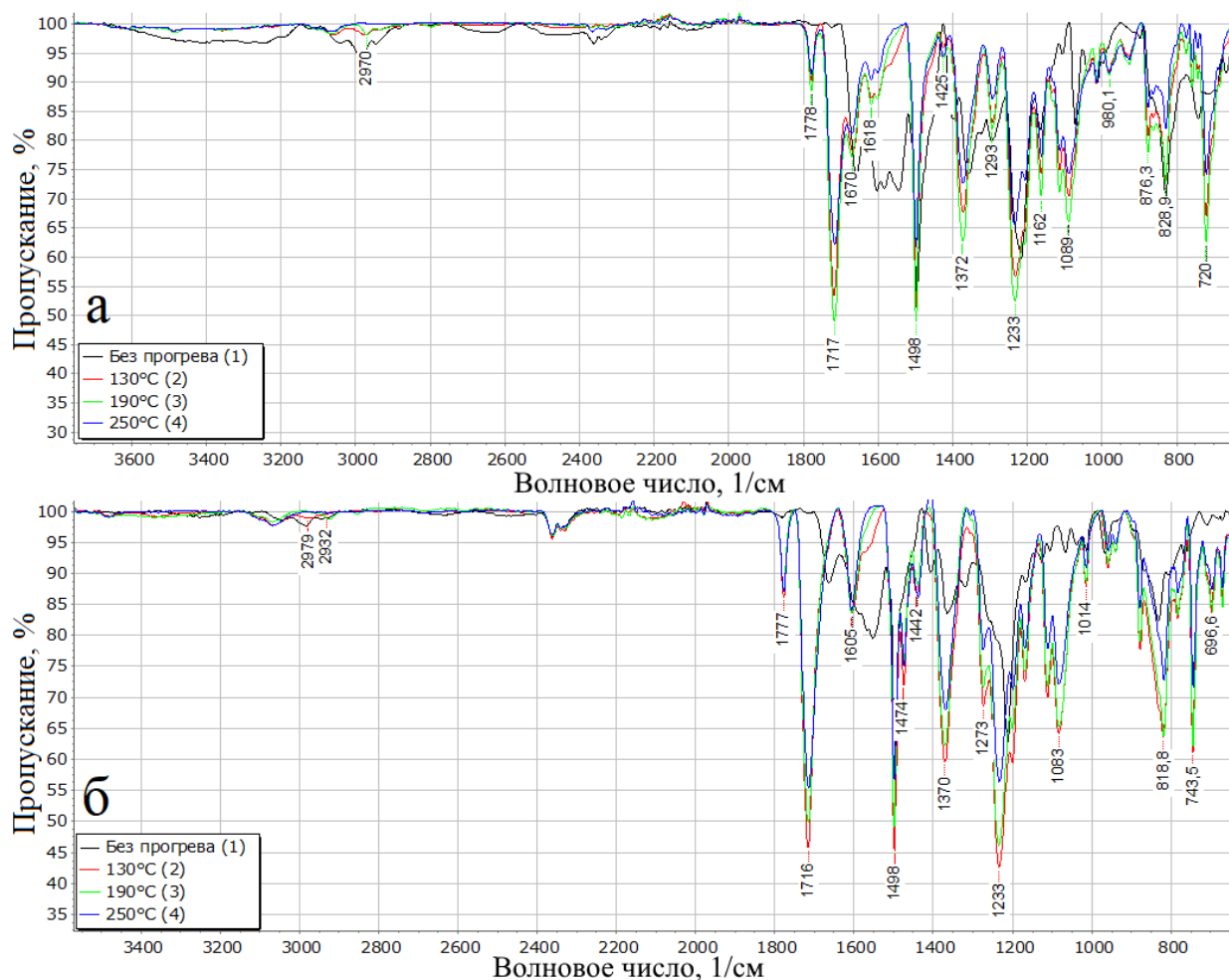


Рисунок 17 - ИК-спектры триэтиламмонийной соли: а - ПАК БЗФ-ДАДФЭ и б - ПАК ДФО-ДАДФЭ до прогрева (1) и после прогрева при температуре 130 °С (2), 190 °С (3) и 250 °С (4)

В спектрах обеих серий полимеров в области $3130\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы валентных ароматических С-Н колебаний. Полосы алифатических С-Н колебаний при 2970 см^{-1} – 2980 см^{-1} и 2930 см^{-1} - 2940 см^{-1} обнаруживаются в спектрах образцов триэтиламмониевых солей ПАК и после их прогрева при 130 °С. Данные полосы отсутствуют в образцах, прогретых при 190 °С и 250 °С.

Образование полиимида подтверждается наличием полос валентных С=О колебаний имидного цикла при 1778 см^{-1} и 1717 см^{-1} для структуры БЗФ-ДАДФЭ и 1777 см^{-1} и 1716 см^{-1} для ДФО-ДАДФЭ, отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям, соответственно. Также в спектрах обнаруживаются полосы деформационных колебаний при 720 см^{-1} в случае БЗФ-ДАДФЭ и 744 см^{-1}

для ДФО-ДАДФЭ. Интенсивность поглощения перечисленных полос увеличивается с подъемом температуры прогрева полимера, что в совокупности с отсутствием полос в области 1650 см^{-1} - 1660 см^{-1} , отвечающих полосам $\text{C}=\text{O}$ колебаний аминокислотных звеньев, указывает на их отсутствие в прогретых образцах пенополиимидов, и, следовательно, на высокую степень имидизации. Таким образом, оптимальной температурой термообработки является $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пористая структура полученных при прогреве при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцов пористых солей ПАК и пенополиимидов исследована методом СЭМ. В синтезированных образцах отсутствуют ячейки с гекса- и октогональной формой сечения, характерные для большинства полимерных пеноматериалов (рисунок 18).

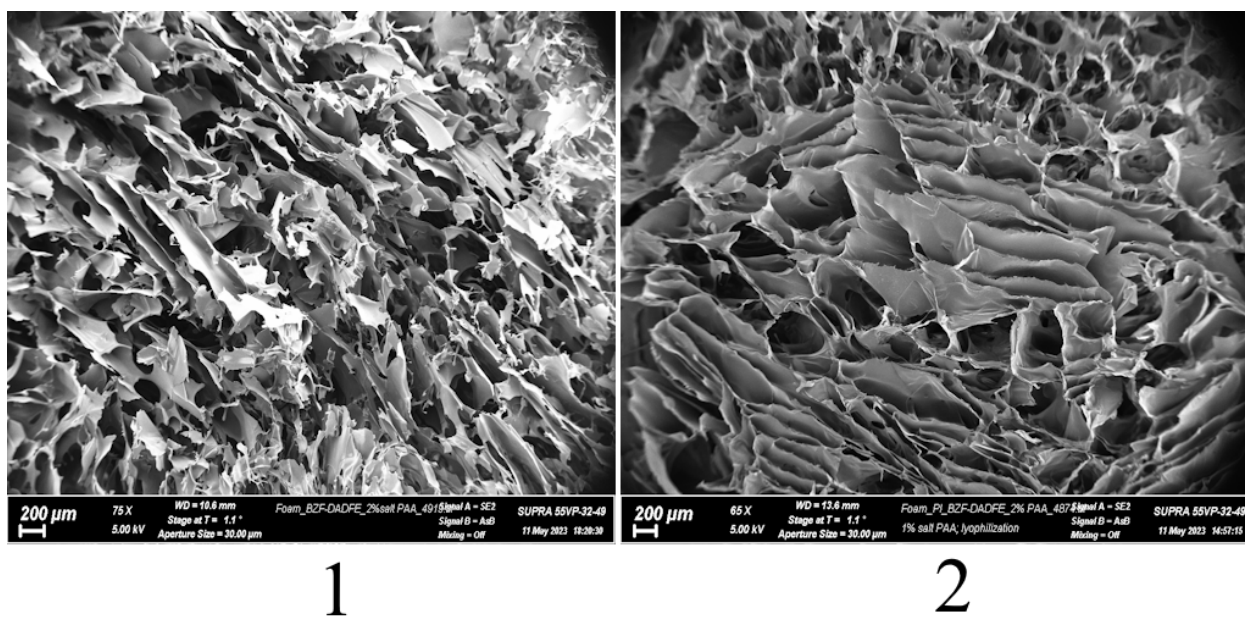


Рисунок 18 – СЭМ-изображения низкотемпературного скола лиофилизата 2 % раствора триэтиламмониевой соли ПАК БЗФ-ДАДФЭ (1) и ППИ БЗФ-ДАДФЭ на его основе (2)

Анализ микрофотографий показывает, что после лиофилизации образцы соли ПАК обладают неравномерной структурой с открытыми пустотами различной формы. Образец деформируется при получении низкотемпературного скола, что говорит о низких механических характеристиках системы. После термообработки

(рисунок 18, 2) структура образца меняется: пустоты оформлены более четко в виде открытых вертикальных и горизонтальных каналов, при этом, стенки образовавшихся «ячеек» более однородны по толщине, чем в соли ПАК. Используя рассматриваемый метод синтеза, повлиять на пористую структуру получаемого материала можно, варьируя концентрацию исходного раствора ПАК.

3.1.1 Влияние концентрации растворов солей полиаминокислот на свойства получаемых пенополиимидов

С увеличением концентрации исходного раствора солей ПАК увеличивается плотность ППИ и уменьшается размер пустот в пенополиимидах (рисунок 19), что приводит к увеличению жесткости материала (таблица 5).

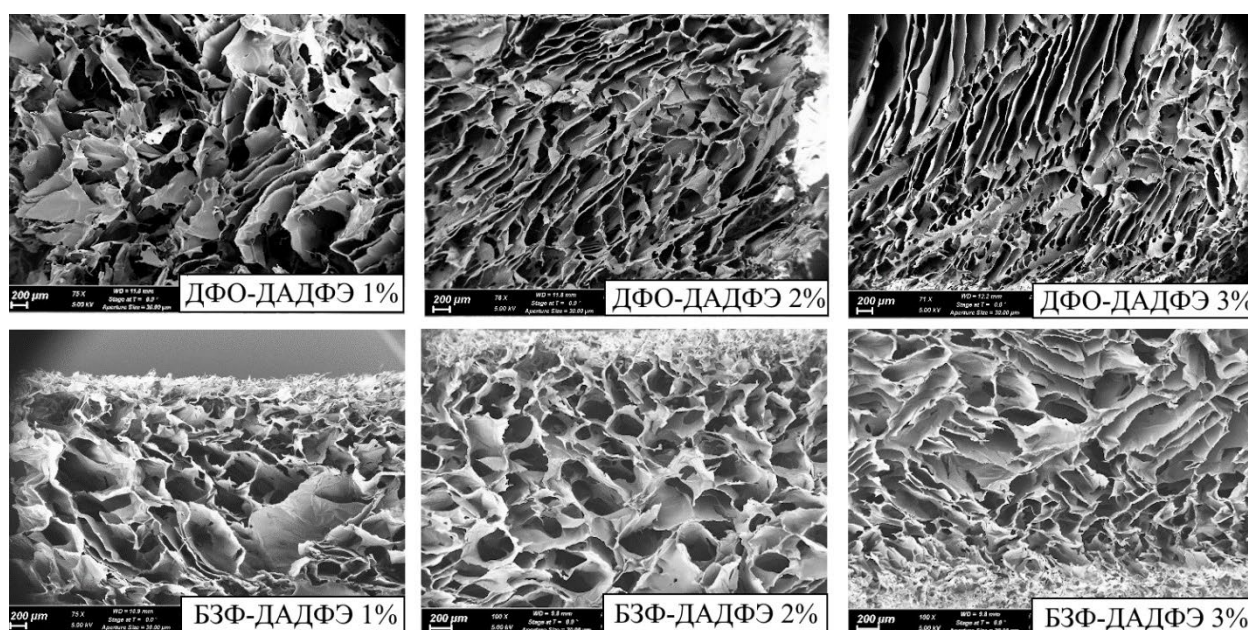
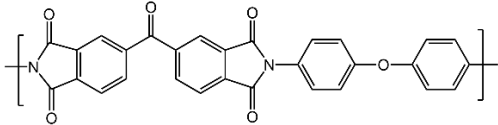
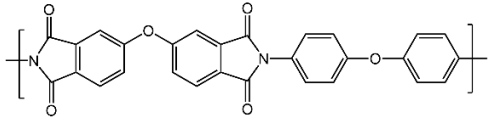


Рисунок 19 – СЭМ-изображения поверхностей низкотемпературных сколов ППИ ДФО-ДАДФЭ и БЗФ-ДАДФЭ, полученных из растворов солей ПАК различной концентрации

С увеличением концентрации исходных растворов солей ПАК изменяется морфология систем: сечения каналов изменяются от эллиптических в системах из 1 % растворов к более вытянутым в системах из более концентрированных

растворов. Пустоты внутри пор становятся меньше, что приводит к повышению плотности и изменению механических характеристик полученных материалов.

Таблица 5 – Механические свойства пенополиимидов, полученных из лиофилизированных растворов солей ПАК

Концентрация исходного раствора соли ПАК, %	ρ , кг/м ³	$\sigma_{с10}$, кПа	E, кПа
 БЗФ-ДАДФЭ			
1	10,1±0,9	0,72±0,09	11,0±2,2
2	20,4±1,5	2,64±0,21	35,3±3,1
3	34,3±1,9	15,6±1,4	178±23
 ДФО-ДАДФЭ			
1	15,3±1,0	1,22±0,03	24,1±2,2
2	25,7±2,1	6,5±0,6	86±9
3	39,4±2,7	21,88±0,23	275±28

При использовании для получения ППИ растворов с концентрацией менее 1 % полученные образцы обладают очень низкими механическими свойствами и разрушаются при небольших нагрузках. Образцы на основе 1 % растворов также показывают невысокие механические характеристики. При увеличении концентрации до 2 % модуль упругости образцов увеличивается в 3-4 раза. При этом, на кривых (рисунок 20) для образцов из 1 % и 2 % растворов наблюдается только область упругой деформации.

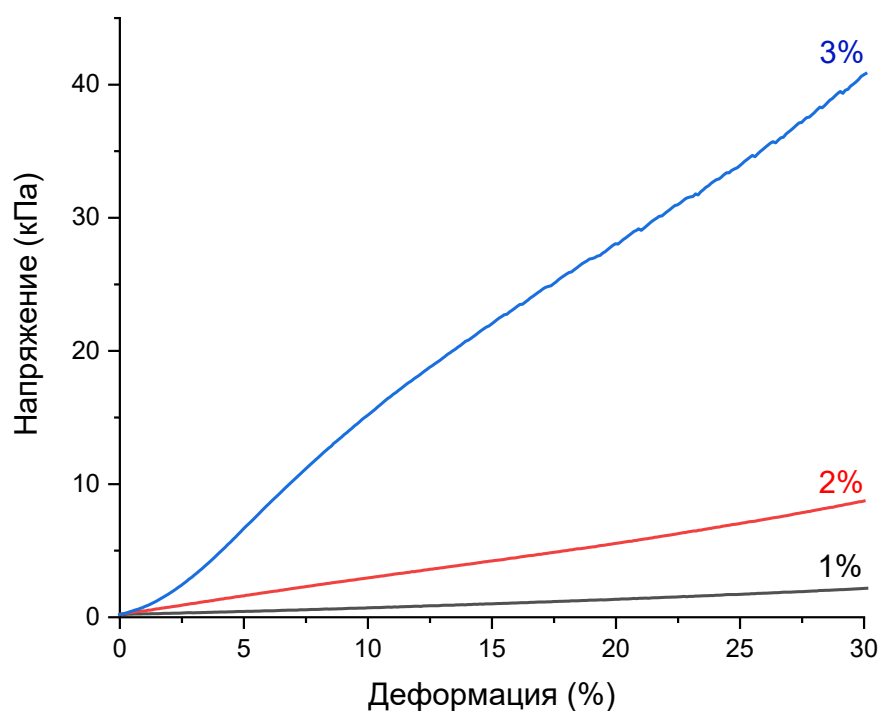


Рисунок 20 – Деформационные кривые ППИ БЗФ-ДАДФЭ, полученных из растворов солей ПАК различной концентрации

Образцы ППИ, полученные из 3% раствора, обладают значительно большей плотностью и жесткостью. На деформационной кривой (рисунок 20, 3 %) в области от 7,5 % до 14 % виден перегиб, соответствующий развитию необратимых деформаций в образце. Таким образом, получение ППИ на основе растворов концентрацией 3 % и более приводит к образованию жестких материалов с развитием необратимых изменений при относительно небольших деформациях. Обращает на себя внимание разница в свойствах материалов, полученных на основе разных мономеров.

3.1.2 Влияние химического строения диангидридов и диаминов на свойства получаемых пенополиимидов

Химическое строение полученных ППИ оказывает заметное влияние на их свойства. В целом, системы на основе диангидрида БЗФ более термостойкие (T_g

составляет 281 °С и 314 °С для образцов БЗФ-ДАДФЭ и БЗФ-ДАДФМ, соответственно, против 272 °С в случае ДФО-ДАДФЭ), однако использование диангида ДФО позволяет получать более термостойкие материалы (рисунок 21, таблица 6).

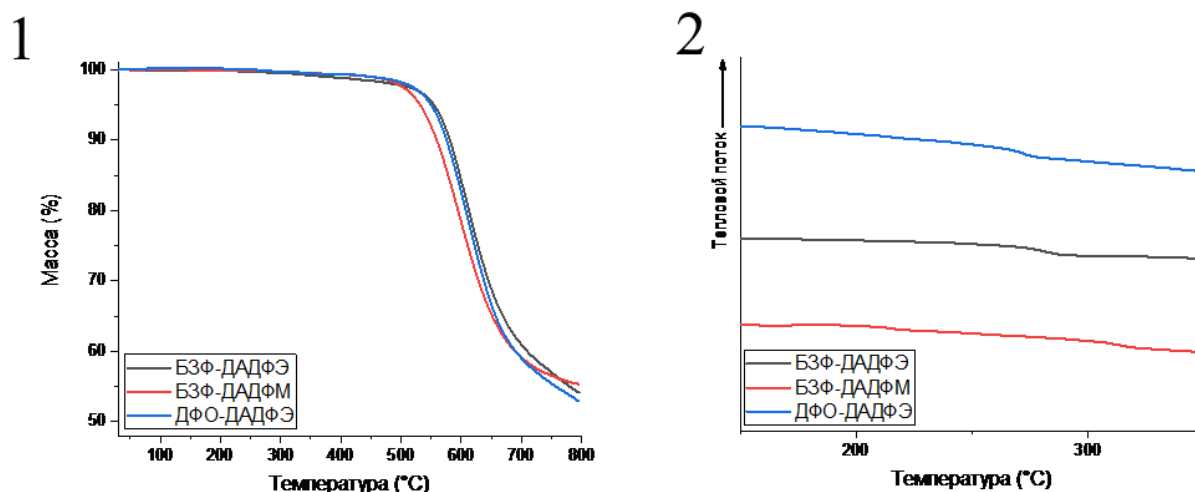
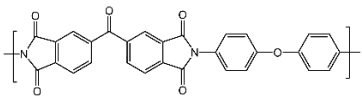
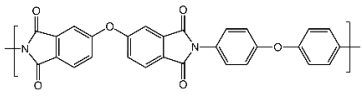
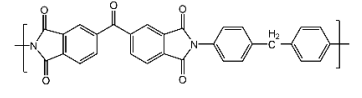


Рисунок 21 – ТГА (1) и ДСК (2) систем БЗФ-ДАДФЭ, БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФЭ

Вид кривых потери массы у всех рассматриваемых систем схож. Масса образцов практически не меняется до области 500 °С - 600 °С, где начинается деструкция имидного цикла [115]. Пик потери массы наблюдается в области около 600 °С, от 597 °С для системы БЗФ-ДАДФМ до 615 °С для ДФО-ДАДФЭ. Более высокая термостойкость систем на основе БЗФ может быть обусловлена как большей жесткостью, так и возможным образованием сшивок по С=О группе бензофенонового фрагмента.

Обращает внимание, что система ДФО-ДАДФЭ демонстрирует более высокие значения напряжения и модуля, чем системы на основе БЗФ. Так, при близких значениях плотности, образцы пенополиимида, полученные из 2 % раствора соли ПАК ДФО-ДАДФЭ, имеют более высокие значения напряжения при сжатии и модуля упругости, чем в случае БЗФ-ДАДФЭ (таблица 6, рисунок 22).

Таблица 6 – Свойства пенополиимидов, полученных из 2 % растворов солей ПАК

Строение ППИ	ρ , кг/м ³	$\sigma_{с10}$, кПа	Е, кПа	τ_5 , °С	T _g , °С
БЗФ-ДАДФЭ 	20,4±1,5	2,64±0,21	35,2±3,4	545	281
ДФО-ДАДФЭ 	25,7±2,1	6,5±0,6	86±9	550	272
БЗФ-ДАДФМ 	23,5±1,3	5,8±0,5	60±16	531	314

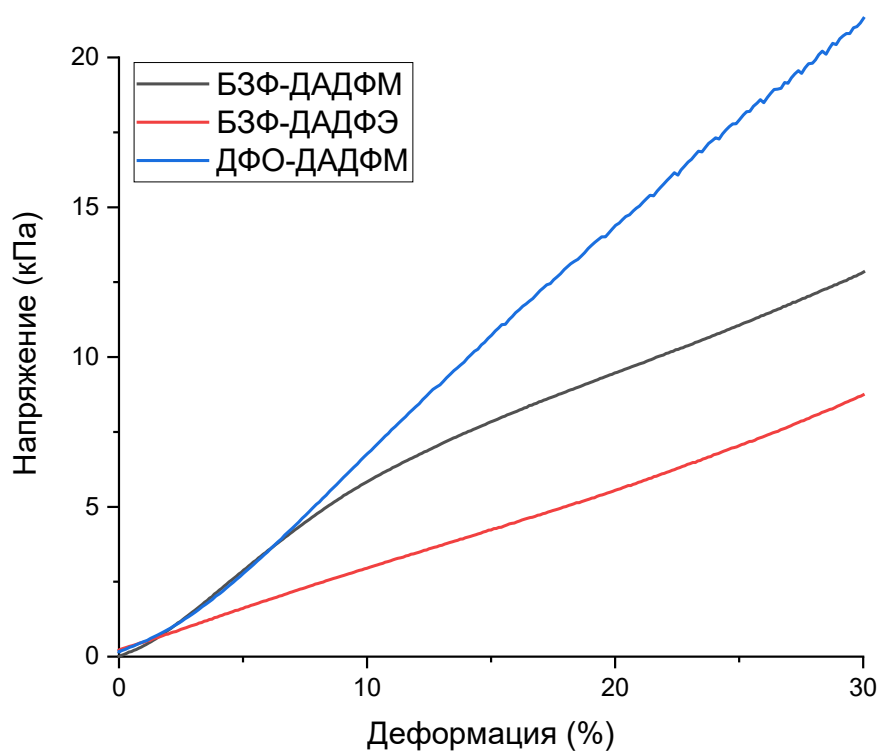


Рисунок 22 – Деформационные кривые ППИ различного строения, полученных из 2 % растворов солей ПАК

Также следует отметить, что характер деформационной кривой образцов БЗФ-ДАДФМ отличается от остальных – в области около 5 % – 10 % виден перегиб,

соответствующий развитию необратимых деформаций в ППИ. Таким образом, системы на основе БЗФ характеризуются меньшими значениями напряжения и модуля упругости, а использование ДАДФМ приводит к получению более хрупкой системы, в отличие от более эластичных систем на основе ДАДФЭ. Такое поведение систем при нагружении может быть объяснено особенностями пористой структуры (рисунок 23).

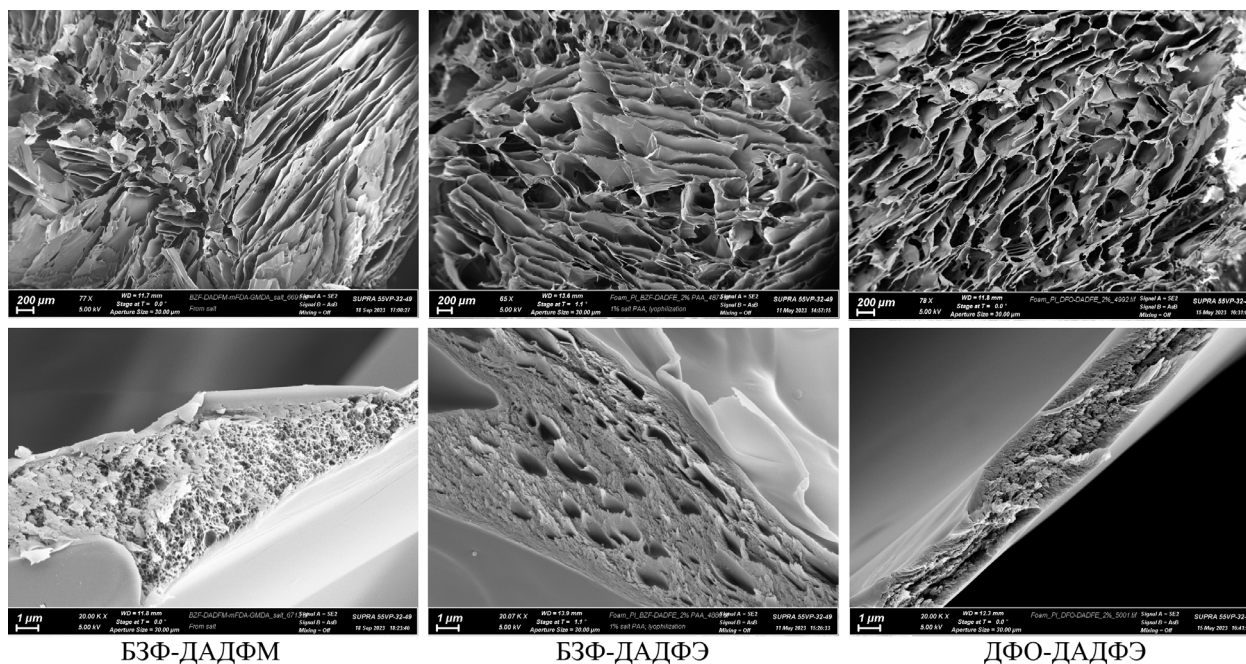


Рисунок 23 – СЭМ-изображения поверхностей низкотемпературных сколов ППИ различного строения и отдельных стенок пор ППИ

При схожей морфологии полученные ППИ характеризуются различным строением стенок: образцы ДФО-ДАДФЭ обладают тонкими (около 3 мкм) стенками с небольшим количеством пустот внутри, в отличие от образцов на основе БЗФ, стенки которых толще (3 мкм - 5 мкм у БЗФ-ДАДФМ и 5 мкм - 6 мкм у БЗФ-ДАДФЭ) и обладают пористой структурой, причем стенки ППИ БЗФ-ДАДФМ обладают более равномерной пористостью.

Таким образом, применение диангидрида ДФО с шарнирным атомом кислорода позволяет получать системы с меньшей теплостойкостью, но более высоким модулем и термостойкостью по сравнению с системами на основе БЗФ.

Использование ДАДФМ вместо ДАДФЭ приводит к образованию ППИ с повышенной теплостойкостью и жесткостью. Однако, варьирование химического строения мономеров и концентрации исходных растворов солей ПАК – не единственные способы изменения свойств ППИ, т.к. рассматриваемый метод позволяет получать композиционные пеноматериалы.

3.1.3 Композиционные пенополиимиды на основе соли полиамидокислоты и монтмориллонита

Одним из возможных способов модификации механических и термических свойств является введение различных наполнителей в полимерную матрицу. Особый интерес для повышения термических и механических свойств полиимидов представляют алюмосиликатные слоистые наночастицы, в т.ч. монтмориллонит (ММТ), благодаря доступности, способности образовывать стабильные водные дисперсии и влиянию не только на механические свойства, но и на теплостойкость материала. В связи с этим, был проведен анализ влияния алюмосиликатных наночастиц монтмориллонита на термические и механические свойства пенополиимида, полученного на основе водорастворимой соли ПАК БЗФ-ДАДФМ.

В водные 2 % растворы соли ПАК вводили 0,5 мас.%; 1 мас.% или 3 мас.% ММТ при перемешивании в ультразвуковой ванне в течение получаса до образования стабильной дисперсии, после чего получали ППИ как описано в п. 2.2.1.4.

Результаты механических испытаний полученных образцов представлены на рисунке 24 и в таблице 7.

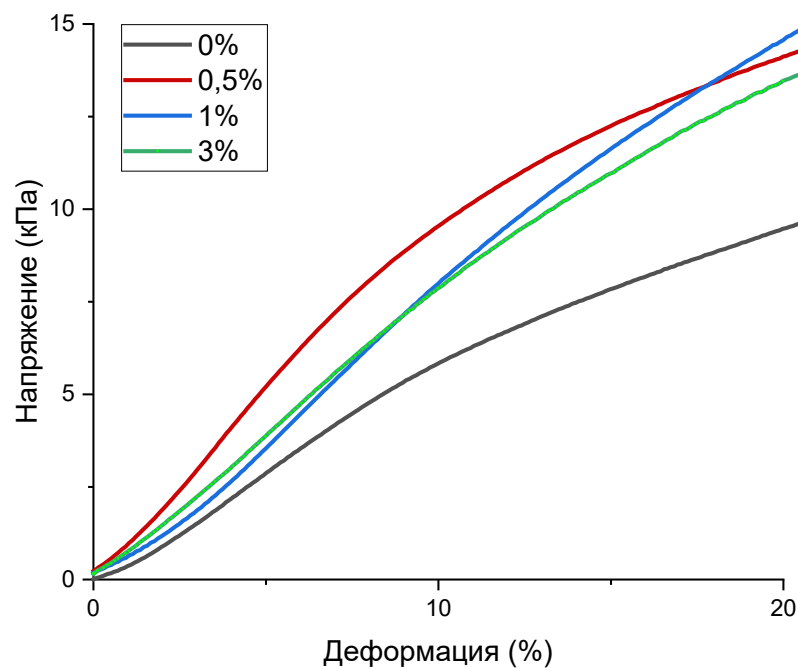


Рисунок 24 – Деформационные кривые образцов ППИ БЗФ-ДАДФМ с различным содержанием ММТ

На деформационных кривых (рисунок 24) наблюдается характерная упругая область до 5 % - 10 % деформации, далее происходит изменение наклона кривых, связанное с развитием необратимых деформаций. Введение ММТ повышает механические характеристики ППИ (таблица 7), а также их термо- и теплостойкость.

Таблица 7 – Свойства синтезированных ППИ с различным содержанием ММТ

Содержание ММТ, %	σ_{c10} , кПа	E, кПа	T _g , °C	τ_5 , °C
0	5,8±0,5	60±16	314	531
0,5	9,0±0,9	88±9	324	537
1	8,0±0,7	71±10	327	535
3	7,6±0,8	70±13	355	540

Максимальное повышение механических характеристик прослеживается при введении 0,5 % ММТ (увеличение напряжения с 5,77 кПа до 9,01 кПа, модуля упругости от 60 кПа до 90 кПа, по сравнению с немодифицированным ППИ). Повышение напряжения при сжатии и модуля, вероятно, связано с тем, что частицы монтмориллонита армируют образованную пористую структуру пенополиимида. По-видимому, в ходе получения нанокомпозита, при проведении процесса диспергирования, полимерные молекулы проникают в пространство между слоями частиц ММТ, что приводит к их расслоению. Расслоённые частицы ММТ, вследствие высокой удельной поверхности, проявляют сильное взаимодействие с полимерной матрицей и, как следствие, армируют образуемый пеноматериал уже при концентрации 0,5 мас.%. Дальнейшее повышение содержания ММТ до 1 мас.% и 3 мас.% приводит к некоторому снижению (относительно 0,5 мас.%) механических характеристик при сжатии.

На СЭМ-изображениях (рисунок 25) представлены матрица ППИ без наполнителя (рисунок 25, 1) и с различным содержанием ММТ (рисунок 25, 2-4). При содержании ММТ более 0,5 мас.% наблюдается увеличение размеров частиц (от ≈ 150 нм до 500 нм - 700 нм при введении 3 мас.% ММТ). Вероятно, снижение армирующего эффекта обусловлено агрегированием частиц ММТ в полиимидной матрице из-за образования в объеме полимера концентраторов напряжения в виде дефектов не нано-, а микроуровня. Тем не менее, увеличение содержания ММТ в композите до 3 мас.% приводит к увеличению термостойкости (на 9° по сравнению с исходным ППИ) и теплостойкость (на 41° по сравнению с исходным ППИ).

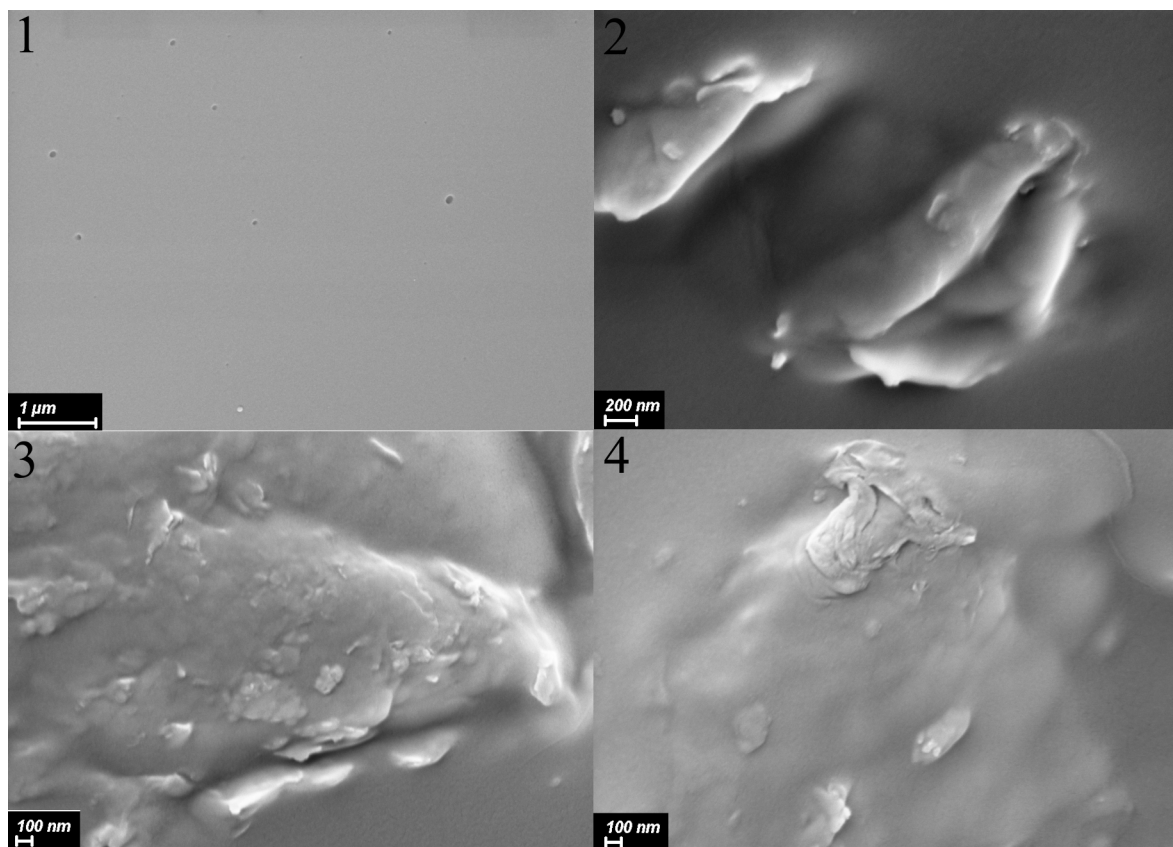


Рисунок 25 – СЭМ-изображения низкотемпературных сколов ППИ БЗФ-ДАДФМ с разным содержанием ММТ (1 – 0 %, 2 – 0,5 %, 3 – 1 %, 4 – 3 %)

Таким образом, увеличение содержания наполнителя приводит к увеличению теплостойкости и индекса термостойкости ППИ. Кроме того, введение уже 0,5 мас.% ММТ повышает напряжение при сжатии и модуль на сжатие ППИ примерно в 1,5 раза, по сравнению с немодифицированной полиимидной матрицей.

Рассмотренный метод синтеза позволяет получать высокотермостойкие открытопористые ППИ с различной плотностью и механическими свойствами, однако имеет серьезное ограничение – невозможность получения однородных образцов большой толщины. При лиофилизации больших объемов растворов солей ПАК возникает градиент плотности по высоте образцов и увеличивается время возгонки воды. Поэтому, для получения ППИ и пенокомпозитов далее рассматривается и другой метод.

3.2 Получение пенополиимидов на основе форполимерных комплексов

Метод получения ППИ на основе форполимеров из диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов также обладает рядом достоинств: «классический» метод термического вспенивания, возможность получения материалов с очень низкой плотностью и высокой термостойкостью, стабильность форполимерных порошков и использование в синтезе более экологичных растворителей (низших спиртов).

3.2.1 Влияние химического строения алифатических спиртов и ароматических ангидридов на процесс образования диэфиров тетракарбоновых кислот

Наряду со строением диангидридов и диаминов, химическая природа спирта, используемого при синтезе вспенивающей композиции (рисунок 26), является одним из факторов, определяющих свойства получаемых ППИ. Химическая структура спирта влияет на продолжительность реакции образования эфира и на структуру получаемого пеноматериала.

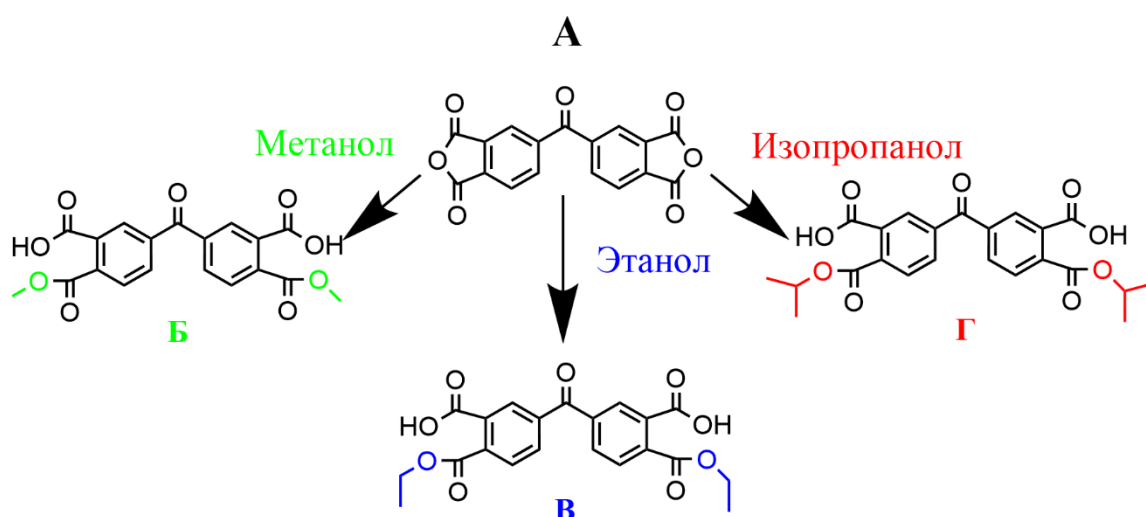


Рисунок 26 – Схемы получения диэфиров, полученных из диагидрида БЗФ (А) в метаноле (Б), этаноле (В) и изопропанол (Г)

На рисунке 27 приведены ^1H ЯМР-спектры диангирида БЗФ (рисунок 27, 1, DMSO-d_6) и диэфира на основе диангирида БЗФ и изопропилового спирта (рисунок 27, 2, CDCl_3 , 240 минут после начала реакции).

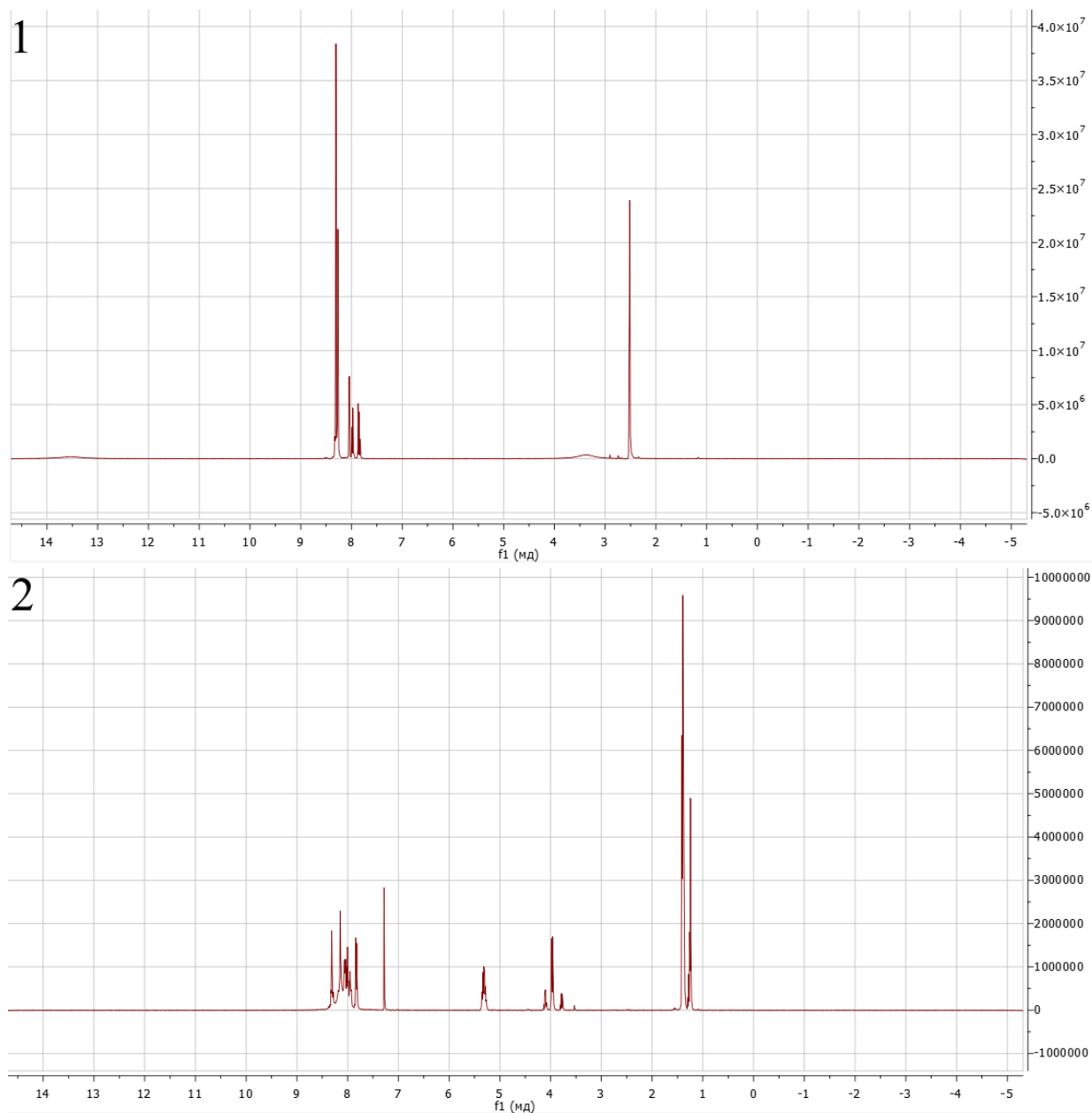


Рисунок 27 – ^1H ЯМР спектры диангирида БЗФ (1, δ , м.д.: 8,30; 8,04; 7,97; 7,87) и продукта взаимодействия диангирида БЗФ и изопропилового спирта (2, δ , м.д.: 8,31; 8,15; 8,00; 7,84; 5,32; 1,39)

Дублет в области 1,39 м.д. и септет около 5,32 относятся к протонам CH_2 и CH групп эфира, а сигналы с той же мультиплетностью, сдвинутые в область сильного поля (около 3,99 и 1,21 м.д.) относятся к остаточному спирту в образце.

Ход реакции контролировали методом ИК-спектроскопии. По полученным ИК-спектрам реакционной массы, отобранной в разные моменты времени, рассчитывали содержание эфиров в реакционных смесях. Содержание сложноэфирных групп рассчитывалось по уменьшению относительной интегральной интенсивности полос симметричных и асимметричных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ангидридных групп около 1850 см^{-1} и 1770 см^{-1} (рисунок 28), соответственно, в качестве реперной полосы использовали полосу $\text{C}=\text{C}$ колебаний около 1500 см^{-1} .

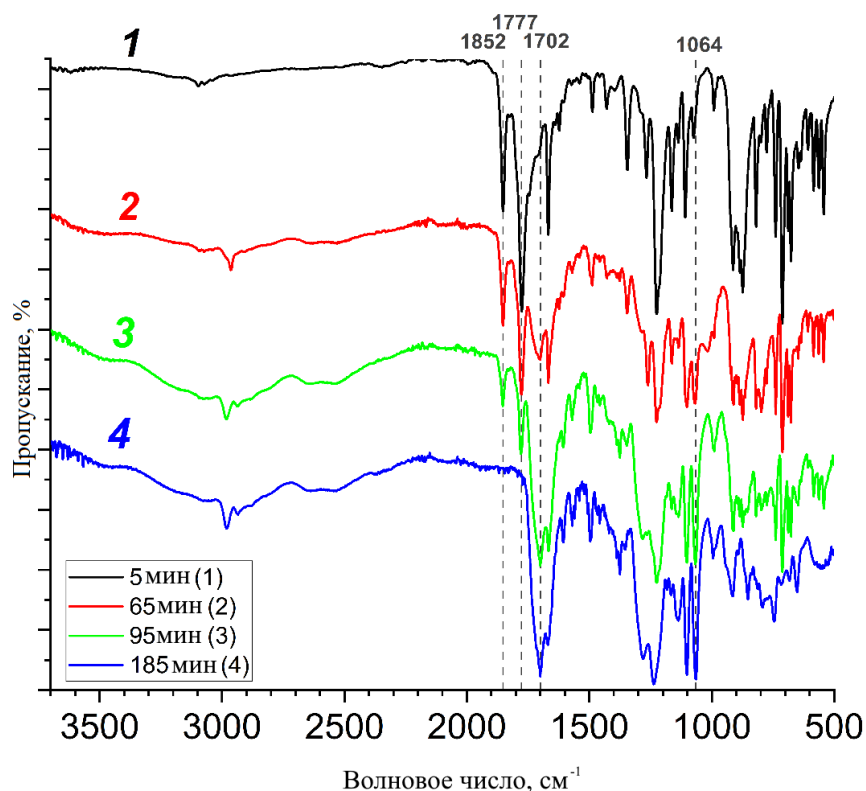


Рисунок 28 – ИК-спектры смеси диангирида БЗФ и этанола в различные моменты времени

Результаты показывают, что этерификация протекает наиболее быстро в метаноле и несколько медленнее в этаноле (35 и 40 мин соответственно, рисунок

29). В изопропиловом спирте процесс этерификации занимает существенно больше времени (150 мин), что, вероятно, связано со стерическими факторами и снижением реакционной способности спирта в реакции этерификации (вследствие положительного индукционного эффекта углеводородных заместителей у атома углерода, связанного с гидроксильной группой).

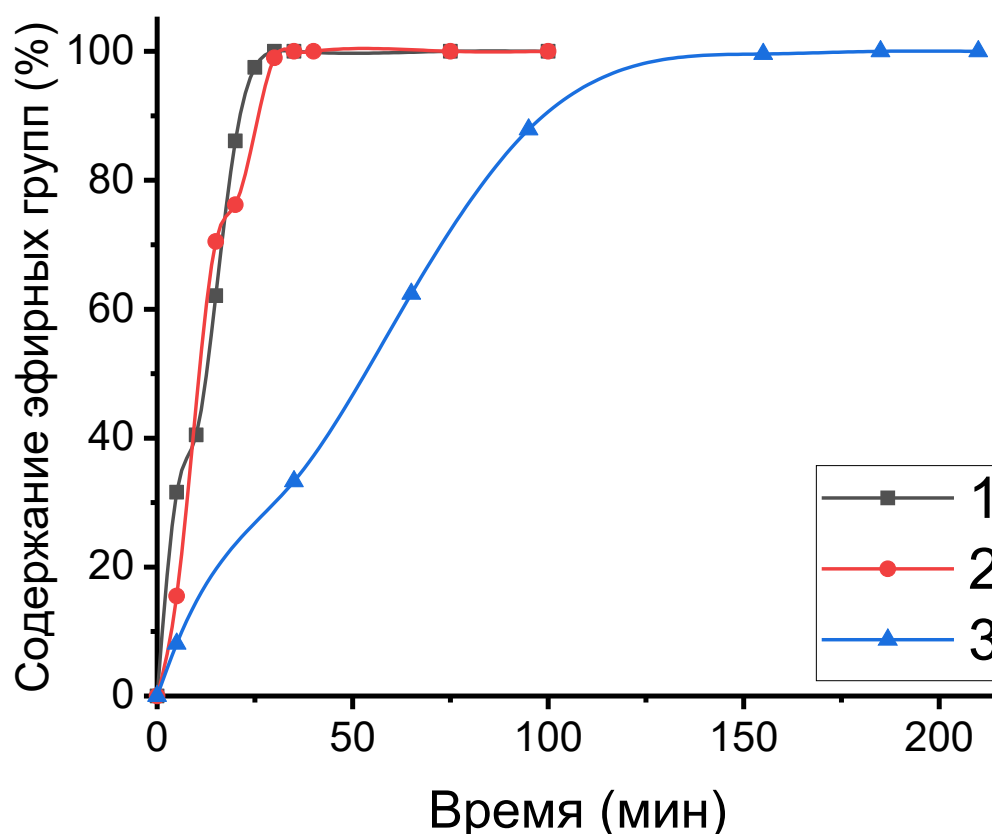


Рисунок 29 – Зависимость содержания эфирных групп в реакционной смеси от времени, где 1 – смесь диангидрида с метанолом, 2 – с этанолом, 3 – с изопропиловым спиртом

Дальнейшие синтезы эфиров тетракарбоновых кислот проводили в этаноле, т.к. его применение обеспечивает быстрое протекание реакции, при этом он наименее токсичен.

Химическая структура ароматических диангидридов также влияет на время реакции: в ряде систем на основе этанола и диангидридов БЗФ, ДФО и Р время прохождения реакции тоже отличается (рисунок 30).

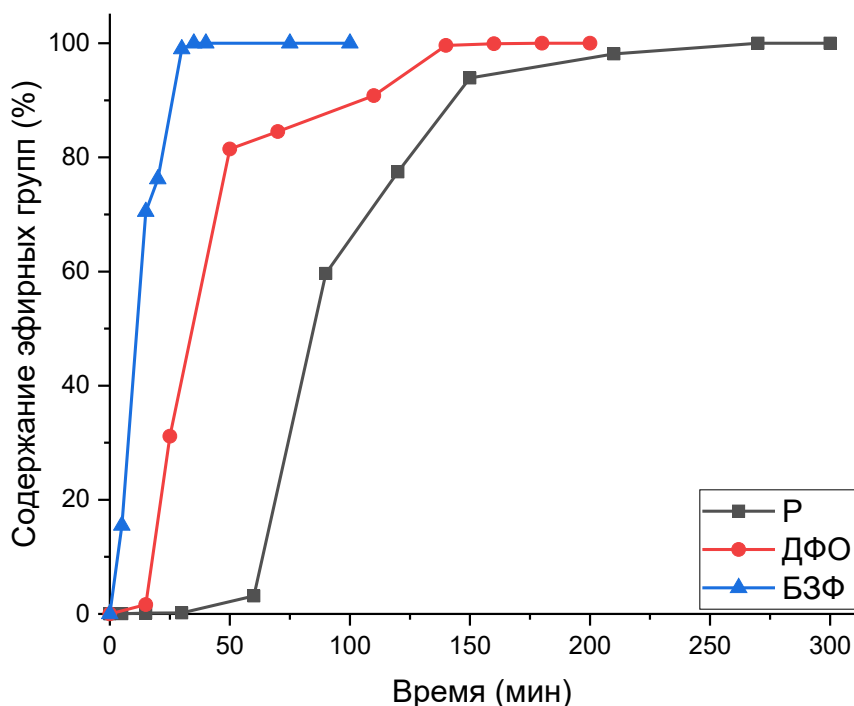


Рисунок 30 - Зависимость содержания эфирных групп в реакционной смеси различных диангидридов и этанола от времени

Наиболее быстро процесс образования эфира протекает в системе БЗФ-этанол, и начинается практически сразу. В случае применения диангидридов ДФО и Р наблюдается индукционный период, составляющий от 15 минут в случае ДФО до 30 минут в случае Р. Дальнейшая форма кривых схожа: после индукционного периода наблюдается быстрое увеличение содержания эфирных групп с последующим замедлением и выходом на плато. Разница в скоростях протекания реакции объясняется природой шарнирных групп в ангидридах: в БЗФ присутствует электроноакцепторная группа $C=O$, благодаря чему выше

электрофильность карбонильных атомов углерода, в ДФО и Р, наоборот, атом кислорода является донором электронов.

Далее, при внесении в растворы эфиров диаминов, происходит образование форполимерных комплексов (подходы к их строению представлены на рисунках 10 и 13), при термообработке которых образуются ППИ.

3.2.2 Подбор условий термообработки синтезированных форполимеров на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов

Режим термообработки при получении полиимидных пен и пенокомпозитов - один из ключевых факторов, влияющий их конечные свойства. Согласно литературным данным, процесс имидизации (схемы, учитывающие разные подходы к строению форполимерных комплексов, представлена на рисунках 12 и 13) начинается в диапазоне температур 100 °С - 120 °С, а в отдельных случаях частичная имидизация может проходить и при более низких температурах, от 60 °С (при длительной выдержке до 24 ч) [63]. При этом, формирование пористой структуры пеноматериала происходит в первые несколько минут термообработки при выделении газообразных продуктов реакции – воды и спирта, которые играют роль пенообразующих агентов. На кривых ТГА форполимеров (рисунок 31) можно выделить три основные области потери массы: 80 °С - 90 °С – удаление из порошка форполимера адсорбированной воды и спирта; 120 °С - 230 °С - удаление воды и спирта, выделяющихся при имидизации; область выше 250 °С – остаточная имидизация и деструкция ПАВ КТ-6.

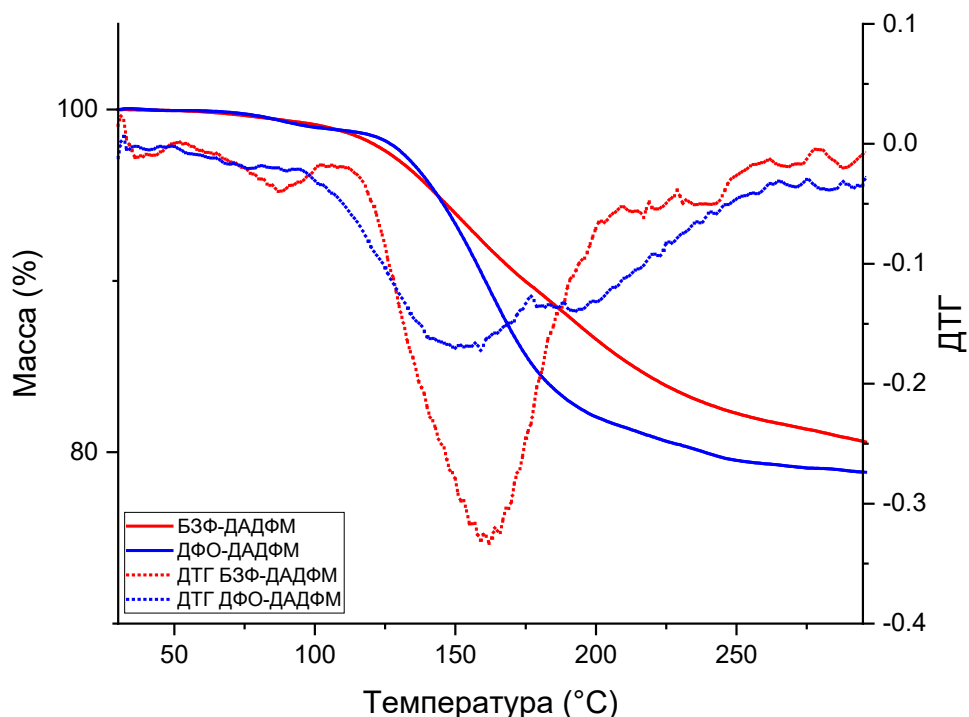


Рисунок 31 – Кривые ТГА форполимеров БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ, и их первые производные (ДТГ)

В форполимере БЗФ-ДАДФМ процесс потери массы в результате имидизации начинается несколько позже, чем в ДФО-ДАДФМ. Это, вероятно, обусловлено более поздним переходом в текучее состояние и быстрым последующим отверждением системы, замедляющими выход летучих продуктов. В форполимере на основе диангирида ДФО в области 130 °С - 250 °С наблюдается два пика потери массы – около 150 °С и 190 °С, что может быть связано с двумя процессами: образованием имидного цикла внутри форполимера (пик около 150 °С) и последующей конденсацией между этими олигомерами (менее интенсивный пик около 190 °С). В системе БЗФ-ДАДФМ эти процессы происходят практически одновременно.

Для выбора оптимальной температуры получения ППИ навески форполимеров БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ одинаковой массы (0,1 г) с размерами частиц менее 250 мкм нагревали в диапазоне наиболее интенсивной

потери массы (рисунок 31) при 130 °С, 160 °С, 190 °С, 220 °С и 250 °С в течение 30 мин (рисунок 32).

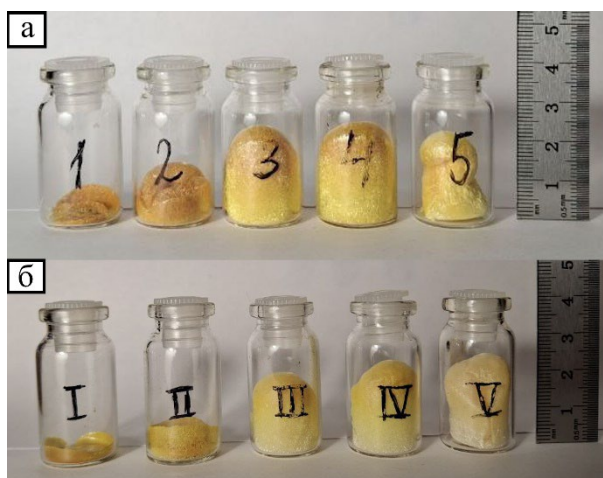


Рисунок 32 – Образцы форполимеров БЗФ-ДАДФМ (а) и ДФО-ДАДФМ (б) после нагревания при 130 °С, 160 °С, 190 °С, 220 °С и 250 °С (1-5 и I-V соответственно).

Согласно визуальным наблюдениям, оптимальными являются температуры 190 °С – 220 °С: при 130 °С и 160 °С вспененный материал занимает значительно меньший объем, а при 250 °С - не сохраняет исходную форму. Вероятно, это связано с тем, что температура термообработки практически равна температуре стеклования получаемых полимеров и при нагреве получаемая полиимидная пена переходит из стеклообразного в вязкотекучее состояние, из-за чего деформируется ячеистая структура.

Пористая структура полученных полиимидных пен различается в зависимости от химического строения и температуры термообработки (рисунок 33). Повышение температуры термообработки предполимера приводит к увеличению размеров пор получаемых полиимидов: средний размер пор увеличивается от 170 мкм при 160 °С до 444 мкм при 250 °С для БЗФ-ДАДФМ и от 183 мкм при 160 °С до 394 мкм при 250 °С для ДФО-ДАДФМ. При повышении температуры до 250 °С неоднородность ячеистой структуры образцов также существенно увеличивается, что приводит к разбросу размеров пор от 100 мкм до 1 мм.

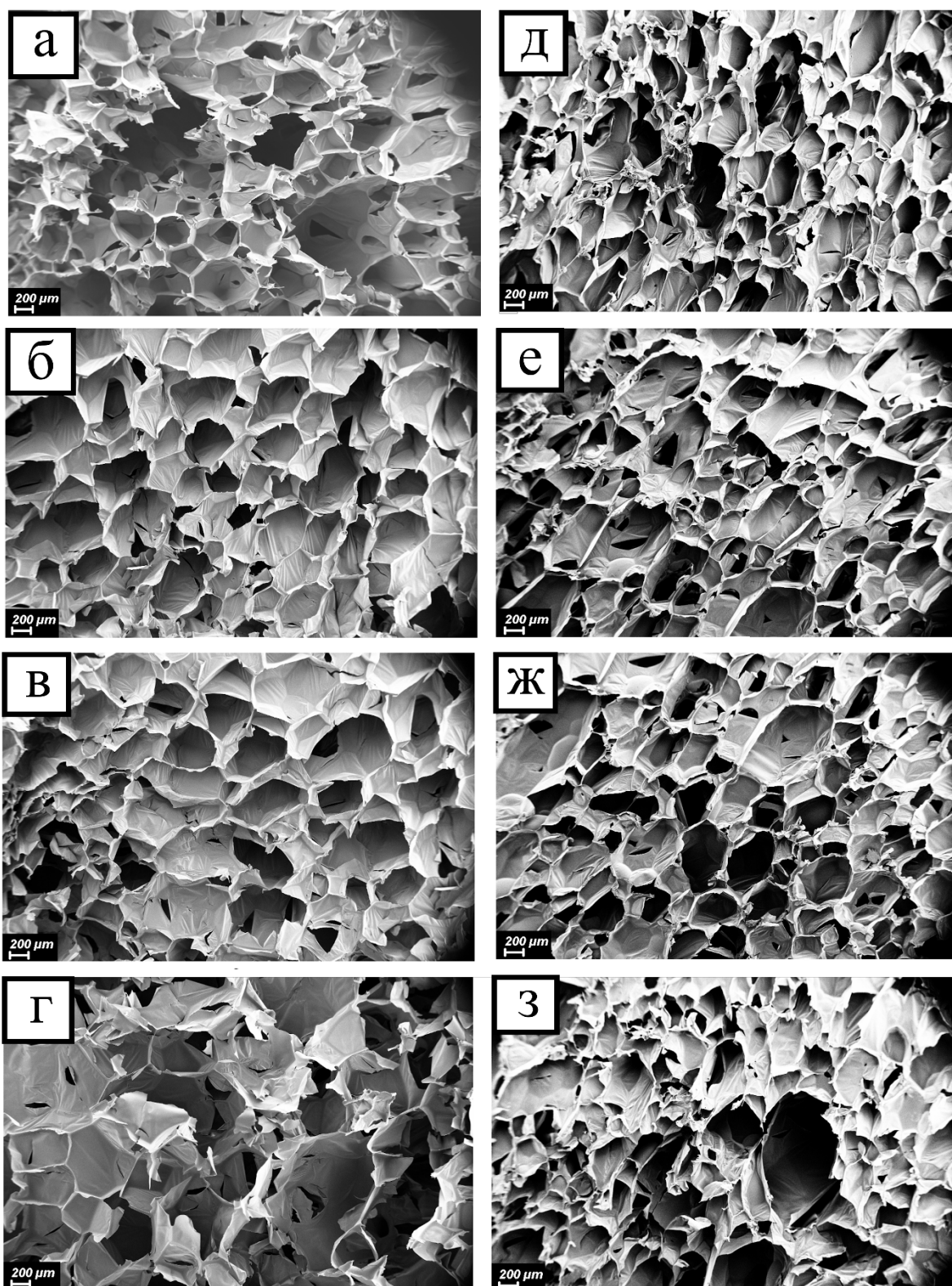


Рисунок 33 – СЭМ Изображения поверхностей излома образцов ППИ БЗФ-ДАДФМ (а-г) и ДФО-ДАДФМ (д-з), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при различных температурах: 160 °С (а и д), 190 °С (б и е), 220 °С (в и ж) и 250 °С (г и з)

На основе данных о массе и геометрических размерах полученных образцов были рассчитаны их плотности (таблица 8). Поскольку при 130 °С и 250 °С формирование однородной пористой структуры не происходит, корректное вычисление плотностей затруднительно.

Таблица 8 – Плотность ППИ, полученных при разных температурах

Температура, °С	ρ БЗФ-ДАДФМ, кг/м ³	ρ ДФО-ДАДФМ, кг/м ³
130	-	-
160	22,6±3,3	33±4
190	11,0±1,7	12,4±1,9
220	8,0±1,4	10,3±1,1
250	-	-

Таким образом, оптимальная температура термообработки, позволяющая получать образцы ППИ, сохраняющие форму, обладающие относительно равномерной структурой и наименьшей плотностью, составляет 190 °С – 220 °С.

3.2.3 Исследование процесса образования пенополиимидов из синтезированных форполимеров

Химические процессы, протекающие в пенообразующих форполимерах при термообработке, влияют на свойства конечного материала. Однако, в литературе отсутствуют подробные данные о влиянии процесса термообработки на молекулярную массу получаемых ППИ, что связано с инертностью большинства описанных ППИ к органическим растворителям. Для исследования процесса имидизации и получения данных о молекулярно-массовых характеристиках пенополиимидов был синтезирован форполимер из диэфира 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенокси) бензола (Р) и 4,4'-бис(4-аминофенокси) дифенилсульфона (п-СОД), ППИ на основе которого растворимы в ДМФА. ИК-спектры порошков

исходных соединений и продукта их взаимодействия представлены на рисунке 34, ^1H ЯМР-спектры – на рисунке 35.

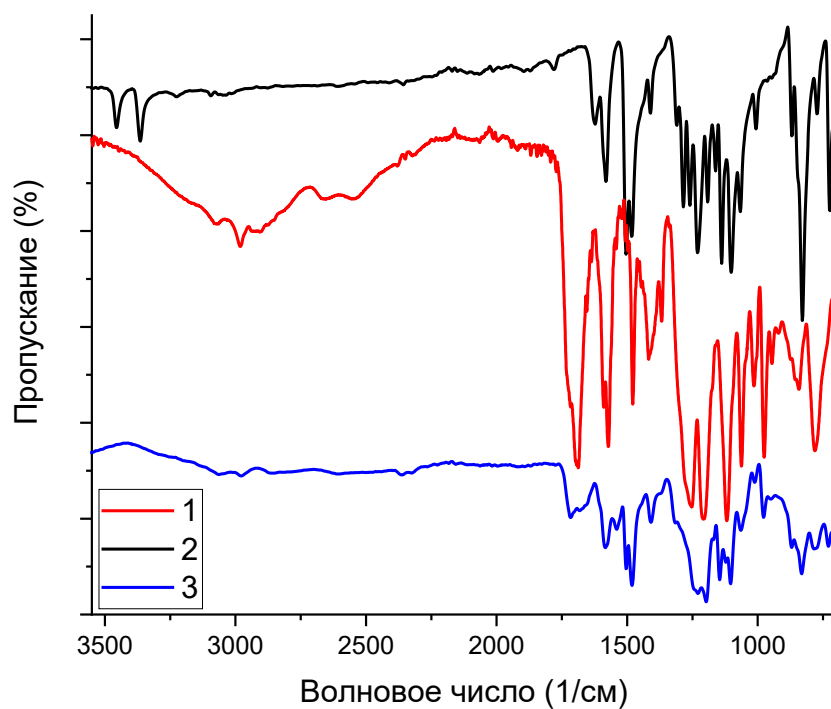


Рисунок 34 – ИК-спектры диэфира Р (1), диаминa п-СОД (2) и форполимера, полученного на их основе (3)

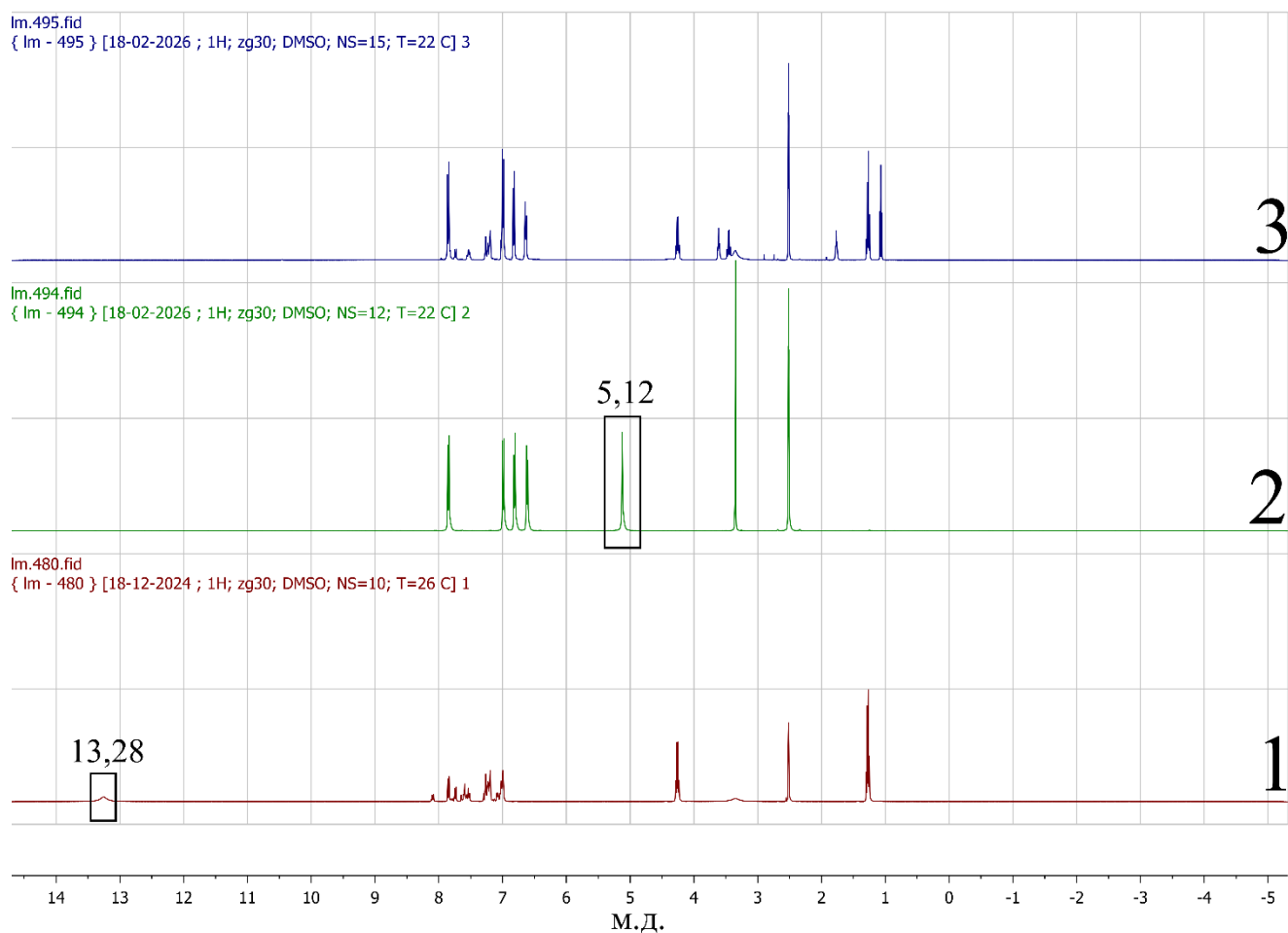


Рисунок 35 – ^1H ЯМР-спектры диэфира Р-Ет (1, δ , м.д.: 13,28; 8,08; 7,84; 7,73; 7,50; 7,19; 7,00; 4,25; 1,27), диамина п-СОД (2, δ , м.д.: 7,84; 6,98; 6,80; 6,62; 5,12), форполимера Р-п-СОД (3, δ , м.д.: 7,97; 7,84; 7,73; 7,50; 7,19; 7,01; 6,81; 6,65) в DMSO-d_6

Строение химических соединений представлено на рисунке 36, строение форполимера представлено согласно [63].

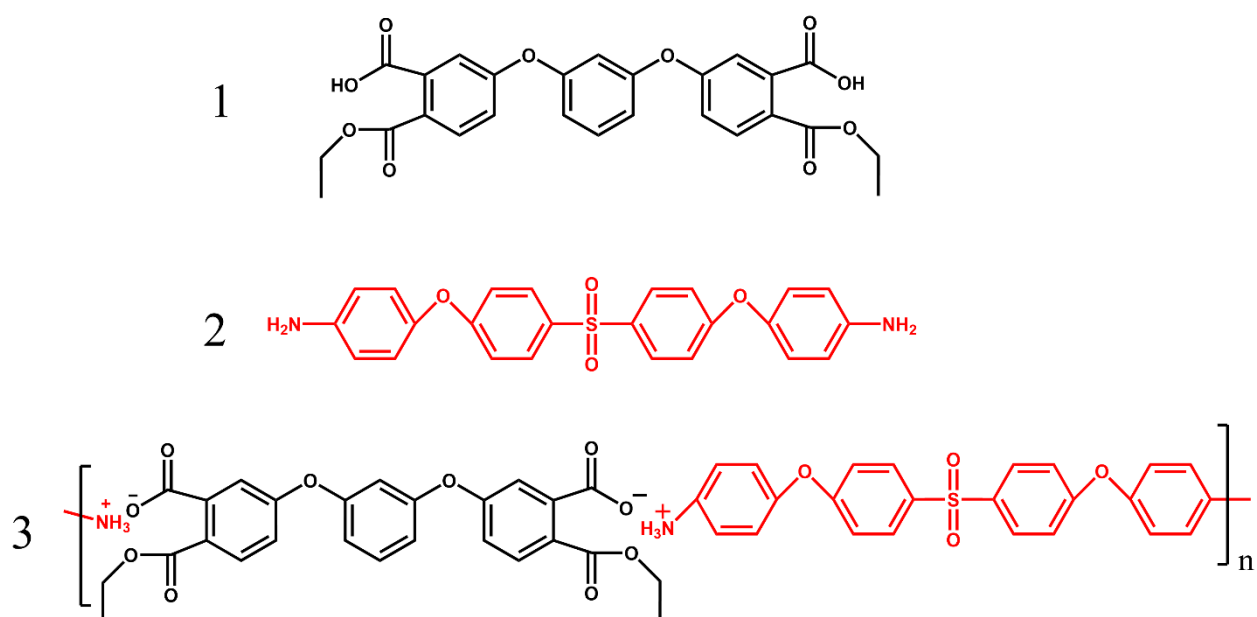


Рисунок 36 – Строение диэфира Р-Ет (1), диаминa п-СОД (2) и форполимерного комплекса на их основе (3)

Завершение реакции взаимодействия эфира и амина подтверждается исчезновением в ИК-спектре форполимера (рисунок 34, 3) полос свободных аминогрупп около 3450 и 3350 см⁻¹ (рисунок 34, 2), а также широкой полосы около 3300-2800 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям О-Н карбоксильной группы (рисунок 34, 1). Аналогично в ЯМР-спектре форполимерного комплекса (рисунок 35, 3) отсутствует пик аминогрупп около 5,12 м.д. и уширенный пик карбоксильного протона около 13,28 м.д. Это свидетельствует об образовании промежуточного комплекса при взаимодействии эфира и амина, как отмечается в работах [55-63].

Далее проводили термообработку полученного форполимера (рисунок 36, 3) при 190 °С в течение 5 - 240 мин, а молекулярно-массовые характеристики полученных растворимых вспененных образцов исследовали методом ГПХ (таблица 9, рисунок 37).

Таблица 9 – Молекулярно-массовые (ММ) характеристики образцов ППИ Р-п-СОД при разном времени прогрева, в ДМФА

Время термообработки, мин	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	PDI
0	4,36	5,24	1,202
5	8,63	14,36	1,664
15	11,88	22,00	1,851
30	15,04	27,82	1,849
60	15,17	29,06	1,916
90	15,38	29,85	1,940
120	15,40	30,15	1,958
240	17,93	35,29	1,968

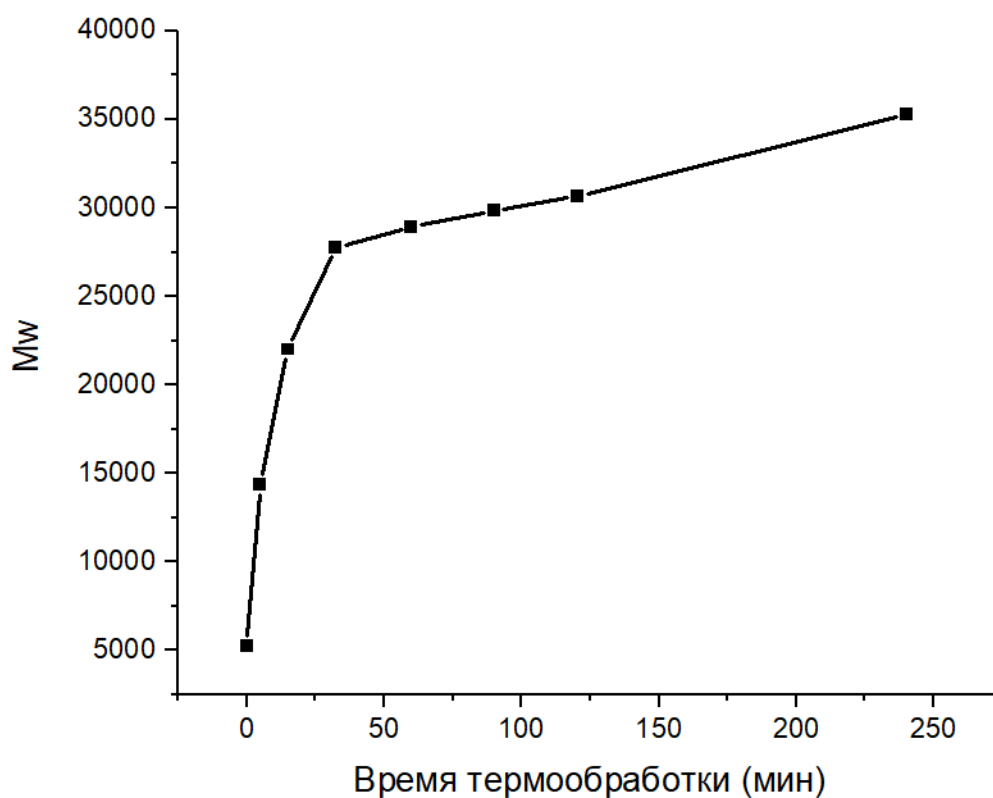


Рисунок 37 – Зависимость M_w форполимера Р-п-СОД от времени термообработки

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе термообработки происходят химические превращения как внутри олигомеров (форполимерных комплексов), так и в ходе их конденсации по концевым группам. На рисунке 37 замечен участок быстрого увеличения ММ в течение первых 30 мин, затем процесс замедляется, что связано с нарастанием молекулярной массы и физическим ограничением подвижности макромолекул. Дальнейший прогрев форполимера приводит к более медленному нарастанию ММ. Коэффициент полидисперсности системы с увеличением времени термообработки приближается к 2, что характерно для линейной поликонденсации.

Образцы с различной ММ, которые были получены выше, также исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 38).

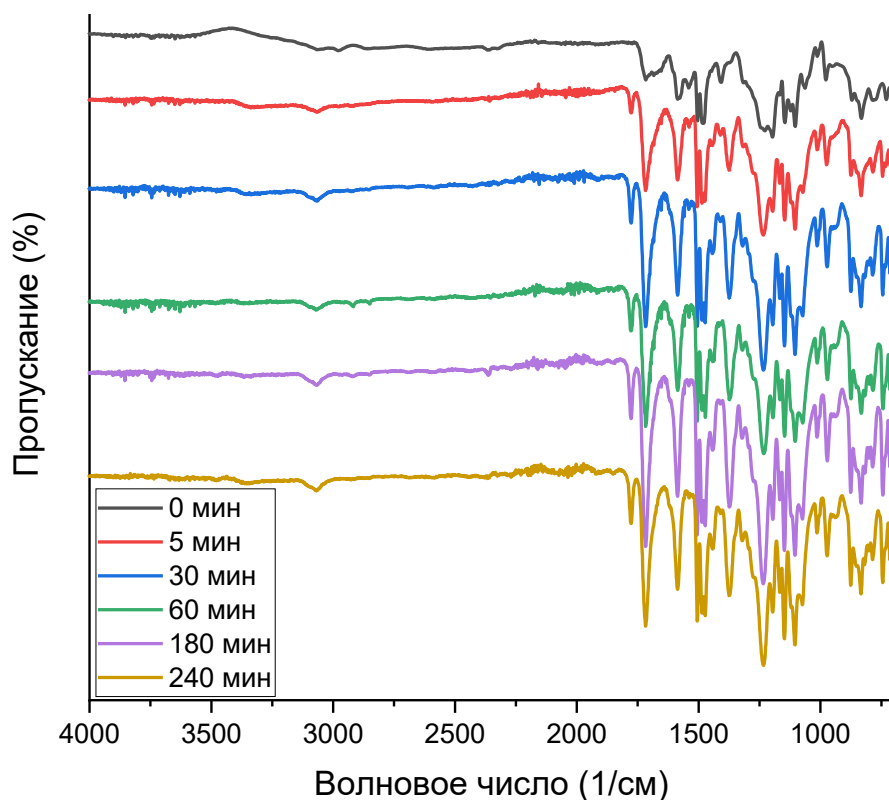


Рисунок 38 – ИК-спектры форполимера Р-п-СОД при различном времени прогрева (область 4000 см^{-1} - 700 см^{-1})

В спектрах всех прогретых образцов наблюдается характеристические полосы ароматических валентных колебаний: $C_{ar}-H$ при 3070 см^{-1} и $C_{ar}=C_{ar}$ при 1587 см^{-1} и 1511 см^{-1} ; серия полос, отвечающих валентным и деформационным колебаниям имидного цикла: $C=O$ при 1780 см^{-1} и 1718 см^{-1} , $C-N$ при 1374 см^{-1} и 743 см^{-1} (рисунок 39).

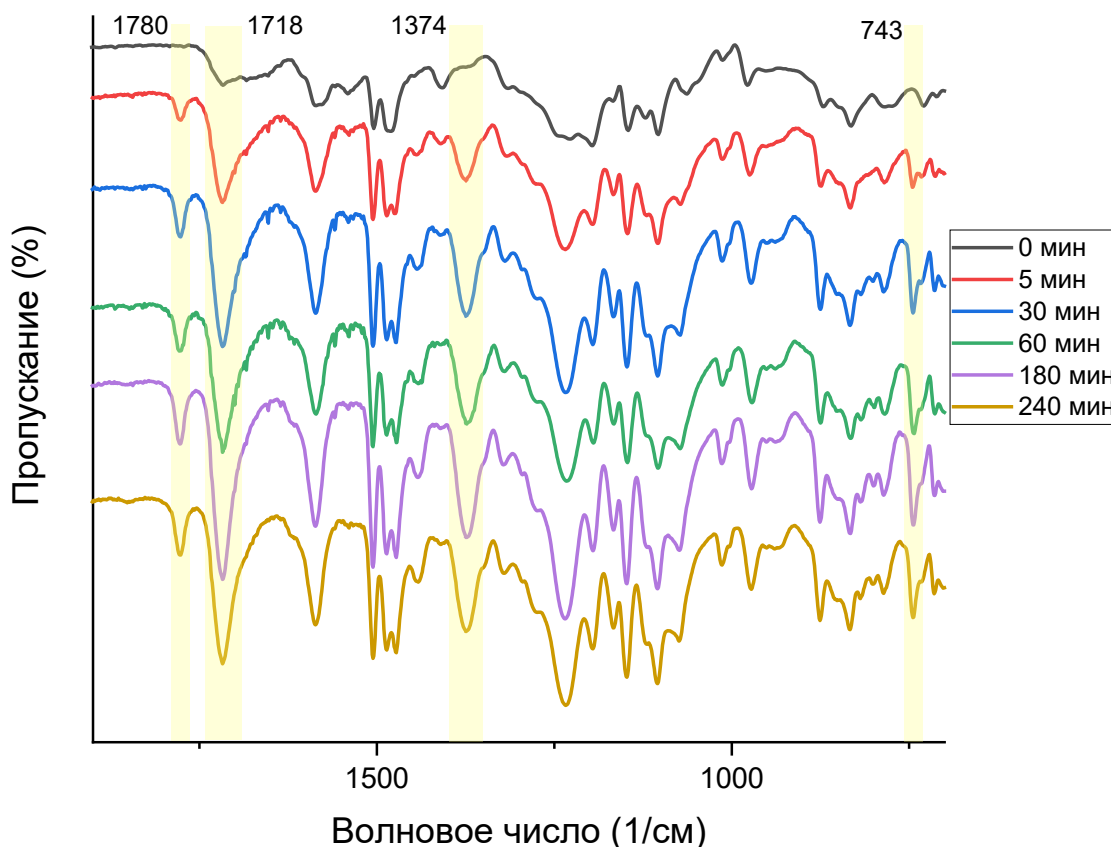


Рисунок 39 – ИК-спектры форполимера Р-п-СОД при различном времени прогрева (область 1900 см^{-1} - 700 см^{-1})

Полосы, соответствующие колебаниям имидного цикла ($C=O$ при 1780 см^{-1} и 1718 см^{-1} , $C-N$ при 1374 см^{-1} и 743 см^{-1}), возникают в спектрах практически сразу в начале прогрева. Расчет степени имидизации этих систем показал (таблица 10), что максимальная степень достигается в образце, прогретом в течение 90 минут, после чего несколько уменьшается. Таким образом, можно предположить, что образование имидного цикла из комплексов в форполимерах происходит в первые

5 мин - 30 мин термообработки, а далее происходит процесс поликонденсации с образованием в полимерной цепи с амидокислотными фрагментами (рисунок 40) и дальнейшим формированием из них имидных циклов.

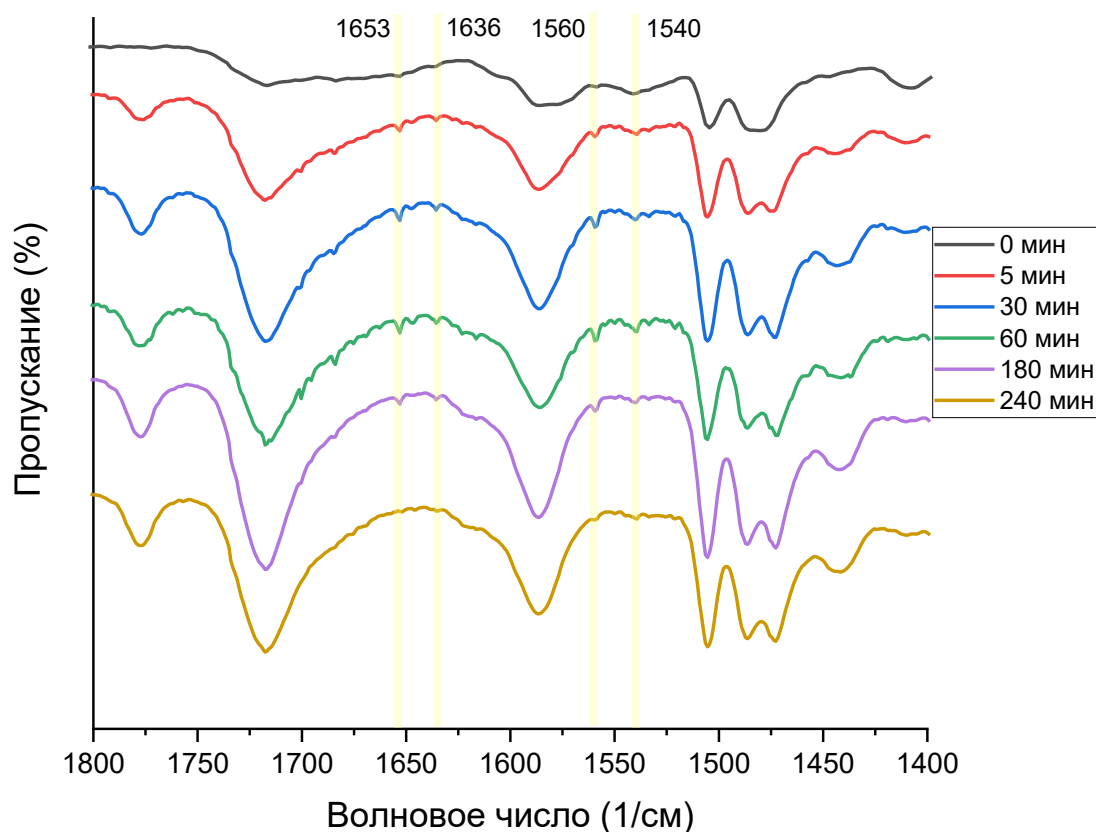


Рисунок 40 – ИК-спектры форполимера Р-п-СОД при различном времени прогрева (область 1800 см^{-1} - 1400 см^{-1})

На образование амидокислотных фрагментов указывает появление сразу после начала прогрева группы новых полос колебаний низкой интенсивности в области 1653 см^{-1} и 1636 см^{-1} , отвечающих валентным $\text{C}=\text{O}$ колебаниям и 1560 см^{-1} , 1540 см^{-1} , отвечающим деформационным N-H колебаниям амидокислоты. Наличие амидокислотных групп также подтверждается протонной ЯМР-спектроскопией (рисунок 41, пик около 10,48 м.д.). Также обнаруживается сигнал протонов аминогрупп (рисунок 41, 5,32 м.д.).

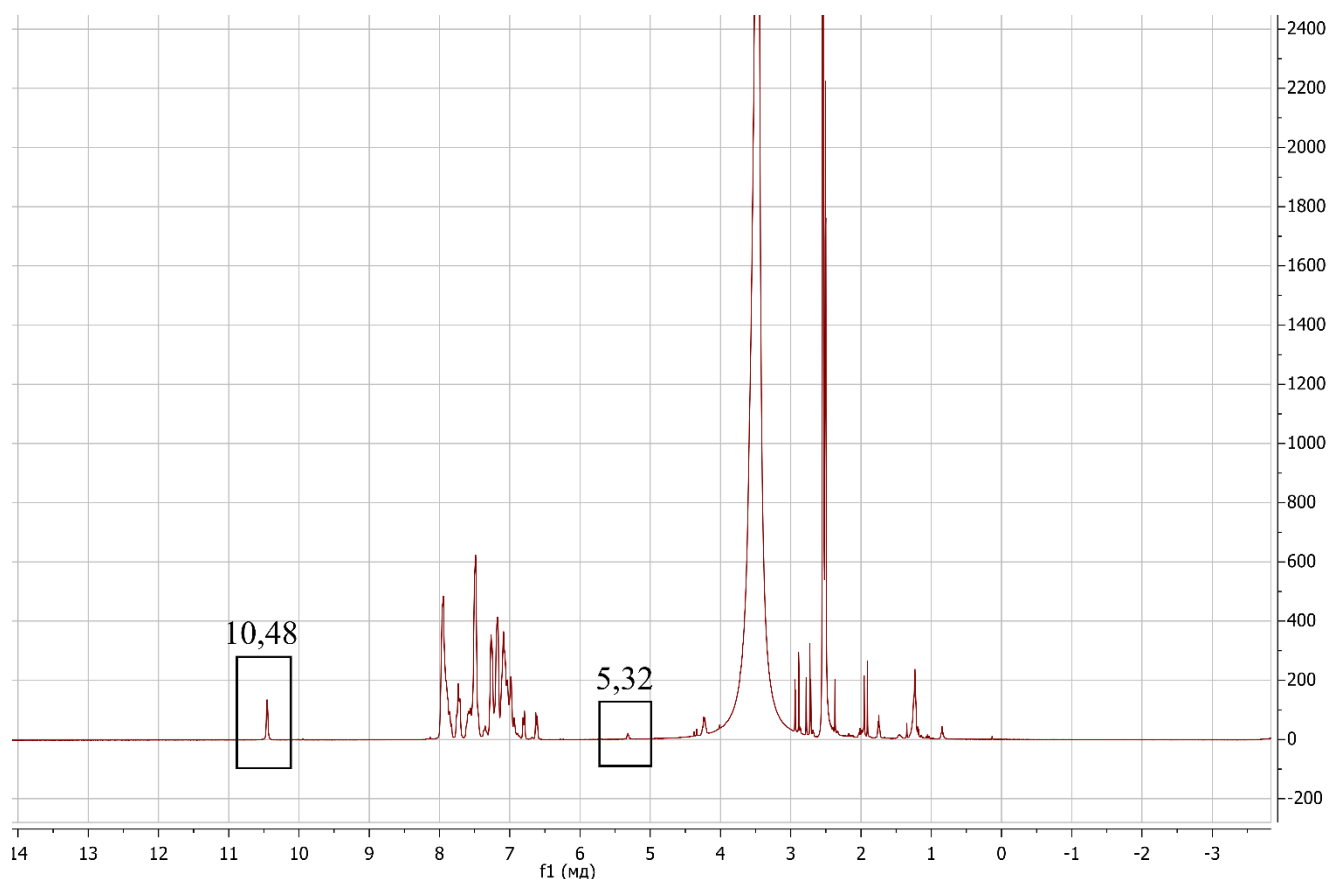


Рисунок 41 – ^1H ЯМР-спектр форполимера Р-п-СОД через 30 минут термообработки при 190 °С

Таким образом, данные спектроскопии позволяют предположить, что в первые моменты термообработки происходит образование имидных циклов внутри олигомеров (форполимеров) с концевыми эфирными и аминогруппами (сигналы протонов которых есть ЯМР спектре спустя полчаса прогрева). Далее происходит конденсация олигомеров с нарастанием молекулярной массы. Следует отметить, что в литературе наличие амидокислотных групп в форполимерах при промежуточном прогреве объясняется только как переходная форма при образовании имида внутри молекулы форполимера, тем не менее, отмечается их длительное существование [63]. Схема протекающих химических процессов при термообработке форполимерных композиций представлена на рисунке 42.

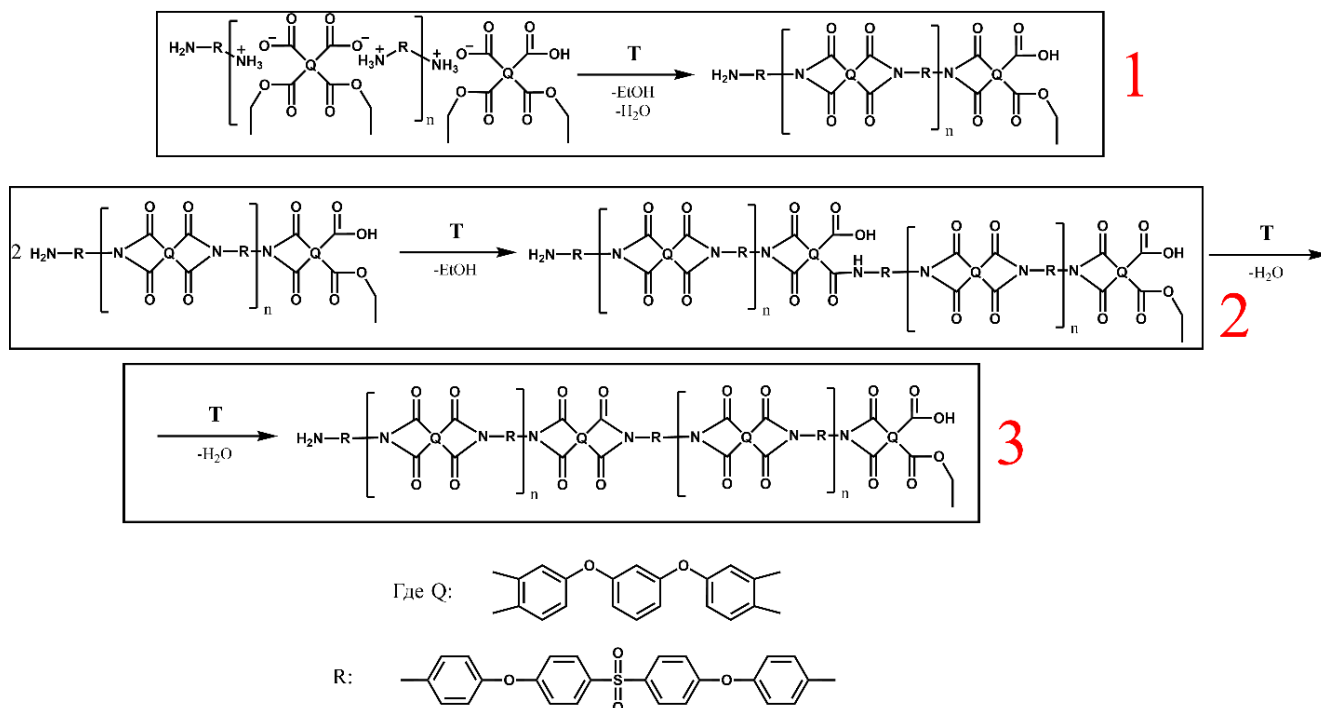


Рисунок 42 – Схема образования ППИ из форполимера при термообработке, где 1 – имидизация комплексов, 2 – конденсация олигомеров с образованием полимерной цепи, содержащей амидокислотные группы, 3 – завершение имидизации в полимерной цепи

Полученные данные согласуются с результатами ИК-спектроскопии других форполимеров (рисунок 43), а также с данными ДСК (рисунок 44).

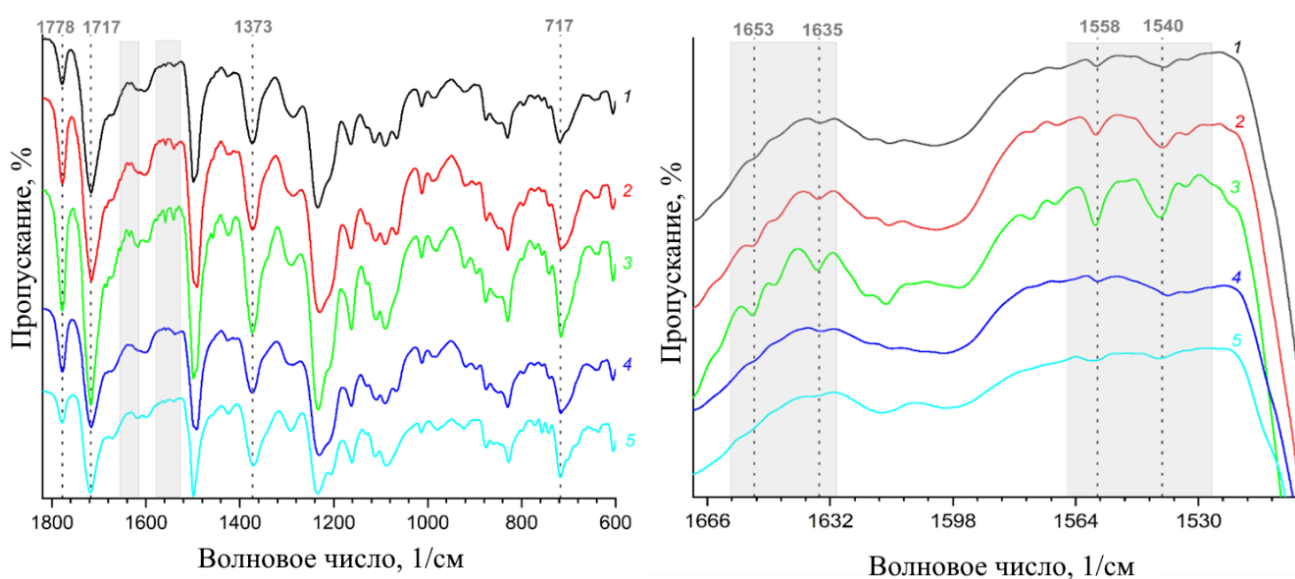


Рисунок 43 – ИК-спектры ППИ БЗФ-ДАДФЭ, прогретых при 190 °С в течение 5 мин (1), 20 мин (2), 40 мин (3), 60 мин (4), 240 мин (5)

На рисунке 42 представлены спектры образцов пенополиимида БЗФ-ДАДФЭ, прогретых при 190 °С в течение 5 мин - 240 мин. В спектрах всех образцов наблюдается характеристические полосы ароматических валентных колебаний: $C_{ар}-H$ при 3067 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} и $C_{ар}=C_{ар}$ при 1599 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} ; серия полос, отвечающих валентным и деформационным колебаниям имидного цикла: $C=O$ при 1778 cm^{-1} и 1717 cm^{-1} , $C-N$ при 1373 cm^{-1} и 717 cm^{-1} , полоса валентных колебаний $C=O$ бензофенонового фрагмента в виде плеча средней интенсивности при 1670 cm^{-1} , а также полосы 1653 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , и 1560 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , подтверждающие образование полиамидокислотных звеньев.

Количественную оценку степени имидизации осуществляли по относительной интегральной интенсивности полосы $C-N$ колебаний при 1370 cm^{-1} (аналитическая полоса), используя в качестве полосы внутреннего стандарта одну из полос $C_{ар}=C_{ар}$ колебаний при 1510 cm^{-1} . Полученные значения степени имидизации образцов представлены в таблице 10, где за 100 % взяли наибольшую интенсивность полосы $C-N$ колебаний относительно полосы при 1500 cm^{-1} .

Таблица 10 – Зависимость степени имидизации образцов ППИ от времени прогрева при 190 °С

Время термообработки, мин	5	20	40	60	90	240
Степень имидизации Р-п-СОД, %	82	90	87	95	100	88
Степень имидизации БЗФ-ДАДФЭ, %	97	98	100	83	93	98
Степень имидизации ДФО-ДАДФЭ, %	87	100	93	96	91	88

Из анализа спектров и данных таблицы 10 следует, что процесс имидизации форполимеров при данной температуре заканчивается в течение 20 мин - 90 мин,

однако дальнейший прогрев приводит к незначительному снижению степени имидизации. Вероятно, это связано с образованием амидокислотных звеньев при конденсации олигомеров, которые из-за увеличения ММ и ограничения подвижности цепей не образуют имидные циклы.

Косвенным признаком изменения ММ также является тепловой эффект, который прослеживается на кривых ДСК образцов с промежуточным прогревом (рисунок 44, 5 минут и 30 минут). Для образца, прогретого в течение 4 часов, наблюдается только эффект, соответствующий переходу системы в высокоэластическое состояние.

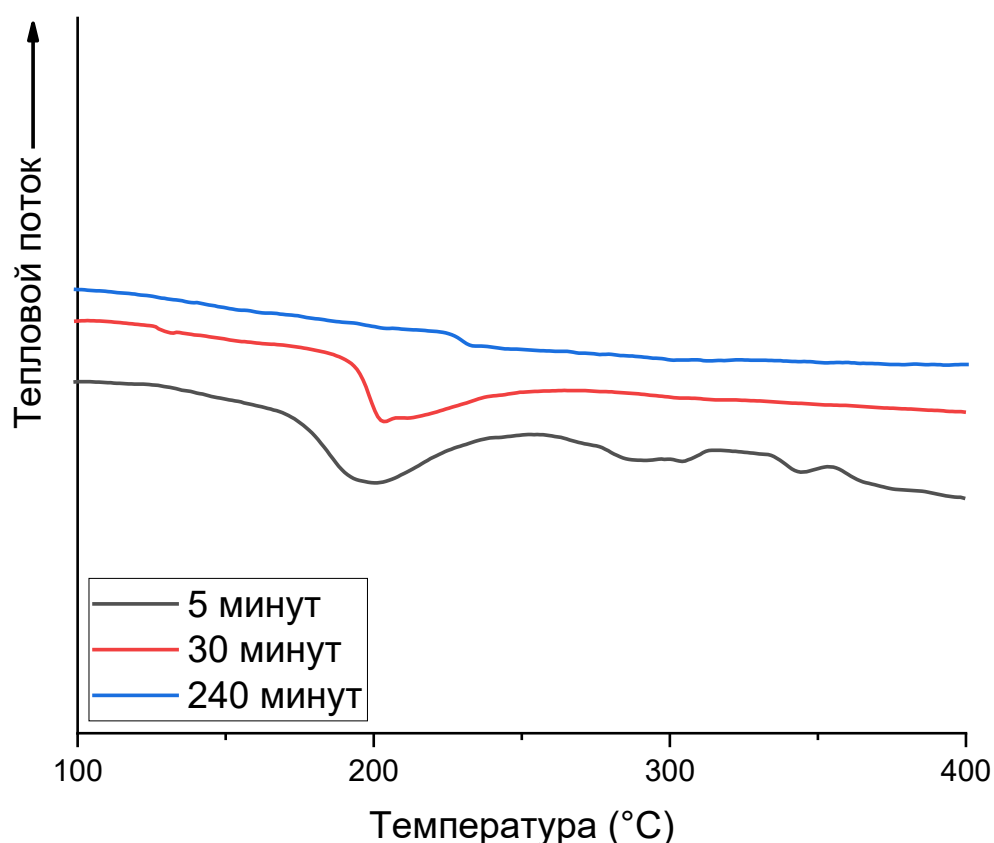


Рисунок 44 – Кривые ДСК образцов форполимера Р-п-СОД при различном времени термообработки при 190 °С (первые сканы)

Эндотермический эффект при переходе полимера в высокоэластическое состояние обычно виден на кривой ДСК как перегиб (рисунок 44, 240 мин). Большая площадь и форма эффектов, наблюдаемых для образцов, прогретых 5 и 30 мин, свидетельствует о параллельном протекании других процессов, вероятнее всего, удалении спирта при конденсации и воды при циклизации амидокислотных звеньев. С увеличением времени прогрева этот пик на кривых смещается к большим температурам, что также свидетельствует об увеличении ММ. Также с увеличением ММ связано постепенное упрочнение ППИ при длительном прогреве (таблица 11).

Таблица 11 – Механические характеристики образцов пенополиимидов, полученных при термической обработке (190 °С) в течение разного времени, на примере ДФО-ДАДФЭ

Время термообработки, мин	Е, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
60	109±12	8,2±0,8
180	190±11	10,2±1,3
240	198±16	12,5±1,9

При увеличении времени термообработки до 4 часов удастся достичь наибольших значений модуля и прочности ППИ, что согласуется с данными ЭЖХ (рисунок 37). При дальнейшем прогреве механические свойства ППИ практически не изменяются. Таким образом, при выборе режима термообработки пенообразующих форполимеров на основе диэфиров и диаминов представляется корректным ориентироваться не на степень имидизации, на которую чаще всего ориентируются в литературе, а на данные хроматографии и механических испытаний. В таком случае термообработка в течение 4 часов при 190 °С является оптимальным режимом.

3.2.4 Морфологические особенности ППИ, получаемых на основе пенообразующих форполимеров

Необходимо отметить, что особенности пористой структуры ППИ также значительно влияют на их свойства. Для получения равномерных пористых систем на основе пенообразующих форполимеров требуется введение ПАВ. Согласно имеющимся данным, оптимальными системами для получения ППИ рассматриваемым методом являются перфторированные неионогенные ПАВ [116]. Среди отечественных коммерчески доступных ПАВ таким является КТ-6, разработанный и производимый в ГИПХ. Оптические фотографии ППИ ДФО-ДАДФЭ, полученного без КТ-6 (1) и с КТ-6 (2) показаны на рисунке 45.

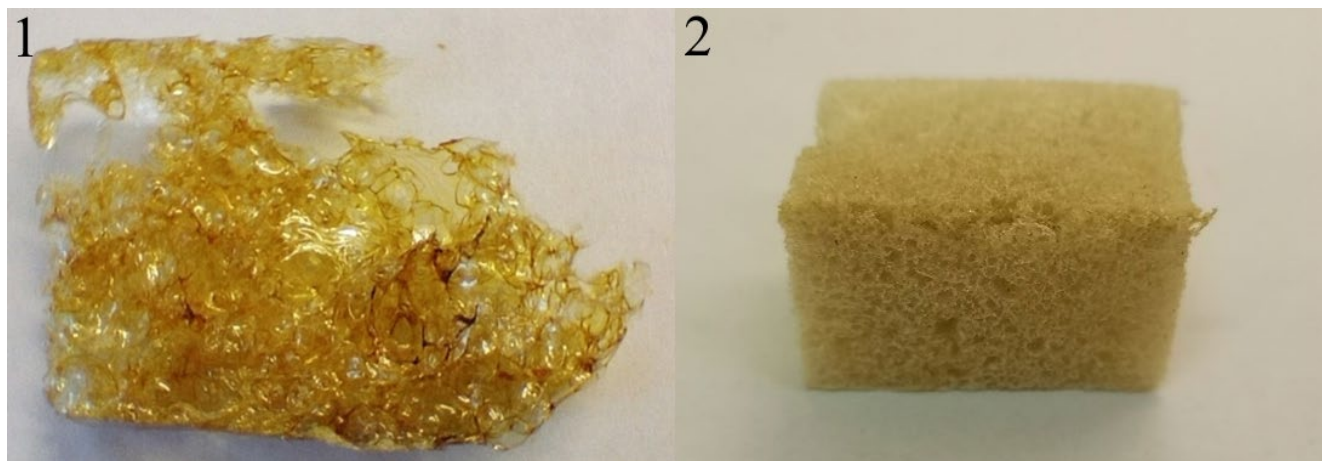


Рисунок 45 – Фотографии ППИ ДФО-ДАДФЭ: 1 – без ПАВ, 2 – с введением 3,5 мас.% КТ-6

Из фотографий видно, что без использования ПАВ КТ-6 получить пеноматериал с однородной ячеистой структурой не удастся. В связи с этим, в дальнейшем для получения ППИ использовали композиции, содержащие 3,5 мас.% КТ-6. Помимо ПАВ, на ячеистую структуру влияет и размер фракции пенообразующей композиции, используемой для получения ППИ (рисунок 46).

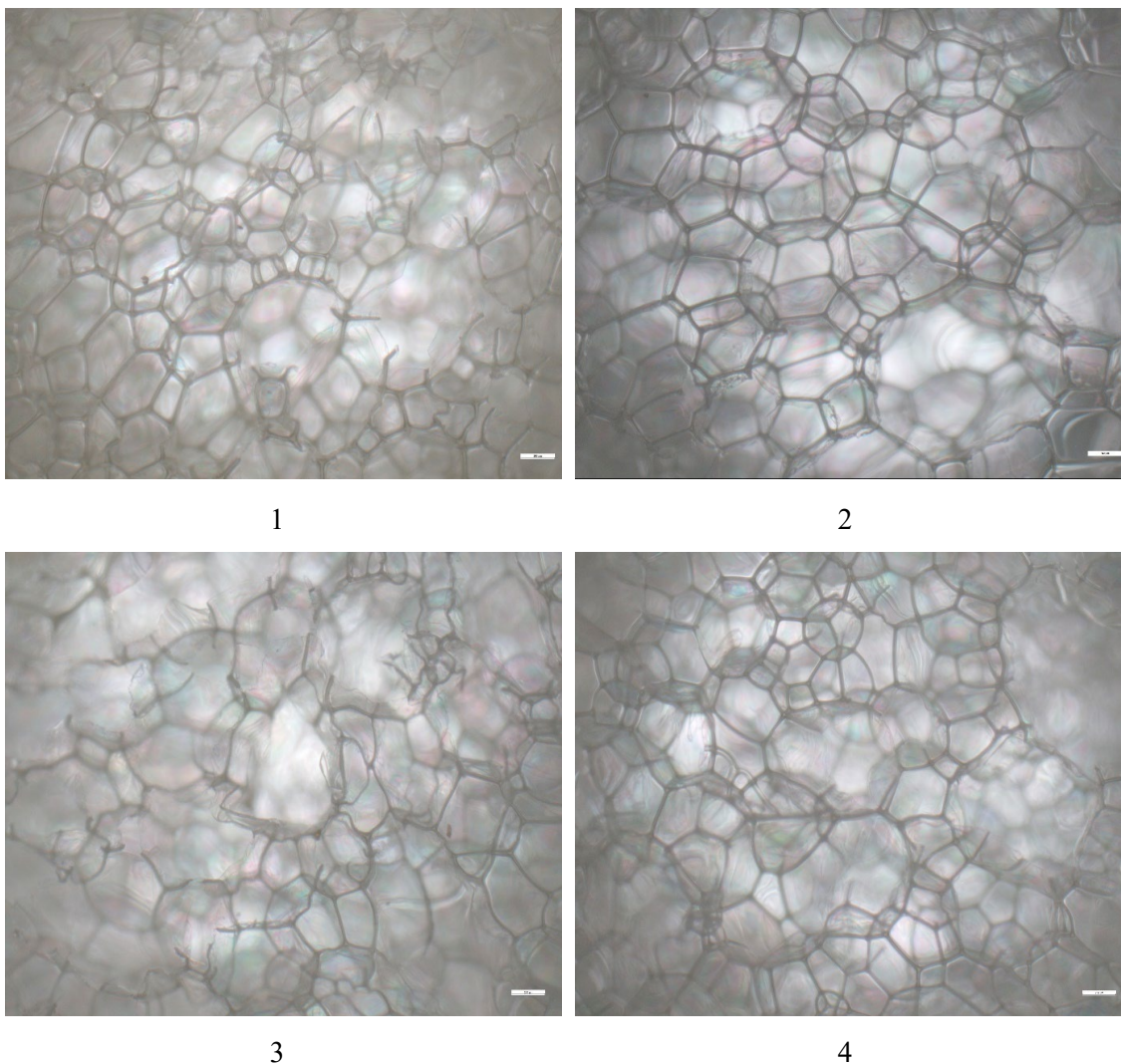


Рисунок 46 – Оптические микрофотографии низкотемпературных сколов образцов пенополиимидов серии ДФО-ДАДФЭ, полученных на основе: 1 – фракции без просеивания, 2 - фракции с размерами частиц менее 250 мкм, 3 – фракции с размерами частиц от 250 мкм до 315 мкм, 4 - фракции с размерами частиц от 315 мкм до 400 мкм. Шкала на изображениях соответствует 200 мкм

На рисунке 46 представлены оптические микрофотографии образцов пенополиимидов серии ДФО-ДАДФЭ, полученных на основе оптических микрофотографий низкотемпературных сколов ППИ, для четырех фракций пенообразующих композиций ДФО-ДАДФЭ с различным размером частиц. Обращает внимание, что ячейки имеют гекса- или октогональные сечения, при этом, по результатам газовой пикнометрии, полученные ППИ содержат преимущественно открытые ячейки. Распределение размеров пор меняется в

зависимости от взятой фракции форполимерного порошка, гистограммы распределения размеров пор показаны на рисунке 47.

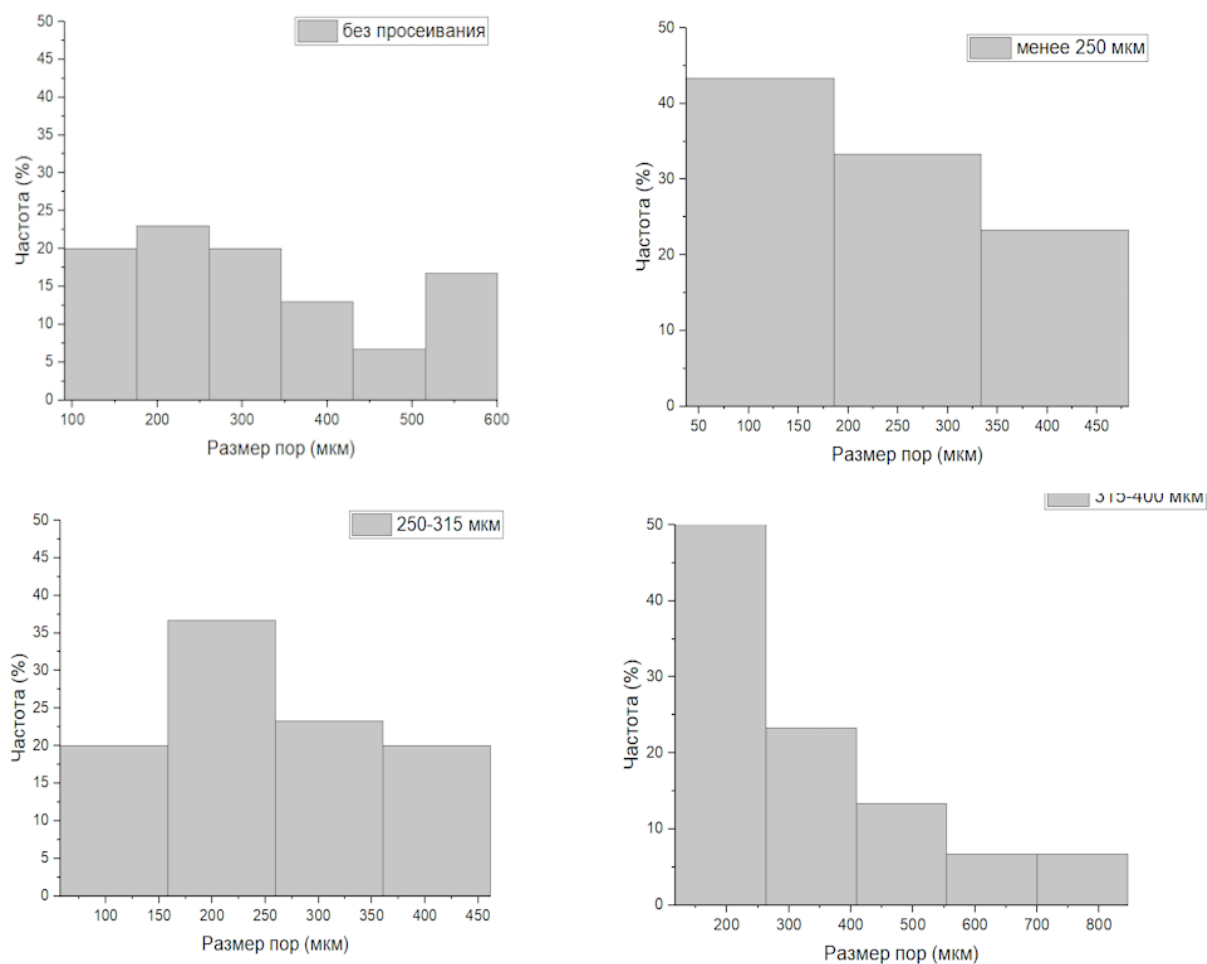


Рисунок 47 – Распределение размеров пор образцов пенополиимидов серии ДФО-ДАДФЭ, полученных на основе фракции без просеивания, фракции с размерами частиц менее 250 мкм, фракции с размерами частиц от 250 мкм до 315 мкм и фракции с размерами частиц от 315 мкм до 400 мкм

Анализ гистограмм позволяет выявить зависимость между размером частиц порошка форполимера и диаметром пор в полученных ППИ: использование фракций с более крупными частицами приводит к увеличению среднего размера пор в образцах с ~230 (фракция с размерами частиц менее 250 мкм) до ~330 мкм (фракция 315 мкм - 400 мкм), что характерно для пеноматериалов, получаемых при

термообработке порошковых композиций. Каждая отдельная частица порошка форполимера при нагревании выше 130 °С течет, превращаясь в каплю расплава, и почти сразу одновременно начинает выделять летучие вещества (рисунок 48).

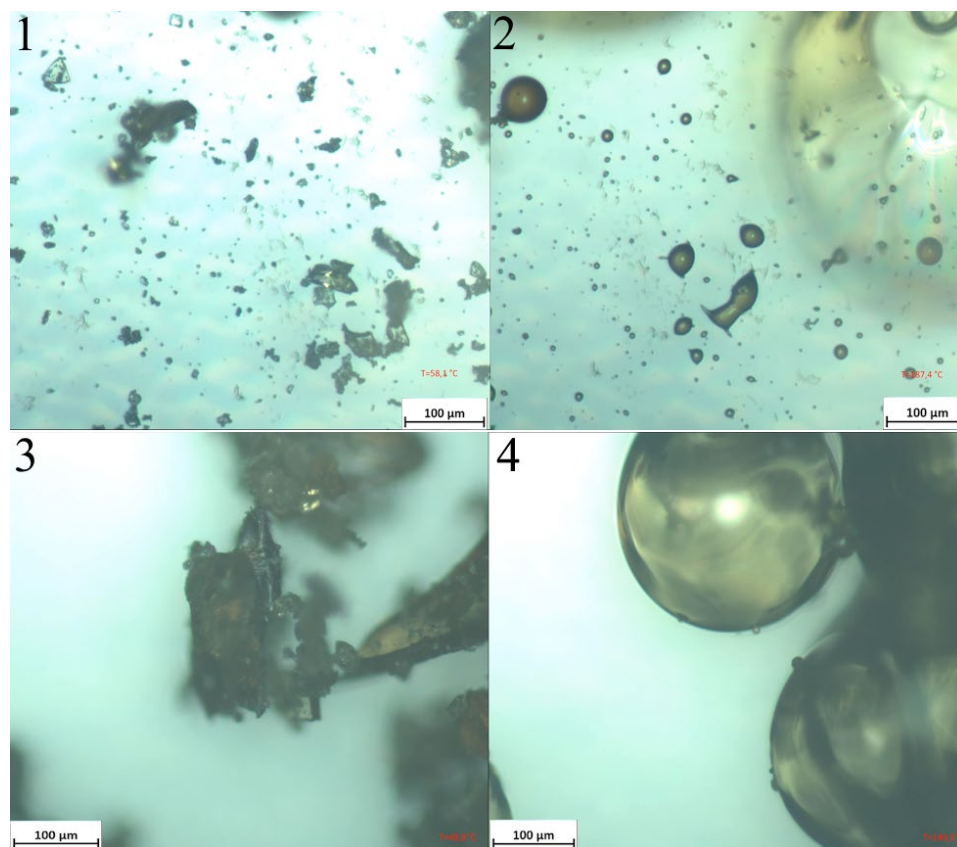


Рисунок 48 – Оптические микрофотографии частиц форполимера ДФО-ДАДФЭ до плавления (1, 20-90 мкм и 3, 200 мкм -300 мкм, при 50 °С - 60 °С) и после (2 и 4, при 140 °С – 190 °С)

Частицы небольших размеров содержат малое абсолютное количество форполимера, и, как следствие, суммарный объем спирта и воды, который они способны выделить в виде газа, невелик. Крупные частицы генерируют большой объем паров в одной локальной точке, что приводит к формированию большой ячейки. Поскольку вспенивание идет в негерметичной форме, часть газов неизбежно улетучивается из системы до того, как полимер наберет достаточную вязкость для формирования устойчивой ячеистой структуры. В частицах небольших размеров путь диффузии молекул спирта и воды до границы частицы

(или поверхности расплава) ничтожно мал, и они легко покидают систему, не успевая сформировать ячейку. В крупных частицах путь диффузии больше. Большая часть паров спирта и воды оказывается внутри вязкой капли расплава и расширяет ее изнутри, формируя крупные поры [117, 118].

В качестве стандарта для получения ППИ выбрана наименьшая фракция из исследованных (менее 250 мкм), т.к. ее использование позволяет получать более равномерные мелкоячеистые пеноматериалы.

3.2.5 Влияние различных алифатических спиртов на свойства получаемых ППИ

Особенности ячеистой структуры ППИ также зависят от используемого при синтезе спирта. На основе диэфиров БЗФ из ряда спиртов (метиловый, этиловый, изопропиловый) были получены форполимеры БЗФ-ДАДФМ, подвергнутые термообработке при 190 °С для получения полиимидных пеноматериалов. Структуру конечных полиимидов подтверждали методом ИК-спектроскопии (рисунок 49).

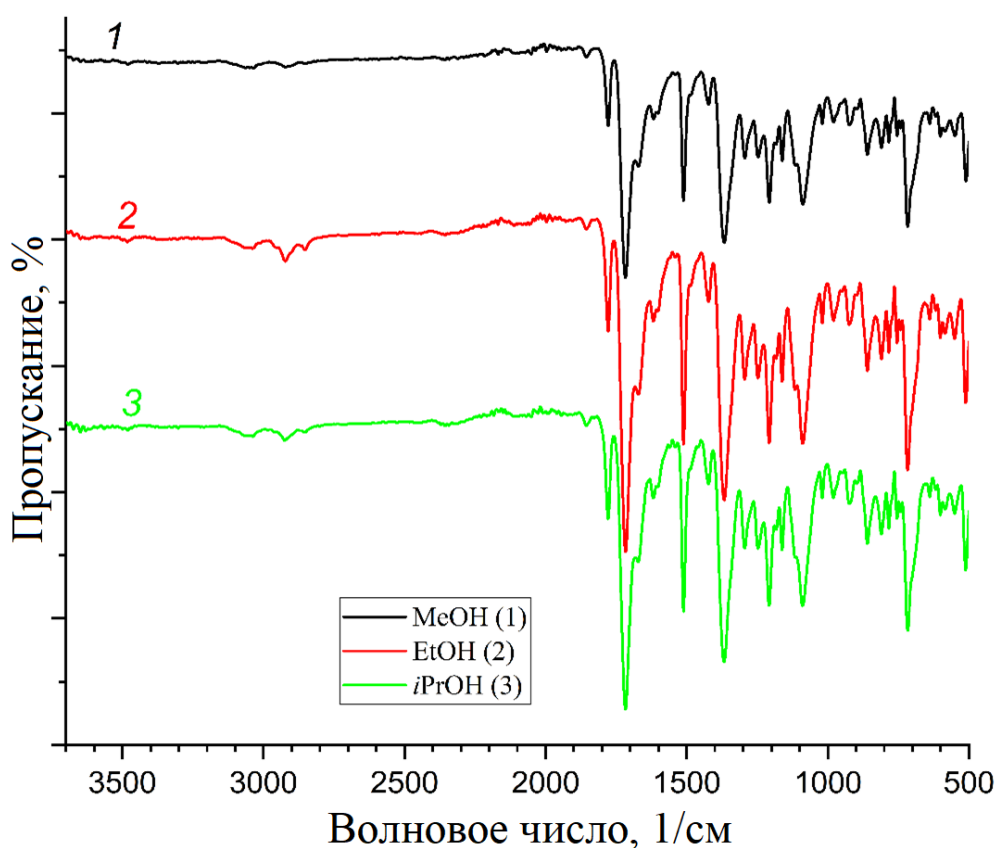


Рисунок 49 – ИК-спектры ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных с применением метилового спирта (1), этилового спирта (2) и изопропилового спирта (3)

Спектры полиимидных пен из форполимеров, полученных в различных спиртах, практически идентичны и подтверждают образование имидной структуры.

Использование различных спиртов для получения диэфиров существенно влияет на свойства образующихся полиимидов (таблица 12): применение ряда метанол-этанол-изопропанол приводит к снижению плотности полиимидов (с 9,15 кг/м³ до 7,41 кг/м³), а также сказывается на механических характеристиках (рисунок 50). Применение метанола приводит к увеличению модуля упругости ППИ. Образцы, синтезированные в этаноле, более упругие (деформационная кривая до 13 % - 15 % деформации близка к линейной) и способны восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки.

Таблица 12 – Механические свойства и температуры текучести ППИ БЗФ-ДАДФМ синтезированных с применением различных спиртов

Спирт, применяемый при синтезе форполимера	Температура текучести форполимера, °С	ρ , кг/м ³	Е, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
Метиловый спирт	111-117	9,2±1,1	120±7	9,08±0,13
Этиловый спирт	108-115	8,0±1,3	39,4±2,1	3,6±1,0
Изопропиловый спирт	93-96	7,4±1,5	62,6±1,4	5,25±0,26

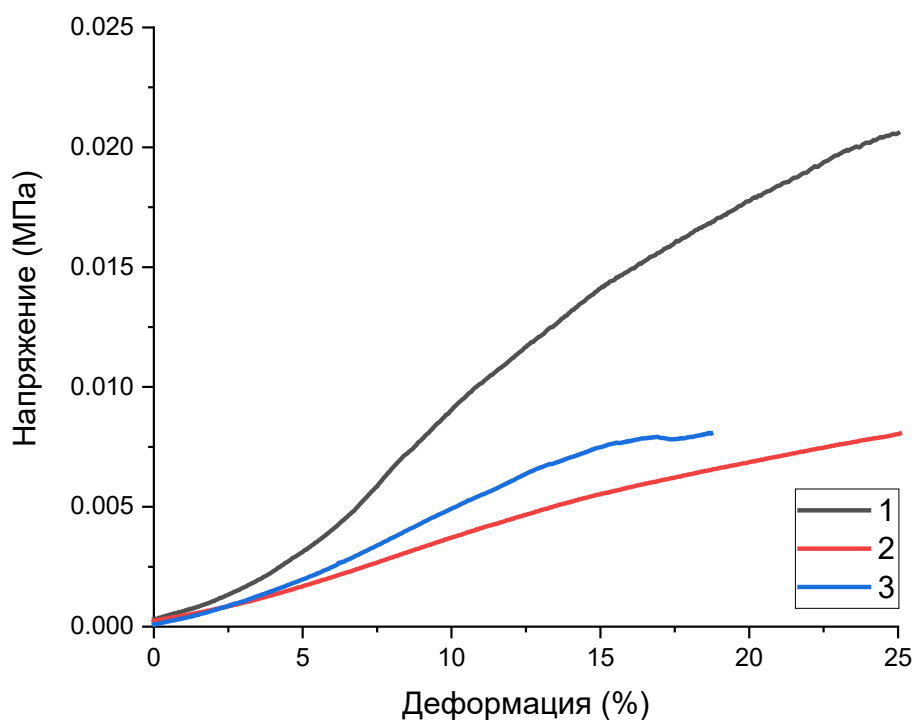


Рисунок 50 – Деформационные кривые ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных с применением метилового спирта (1), этилового спирта (2) и изопропилового спирта (3)

Материал, полученный с использованием изопропилового спирта, демонстрирует промежуточные значения напряжения при сжатии и модуля упругости вследствие формирования неоднородной структуры. После приблизительно 13 % - 17 % деформации напряжение в образце начинает снижаться, что указывает на разрушение стенок образцов. Таким образом, целесообразно использовать метанол для получения более жестких пен, а этанол – для более эластичных. Различие в свойствах полиимидов можно объяснить тем, что при одинаковом нагреве форполимеры, полученные в разных спиртах, переходят в вязкотекучее состояние при различных температурах. Вероятно, реакция с выделением газообразных продуктов (спирт и вода) также начинается не одновременно для форполимеров из разных спиртов, что приводит к формированию различной пористой структуры (рисунок 51).

Оценку ячеистой структуры полученных образцов ППИ и распределение по размерам пор исследовали методом СЭМ и в программе ImageJ. Образцы, синтезированные с использованием метанола, демонстрируют относительно узкое распределение по размерам пор и наименьший средний размер пор (210 мкм); это приводит к более высокой плотности и значениям напряжения при сжатии (таблица 11). При использовании этанола также формируется равномерная структура, но поры крупнее (средний размер - 250 мкм), что обуславливает меньшую плотность и жесткость. Применение изопропилового спирта приводит к образованию ячеистой структуры с широким распределением размеров пор и сравнительно крупными порами (средний размер - 410 мкм); кроме того, в образцах наблюдаются выраженные дефекты в виде пустот. Обращает внимание некоторое увеличение напряжения при сжатии по сравнению с образцами, синтезированными в этаноле, что, по-видимому, связано с большей толщиной стенок пор.

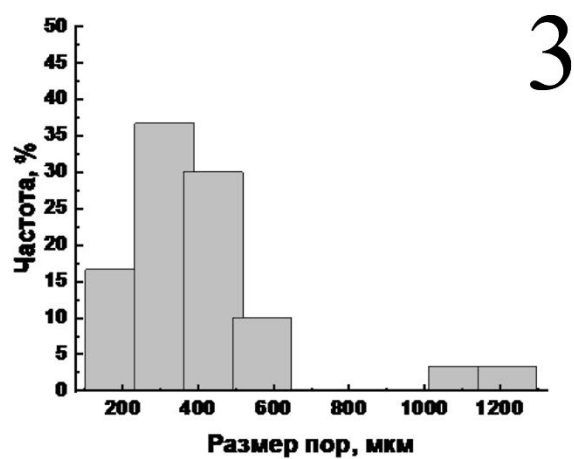
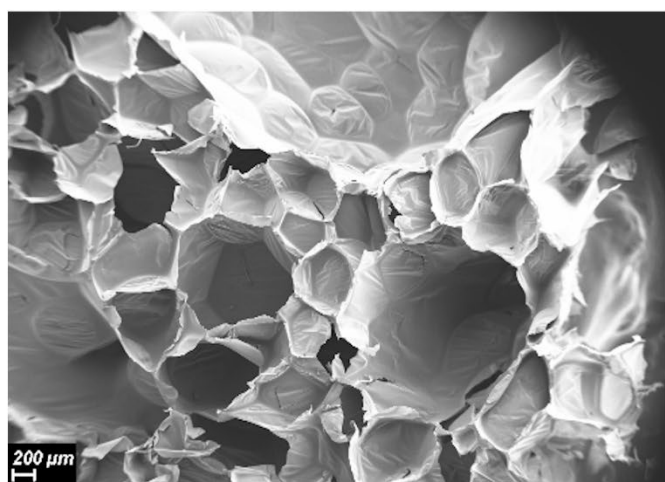
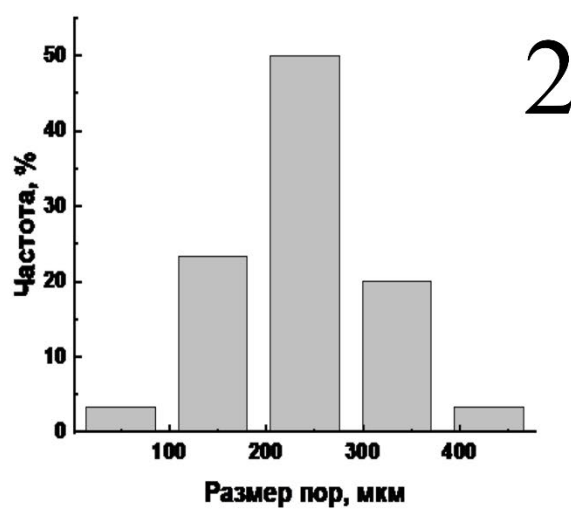
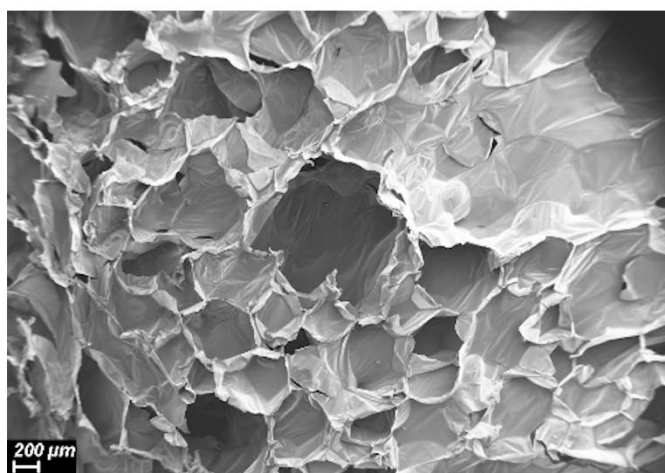
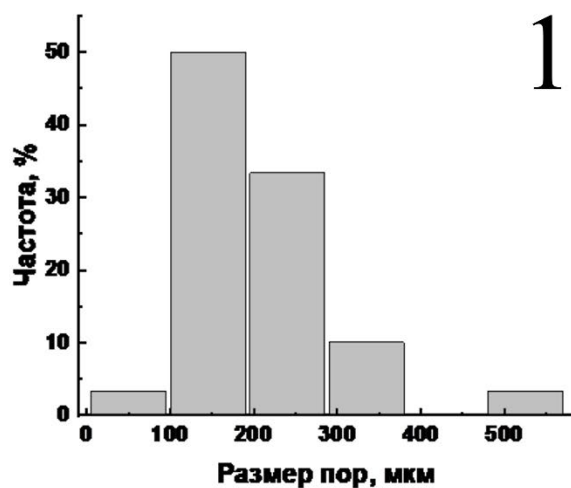
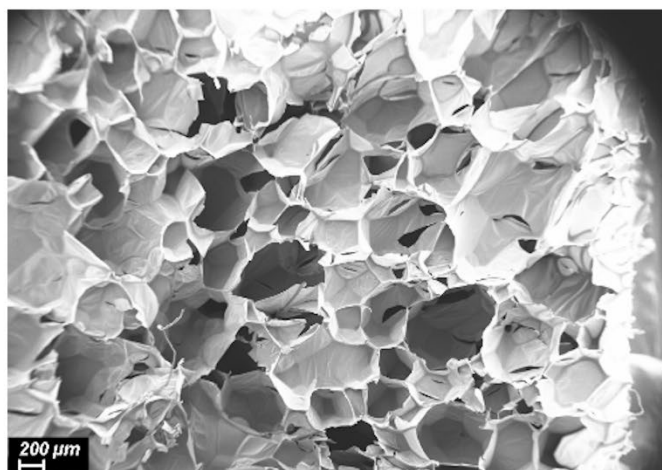


Рисунок 51 – СЭМ-изображения низкотемпературных сколов и гистограммы распределения размеров пор ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных в метиловом спирте (1), этиловом спирте (2), изопропиловом спирте (3)

Синтезированные образцы демонстрируют высокую теплостойкость и термическую стабильность. Значения 10 % потери массы (τ_{10}) для пен, полученных с использованием различных спиртов, изменяются в ряду метанол-этанол-изопропиловый спирт от 543 °С до 533 °С (рисунок 52, табл. 13).

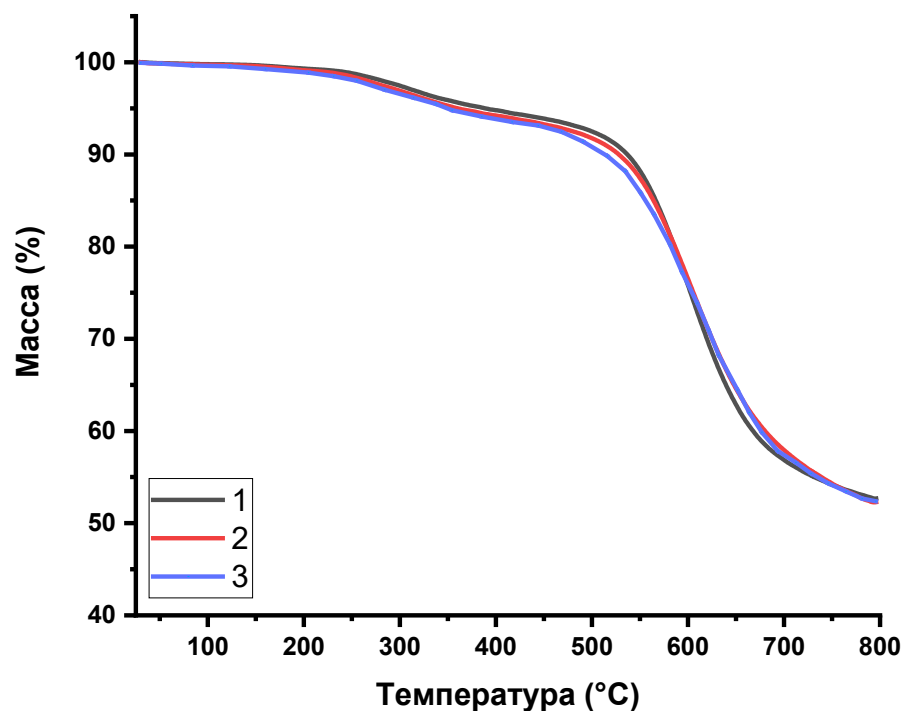


Рисунок 52 – Кривые ТГА ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных в метиловом спирте (1), этиловом спирте (2), изопропиловом спирте (3)

Таблица 13 – Теплофизические свойства ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных в различных спиртах

Спирт, применяемый при синтезе форполимера	τ_{10} , °С	T_g (ДСК), °С
CH_3OH	543	306
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	540	303
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	533	310

Таким образом, замена спирта в процессе синтеза не оказывает существенного влияния на термостойкость полиимидных пен. Теплостойкость полученных образцов полиимидной пены также отличается незначительно: температура стеклования меняется от 303 °С для образца, полученного в этаноле, до 310 °С для образца из изопропанола.

Проведенное исследование показало, что замена спирта при синтезе позволяет варьировать пористость и механические свойства пеноматериала без существенного влияния на теплостойкость и термическую стабильность. Однако, с учетом того, что использование этанола позволяет получать материалы с большими упругими деформациями, целесообразно выбрать его в качестве стандарта.

3.2.6 Влияние химического строения ароматических диангидридов и диаминов на свойства ППИ

Рассмотренная выше методика позволяет получать ППИ с различными свойствами, варьируя химическую структуру используемых мономеров. При этом, для таких материалов, помимо огне-, термо- и теплостойкости, важна способность материала испытывать большие упругие деформации и восстанавливать форму после снятия нагрузки [119]. Обычно такие системы называют эластичными ППИ. Необходимо отметить, что термин «эластичность» для ППИ применяется условно, предполагая характерные высокие упругие деформации, а не нахождение полимера в высокоэластическом состоянии. Наиболее часто в литературе рассматриваются ППИ на основе БЗФ, обладающие невысокой эластичностью [64].

На основе диангидридов ДФ, БЗФ, ДФО и Р и диамина ДАДФМ получена серия ППИ, обладающих различными механическими характеристиками (рисунок 53).

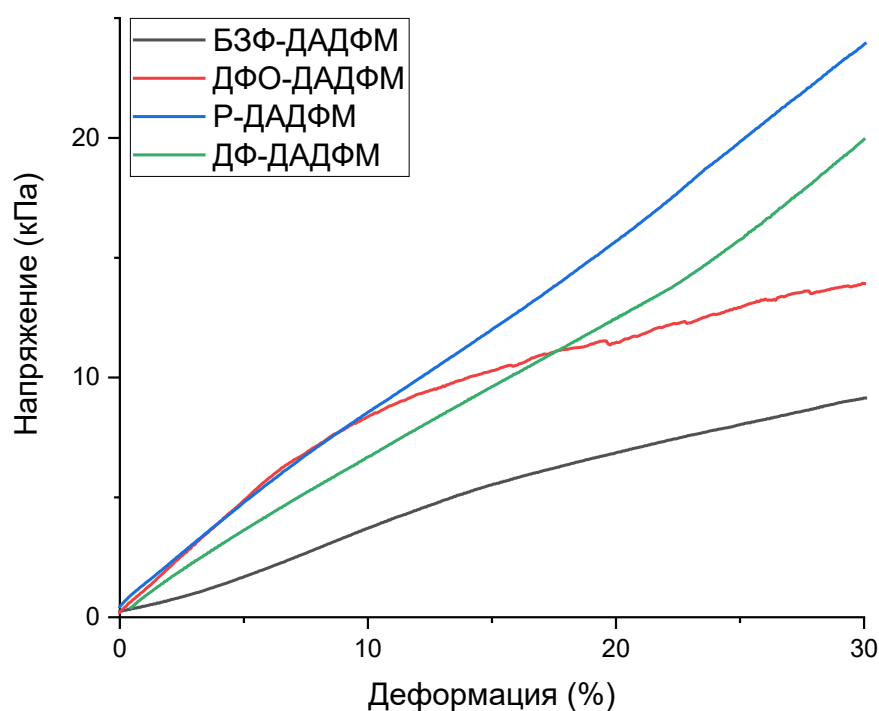
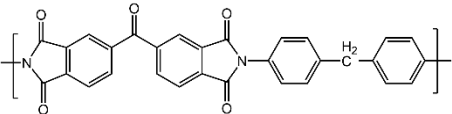
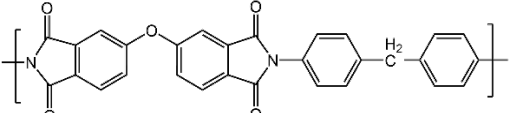
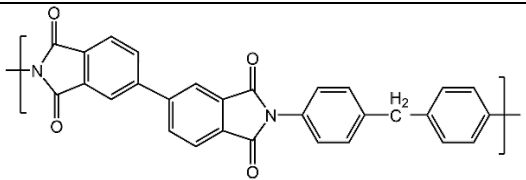
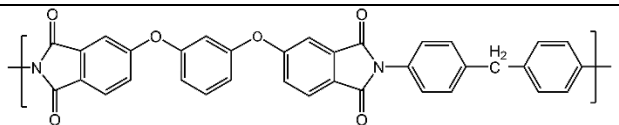


Рисунок 53 – Деформационные кривые ППИ на основе различных ароматических ангидридов и ДАДФМ

Использование наиболее часто применяемых в литературе для получения ППИ диангидридов БЗФ и ДФО приводит к получению более хрупких пеноматериалов – на деформационных кривых виден перегиб (около 6 % - 10 % для ППИ ДФО-ДАДФМ и около 13 % - 18 % для БЗФ-ДАДФМ), соответствующий развитию необратимых деформаций в материале. Дальнейшее увеличение напряжения связано с уплотнением материала при сжатии. ППИ Р-ДАДФМ демонстрирует большую эластичность, причем при этом он обладает наиболее высокими прочностными характеристиками среди рассмотренных ППИ (таблица 14). ППИ ДФ-ДАДФМ также испытывает обратимые деформации до ~20 %, после чего на кривой наблюдается перегиб.

Таблица 14 – Плотность и механические характеристики ППИ на основе различных диангидридов и ДАДФМ

Строение ППИ	ρ , кг/м ³	E, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
 БЗФ-ДАДФМ	8,0±0,4	44±6	6,1±0,9
 ДФО-ДАДФМ	10,3±0,7	99±8	9,6±1,2
 ДФ-ДАДФМ	8,4±0,4	61±6	7,6±0,4
 Р-ДАДФМ	10,0±0,7	81±9	9,7±0,9

Таким образом, системы, имеющие шарнирные атомы кислорода в структуре (ДФО-ДАДФМ и Р-ДАДФМ) приводят к образованию ППИ с большей плотностью и, как следствие, с более высокими механическими характеристиками. Система на основе диангидрида Р при этом демонстрирует большую эластичность. Различия в плотности и механических характеристиках объясняются различиями в пористой структуре (рисунок 54). ППИ БЗФ-ДАДФМ обладает наиболее крупными порами в сочетании с тонкими стенками (100 нм - 200 нм), чем обуславливается его низкая плотность и механические свойства. Образцы ППИ ДФО-ДАДФМ имеют меньшие поры и более толстые стенки (190 нм - 350 нм). ППИ ДФ-ДАДФМ и Р-ДАДФМ имеют наиболее равномерную ячеистую структуру, при этом ДФО-ДАДФМ демонстрирует наибольший разброс по толщине стенок (140 нм - 700 нм), чем

может объясняться большая область упругих деформаций с началом разрушения около 20 % деформации.

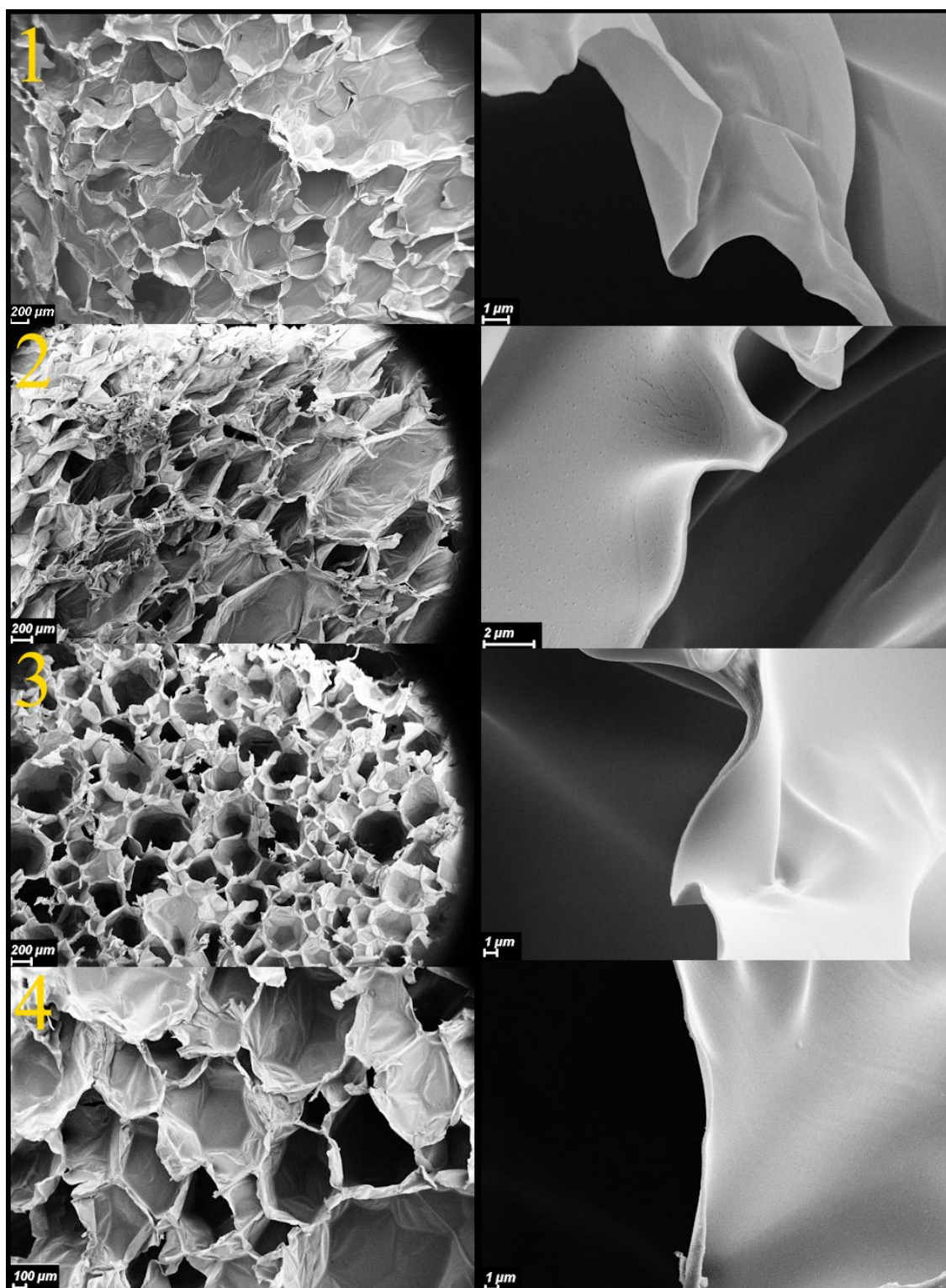
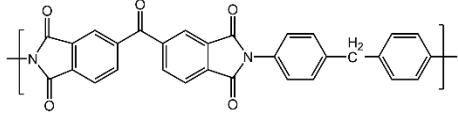
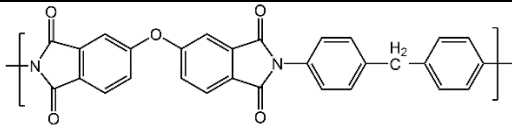
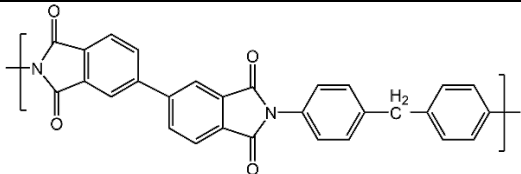
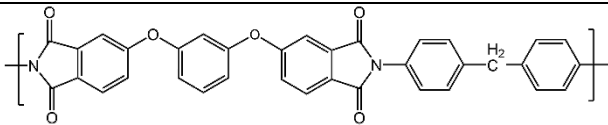


Рисунок 54 – СЭМ изображения низкотемпературных сколов ППИ: ячеистая структура и отдельные стенки ячеек, где 1 – БЗФ-ДАДФМ, 2 – ДФО-ДАДФМ, 3 – ДФ-ДАДФМ, 4 – Р-ДАДФМ

Наличие шарнирных групп в ангидридных фрагментах также приводит к уменьшению индекса термостойкости и снижению теплостойкости ППИ по сравнению с ППИ на основе ДФ (таблица 15).

Таблица 15 – Индексы термостойкости τ_5 и температуры стеклования ППИ на основе различных диангидридов и ДАДФМ

Строение ППИ	τ_5	T_g (ДСК, 2 скан)
 БЗФ-ДАДФМ	530	303
 ДФО-ДАДФМ	538	271
 ДФ-ДАДФМ	560	312
 Р-ДАДФМ	532	216

Следует отметить, что ППИ на основе ДФО и Р обладают более высоким индексом термостойкости, чем ППИ на основе БЗФ, но для температуры стеклования наблюдается обратная зависимость. Такой эффект также объясняется наличием шарнирных групп различного типа.

Замена диамина ДАДФМ на ДАДФЭ также оказывает влияние на свойства получаемых ППИ. Замена метиленового «мостика» на кислородный приводит к увеличению плотности и модуля упругости материала (рисунок 55).

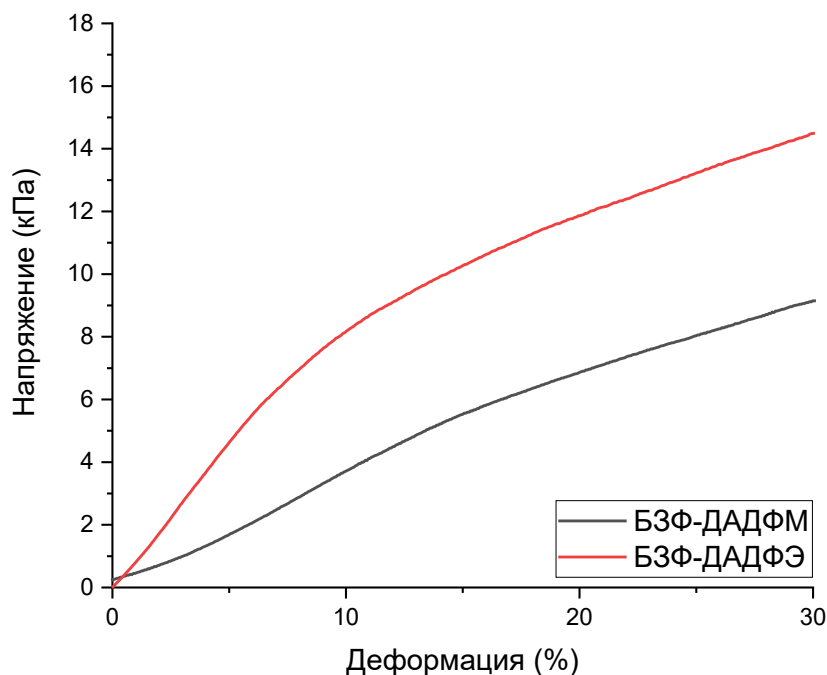
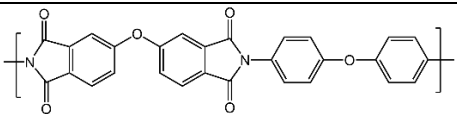
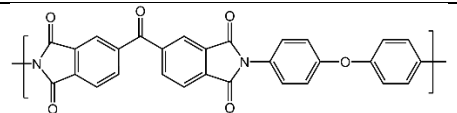


Рисунок 55 – Деформационные кривые ППИ БЗФ-ДАДФМ и БЗФ-ДАДФЭ

ППИ на основе ДАДФЭ обладают более мелкоячеистой структурой, что приводит к большей плотности образцов (таблица 16).

Таблица 16 – Плотность и механические характеристики ППИ на основе различных диангидридов и ДАДФЭ

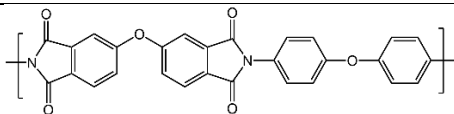
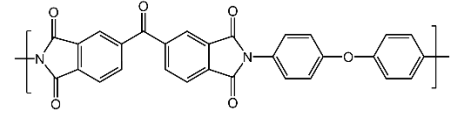
Строение ППИ	ρ , кг/м ³	E, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
 ДФО-ДАДФЭ	16,6±1,4	198±16	15,5±1,9
 БЗФ-ДАДФЭ	12,4±1,5	105±25	8,8±2,7

Более высокая плотность вместе с мелкоячеистой структурой обуславливает больший модуль и напряжение ППИ с ДАДФЭ, в которых перегиб на

деформационной кривой, соответствующий развитию необратимых деформаций, возникает при меньших значениях деформации – для БЗФ-ДАДФЭ около 7 % - 9 %, против 13 % - 18 % для БЗФ-ДАДФМ.

Введение ДАДФЭ также приводит к снижению тепло- и термостойкости (таблица 17).

Таблица 17 – Индексы термостойкости τ_5 и температуры стеклования ППИ на основе различных диангидридов и ДАДФЭ

Строение ППИ	τ_5	T_g (ДСК, 2 скан)
 ДФО-ДАДФЭ	499	248
 БЗФ-ДАДФЭ	510	283

Таким образом, применение диангидридов и диаминов с различными шарнирными группами позволяет варьировать свойства ППИ. Использование ДФ, не имеющего шарнирных групп, приводит к получению ППИ с наиболее высокими значениями индекса термостойкости τ_5 и температуры стеклования. Наличие в макромолекулах шарнирных атомов кислорода приводит к получению ППИ с меньшими порами, более высокой плотностью и модулем, но более низкими температурами стеклования. ППИ с карбонильными и метиленовыми группами характеризуются большими температурами стеклования и меньшей плотностью, чем системы с атомами кислорода. Отдельно стоит отметить систему Р-ДАДФМ, которая демонстрирует высокие механические характеристики и эластичность.

3.2.7 Влияние ГМДА на свойства ППИ

Введение алифатических звеньев в структуру ПИ способствует снижению жесткости цепи, снижает вязкость расплавов и может приводить к увеличению области упругой деформации [120]. На основе хрупких ДФО-ДАДФЭ и БЗФ-ДАДФЭ получены 2 серии ППИ с различным содержанием 1,6-гексаметилендиамина (20 мол.% - 40 мол.% от навески диаминов). Введение меньшего количества ГМДА в полиимиды рассмотрено в работе [65], авторы которой вводят в ППИ до 10 мол.% ГМДА для ее удешевления, и отмечают некоторое увеличение эластичности. Введение же ГМДА в количестве 50 мол.% и более в системах на основе ДФО и БЗФ приводит к коллапсу ячеистой структуры при прогреве форполимерной композиции.

На рисунке 56 представлены ИК-спектры ППИ, синтезированных на основе форполимера ДФО-ДАДФЭ (1), и форполимеров, содержащих ГМДА (20 мол.% - 40 мол.%), прогретых при 220 °С в течение 4 ч (2-4, соответственно).

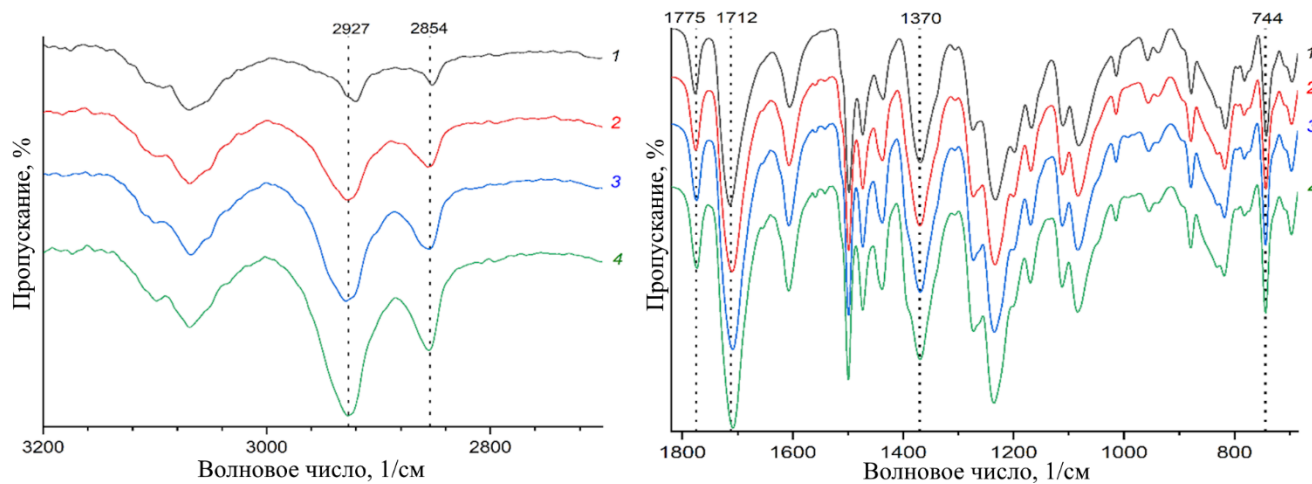


Рисунок 56 – ИК-спектры ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА:

1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

В ИК-спектрах обнаруживаются полосы в области 3130 см^{-1} - 3050 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С-Н ароматических колец (рисунок 55). Полосы, соответствующие колебаниям алифатических связей С-Н в звеньях с

ГМДА, наблюдаются при 2927 см^{-1} и 2854 см^{-1} ; интенсивности этих полос увеличиваются с увеличением введенного ГМДА. Образование ПИ подтверждается наличием полос при 1775 см^{-1} и 1712 см^{-1} (рисунок 55), соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ имидного кольца, а также полосой при 744 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям $\text{C}=\text{O}$. Также следует отметить, что в спектрах всех исследованных ППИ присутствуют полосы средней интенсивности $\text{C}-\text{N}$ имида около 1370 см^{-1} , образованного ДАДФЭ, но в спектрах образцов, полученных с использованием ГМДА, заметно плечо при 1393 см^{-1} , относящееся к колебаниям $\text{C}-\text{N}$ имида, сформированного со звеном ГМДА. Широкая интенсивная полоса с максимумом около 1236 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ ароматического эфирного фрагмента в полимерной цепи. Те же полосы, за исключением 1236 см^{-1} , прослеживаются в спектрах серии на основе БЗФ. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают формирование имидной структуры в образцах и присутствие алифатических фрагментов ГМДА в ППИ.

Введение ГМДА влияет на ячеистую структуру ППИ. На рисунке 57 показаны СЭМ-изображения поверхностей крио-сколов образцов серии ДФО-ДАДФЭ с разным содержанием ГМДА. Соответствующие гистограммы распределения размеров пор приведены на рисунке 58.

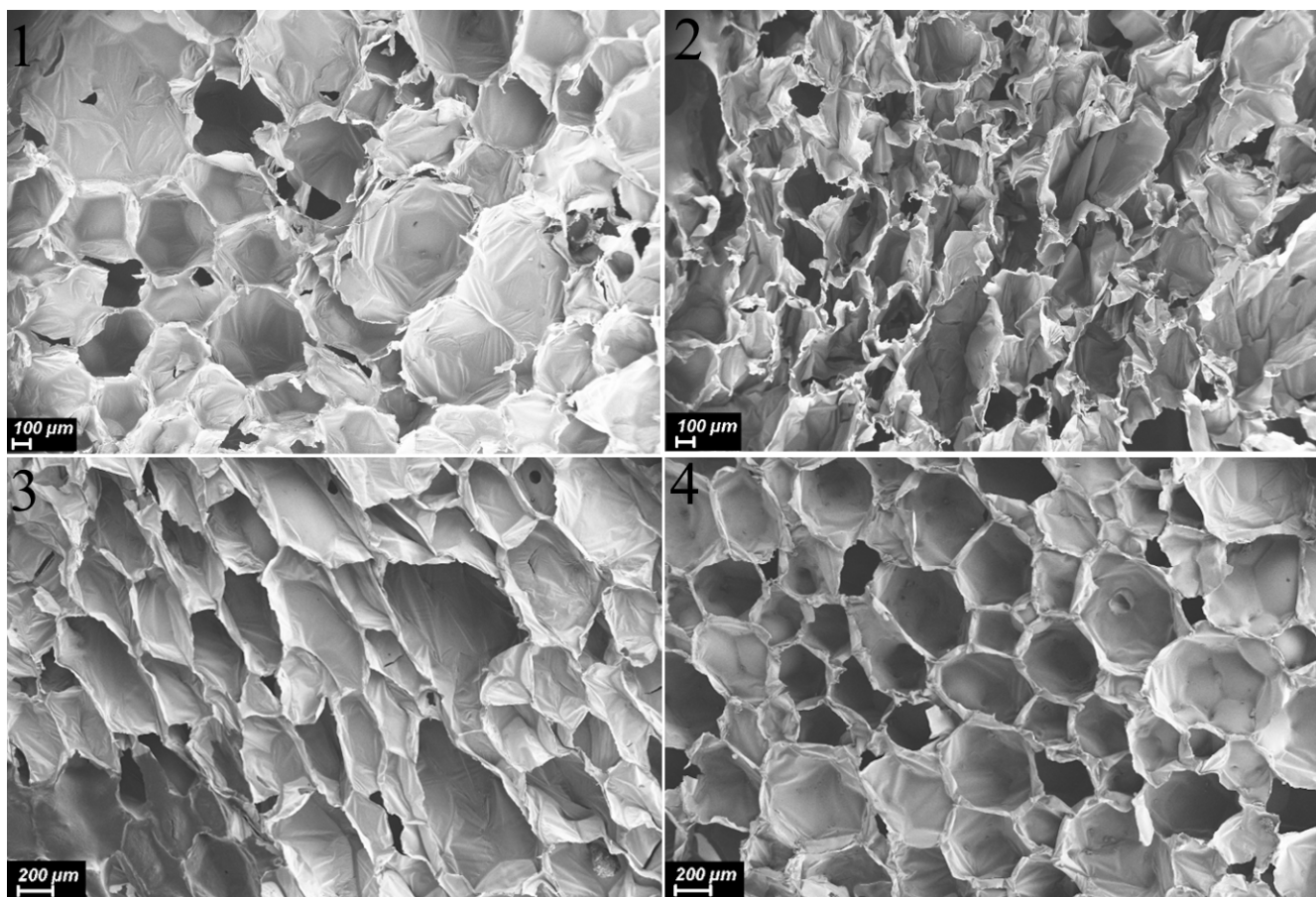


Рисунок 57 – СЭМ-изображения поверхностей низкотемпературных сколов ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 - 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

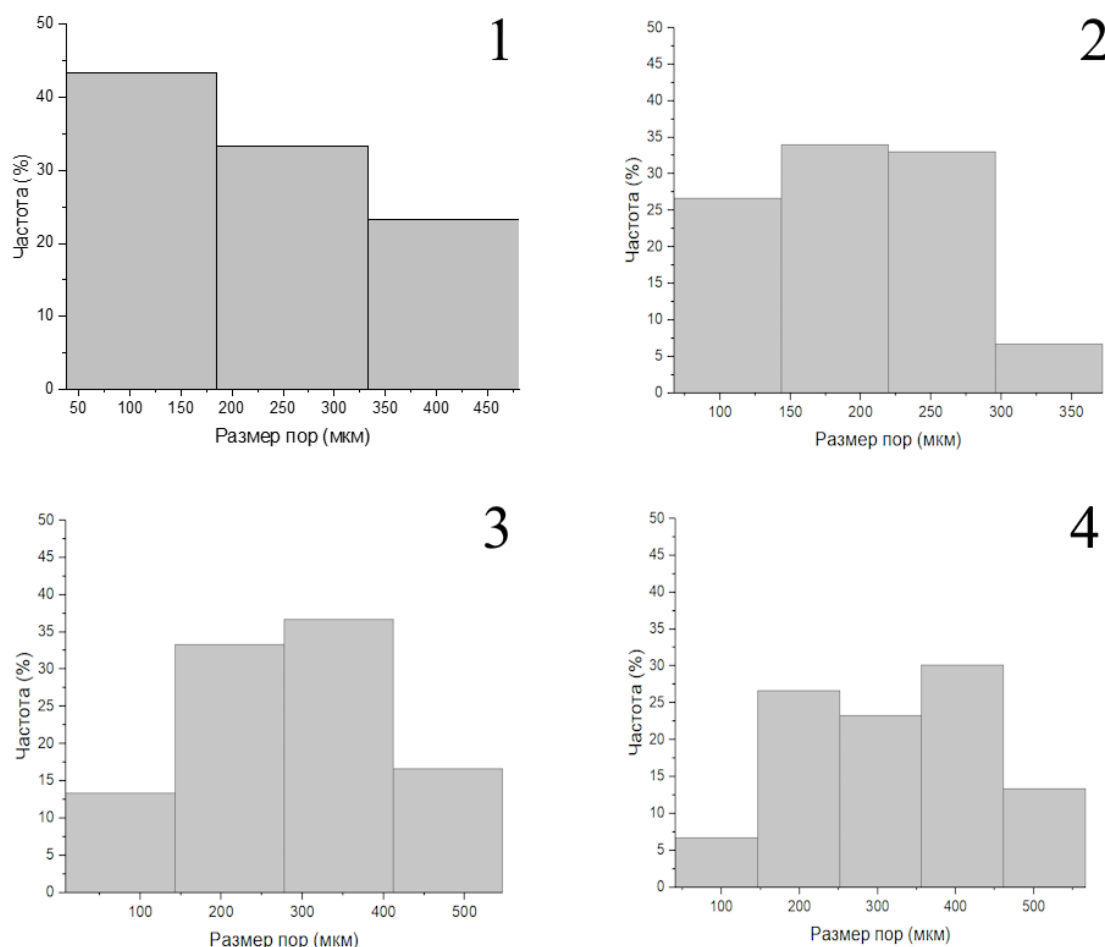


Рисунок 58 – Гистограммы распределения размеров пор ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 - 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

Из представленных гистограмм видно, что увеличение содержания ГМДА (с 20 мол.% до 40 мол.%) приводит к увеличению средних размеров пор с ~230 мкм до 280 мкм - 320 мкм. Вероятно, это связано с тем, что объемное расширение частиц форполимера, содержащего гибкие фрагменты ГМДА, при вспенивании выше, чем у форполимера, содержащего только жесткий ДАДФЭ. Следует отметить, что, несмотря на увеличение средних размеров ячеек и уширение их распределения по размерам, в образцах с ГМДА практически отсутствуют крупные пустоты (1 мм и более), характерные для исходного ППИ. На рисунке 59 показаны СЭМ-изображения поверхностей стенок ячеек пен с различным содержанием ГМДА.

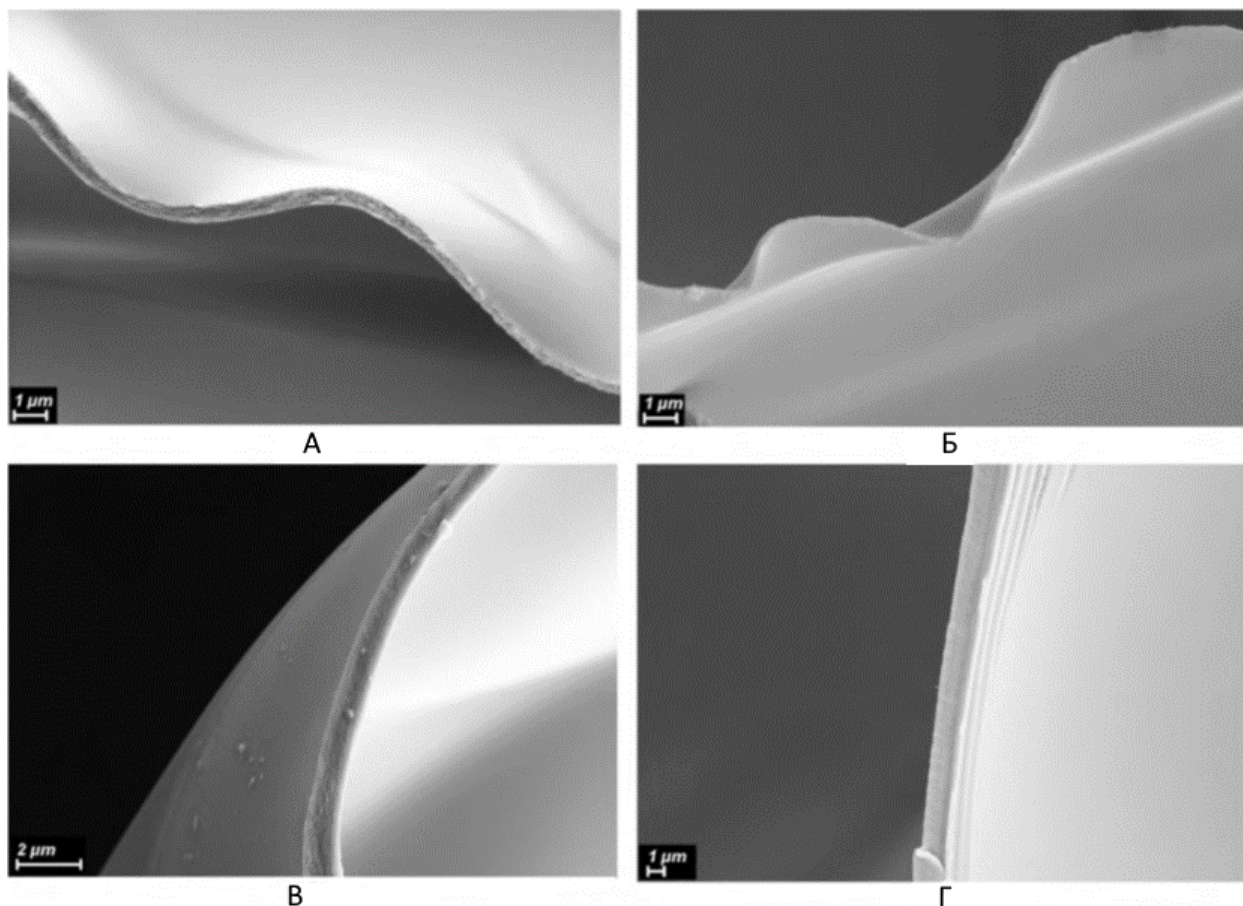


Рисунок 59 – СЭМ-изображения низкотемпературных сколов стенок ячеек ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: А – 0 мол.%, Б – 20 мол.%, В – 30 мол.%, Г – 40 мол.%

Видно, что толщина стенок неоднородна; даже при большом увеличении толщина стенок пеноматериала варьируется от 290 нм до 894 нм (рисунок 59). При введении 20 мол.% ГМДА толщина стенок резко уменьшается (до 205 нм - 137 нм, рисунок 59, Б). Затем с увеличением его содержания толщина стенок тоже увеличивается: до 670 нм - 1250 нм для 30 мол.% ГМДА (рисунок 59, В), и до 750 нм - 2000 нм для 40 мол.% ГМДА (рисунок 59, Г). В случае системы БЗФ-ДАДФЭ введение ГМДА также приводит к уменьшению среднего размера пор (от 260 мкм до 340 мкм - 480 мкм). Таким образом, введение ГМДА существенно влияет на характер ячеистой структуры получаемых пен.

При этом, введение ГМДА также влияет на термо- и теплостойкость: образцы без алифатических звеньев стабильны до 500 °С (т.е. сохраняют 95 % исходной

массы); при более высокой температуре начинается термическое разложение, а максимальная скорость потери массы наблюдается около 600 °С, как и в случае других ППИ на основе ароматических звеньев. Для образцов ППИ, содержащих ГМДА, наблюдаются два этапа потери массы: около 515 °С (вероятно, разрушение фрагментов цепей с ГМДА) и около 600 °С, где происходит разрушение имидного цикла [104], что видно по первым производным кривых ТГА (рисунок 60).

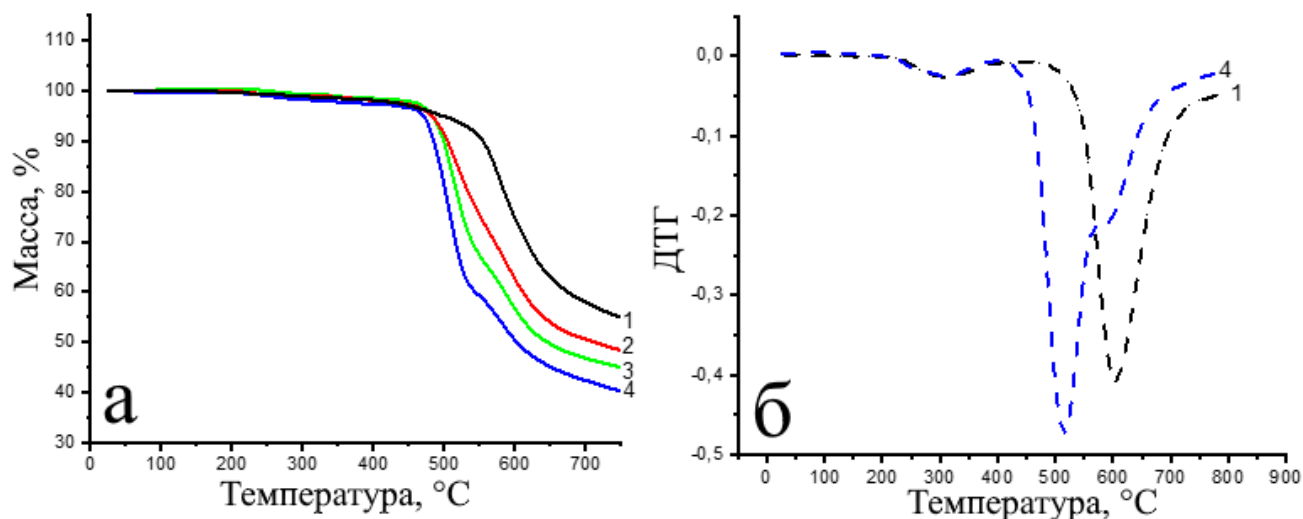
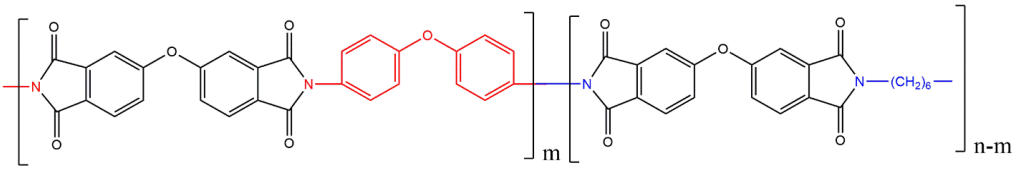
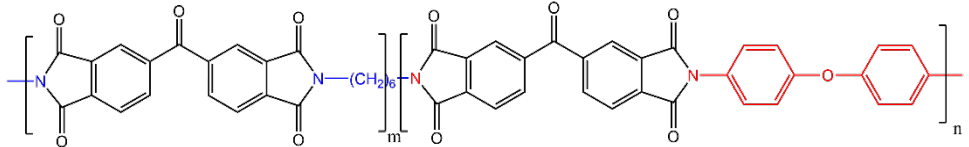


Рисунок 60 – Кривые ТГА (а) ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%, и ДТГ(б)

Небольшая потеря массы в области 250 °С – 300 °С соответствует разложению остаточного КТ-6. Введение ГМДА приводит к снижению термической стабильности ППИ, тем не менее, она остается высокой (не менее 445 °С для образца БЗФ-ДАДФЭ с 40 мол.% ГМДА).

С введением ГМДА температура стеклования также уменьшается с ГМДА по данным ДСК и ДМА (рисунок 61, таблица 18).

Таблица 18 – Термические свойства ППИ с различным содержанием ГМДА

Содержание ГМДА, мол.%	T _g (ДСК), °C	T _g (ДМА), °C	τ ₅ , °C
 ДФО-ДАДФЭ-ГМДА			
0	248	244	499
20	221	231	484
30	213	209	483
40	203	202	470
 БЗФ-ДАДФЭ-ГМДА			
0	283	257	510
20	235	217	461
30	221	208	452
40	218	206	445

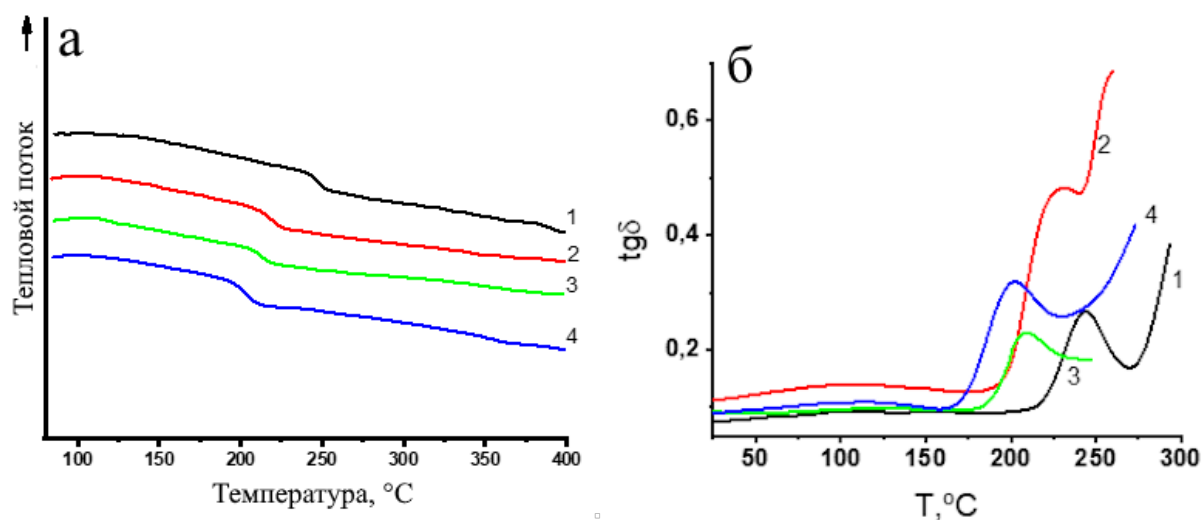


Рисунок 61 – Кривые ДСК (а), а также зависимость $\text{tg}\delta(T)$ (б) для ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

На рисунке 61 представлена температурная зависимость $\text{tg}\delta(T)$ ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА. По положениям максимумов на кривых $\text{tg}\delta(T)$ определены основные релаксационные переходы: α -переход (соответствующий «размораживанию» сегментальной подвижности в ПИ) и β -переход (связанный с вращением имидных фрагментов). Анализ температурных зависимостей динамических механических характеристик ППИ на основе форполимеров ДФО-ДАДФЭ с разным содержанием ГМДА показал, что увеличение его содержания в пенообразующей композиции приводит к снижению температуры стеклования ПИ с 244 °C до 202 °C, вероятная причина таких изменений - повышение гибкости макромолекул, содержащих звенья ГМДА. Температуры стеклования, определенные по ДМА, согласуются с данными ДСК.

Помимо прочего, увеличение содержания ГМДА приводит к снижению плотности ППИ (таблица 19), что объясняется формированием более крупных пор. Введение 20 мол.% ГМДА в ППИ приводит к снижению прочности при сжатии; по-видимому, это связано с меньшей толщиной стенок пор в таких образцах (рисунок 57, 62).

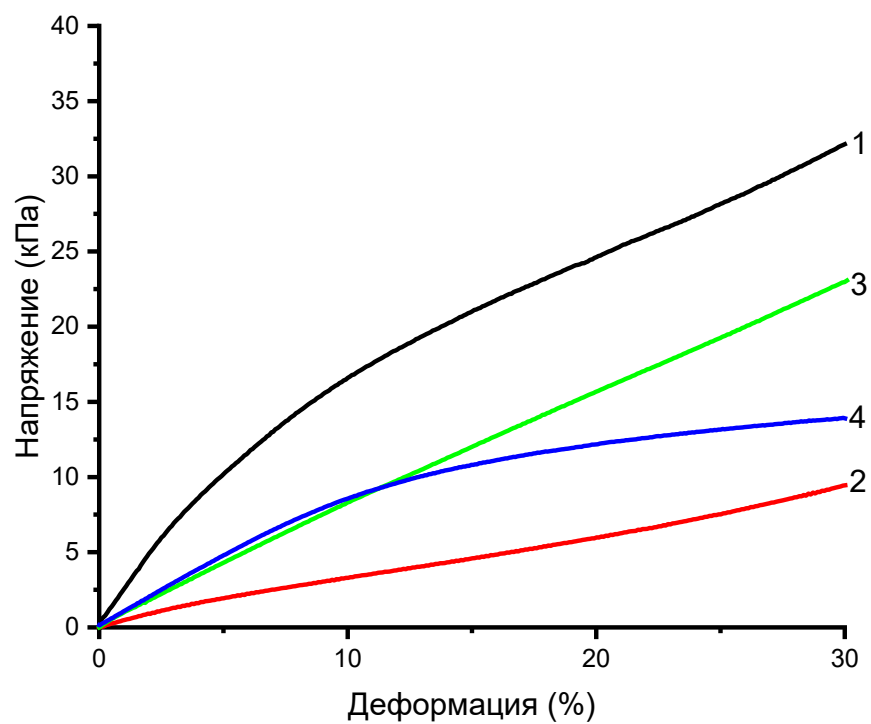
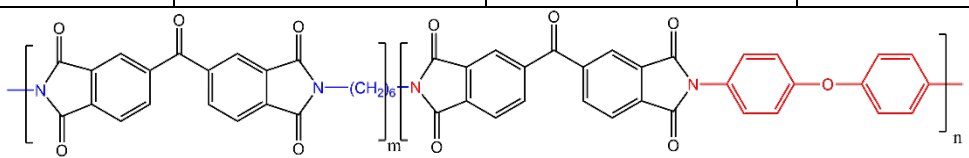
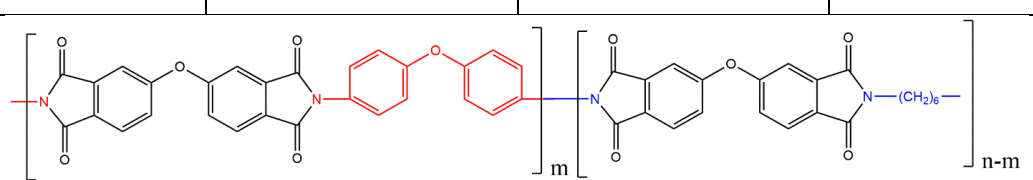


Рисунок 62 – Деформационные кривые ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

Таблица 19 - Плотность и механические характеристики ППИ с различным содержанием ГМДА

Содержание ГМДА, мол. %	ρ , кг/м ³	E, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
 БЗФ-ДАДФЭ-ГМДА			
0	12,4±1,5	105±25	10,8±2,7
20	11,2±2,0	30,9±2,5	2,7±0,5
30	10,1±1,3	76,2±4,5	6,5±1,1
40	9,3±0,8	93±6	9,6±0,5
 ДФО-ДАДФЭ-ГМДА			
0	16,6±1,4	197±16	15,5±1,9
20	10,6±2,0	40±7	3,4±0,6
30	8,8±0,8	81,5±1,0	8,0±0,7
40	7,6±1,0	102±12	8,6±1,0

Дальнейшее увеличение содержания ГМДА приводит к росту прочности образцов ППИ. Образцы, содержащие 20 мол.% и 30 мол.% ГМДА, являются эластичными (деформационные кривые близки к линейным до 30 % деформации) и способны восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки (рисунок 63). Следует отметить, что введение 40 мол.% ГМДА приводит к формированию более жесткого материала, что может быть связано с большей толщиной стенок пор в образце.



Рисунок 63 – Восстановление формы образца ППИ ДФО-ДАДФЭ-ГМДА (30 %) через 5 мин после снятия нагрузки

3.2.8 Пенополиимиды на основе диангида P

ППИ, синтезированные с применением диангида P, также обладают высокой эластичностью, причем P-ДАДФМ также обладает относительно высоким модулем упругости. Для еще большего увеличения эластичности эту систему модифицировали путем введения ГМДА и 1,2-бис(2-аминоэтокси) этана (БАЭЭ), их деформационные кривые представлены на рисунке 64.

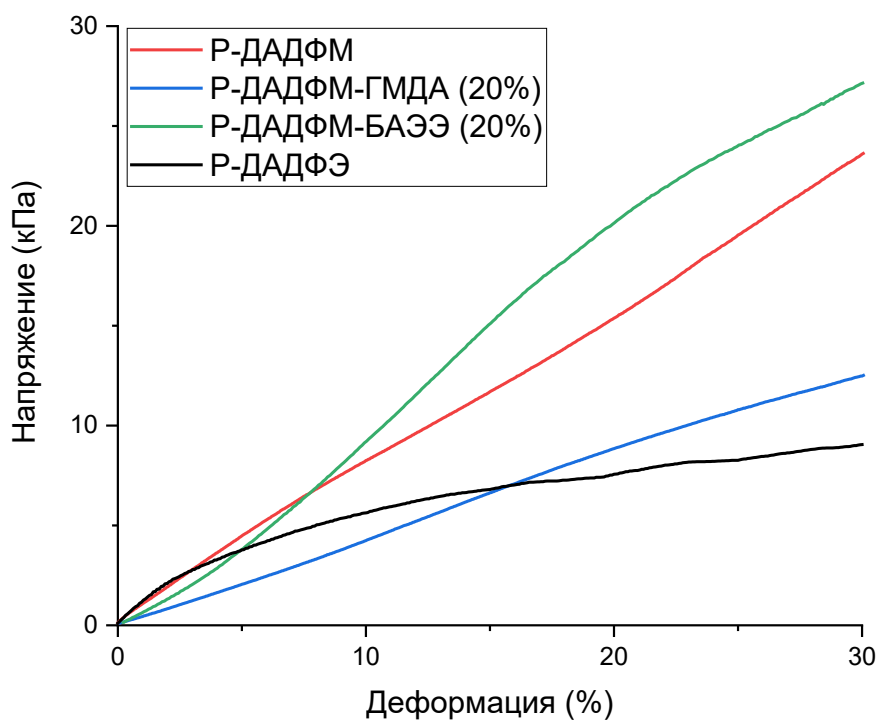


Рисунок 64 – Деформационные кривые ППИ на основе диангида P

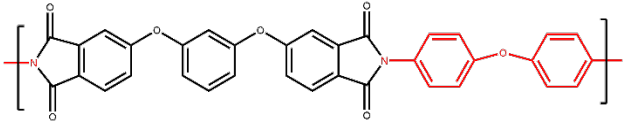
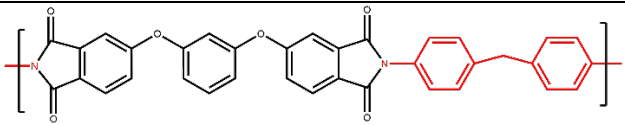
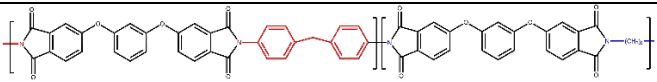
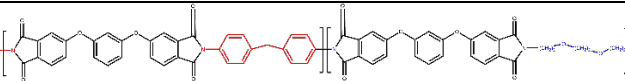
Введение ГМДА в количестве 20 мол.% от навески диаминов также привело к получению эластичного материала, но с меньшим модулем упругости, что согласуется с результатами для ППИ, полученных на основе диангидридов БЗФ и ДФО. Введение же 20 мол.% БАЭЭ приводит к получению материала с большим модулем упругости, чем у исходного Р-ДАДФМ, но с явным перегибом на деформационной кривой при деформациях выше 20 %.

Дальнейшее увеличение содержания ГМДА или БАЭЭ приводит к получению неоднородных ППИ с крупными ячейками и пустотами (до 12 мм - 15 мм, рисунок 65), либо такие системы не образуют ячеистой структуры. Также введение алифатических фрагментов ведет к снижению термических характеристик получаемых ППИ (таблица 20).



Рисунок 65 – Фотография среза образца Р-ДАДФМ-ГМДА (50 %)

Таблица 20 – Свойства ППИ на основе диангида P

Строение ППИ	T _g (ДСК), °C	τ ₅ , °C	ρ, кг/м ³	E, кПа	σ _{c10} , кПа
 P-ДАДФЭ	216	558	12,1±1,1	93±11	7,6±0,8
 P-ДАДФМ	215	532	10,0±0,7	81±9	9,7±0,9
 P-ДАДФМ-ГМДА (20%)	192	505	9,5±0,8	48±7	4,6±0,3
 P-ДАДФМ-БАЭЭ (20%)	182	473	15,0±0,6	118±15	9,9±0,8

Таким образом, введение алифатических фрагментов в ППИ на основе диангида P обосновано при необходимости снизить плотность (в случае ГМДА) или увеличить механические свойства получаемого пеноматериала.

В таблице 21 представлены характеристики всех полученных в работе ППИ на основе диэфиров и диаминов различной химической структуры (19 систем). Прочерки в механических свойствах проставлены в случае невозможности получения однородной пористой структуры.

Таблица 21 – Свойства ППИ на основе диэфиров и диаминов различной структуры

Структура ППИ	τ_5 , °C	T_g (ДСК), °C	ρ , кг/м ³	E, кПа	$\sigma_{с10}$, кПа
ДФО-ДАДФЭ	499	248	16,6±1,4	198±16	15,5±1,9
БЗФ-ДАДФЭ	510	283	12,4±1,5	105±25	8,8±2,7
Р-ДАДФЭ	558	216	12,1±1,1	93±11	7,6±0,8
ДФО-ДАДФМ	530	271	10,3±0,7	99±8	9,6±1,2
БЗФ-ДАДФМ	538	303	8,0±0,4	44±6	6,1±0,9
БЗФ/ДФО- ДАДФМ	533	278	7,0±0,6	46±4	8,2±0,8
Р-ДАДФМ	532	216	10,0±0,7	81±9	9,7±0,9
ДФ-ДАДФМ	560	312	8,4±0,4	61±6	7,6±0,4
ДФО-ДАДФЭ- ГМДА 20	484	220	10,6±2,0	40±7	3,4±0,6
ДФО-ДАДФЭ- ГМДА 30	483	213	8,8±0,8	81,5±1,0	8,0±0,7
ДФО-ДАДФЭ- ГМДА 40	470	203	7,6±1,0	102±12	8,6±1,0
БЗФ-ДАДФЭ- ГМДА 20	461	235	11,2±2,0	30,9±2,5	2,7±0,5
БЗФ-ДАДФЭ- ГМДА 30	452	221	10,1±1,3	76±5	6,5±1,1
БЗФ-ДАДФЭ- ГМДА 40	445	218	9,3±0,8	93±6	9,6±0,5
Р-ДАДФМ- ГМДА 20	505	192	9,5±0,8	48±7	4,6±0,3
Р-ДАДФМ- ГМДА 50	480	162	6,7±0,5	6,7±0,8	1,4±0,2
Р-ДАДФМ- БАЭЭ 20	473	182	15,0±0,6	118±15	9,9±0,8
Р-ДАДФМ- БАЭЭ 50	407	136	-	-	-
Р-п-СОД	530	229	-	-	-

3.3 Сравнение ППИ, полученных на основе различных форполимеров

Так как в работе рассмотрено два метода получения ППИ: на основе солей ПАК и на основе пенообразующих композиций из диэфиров и диаминов, представляется важным провести сравнение пеноматериалов, полученных разными методами. Все синтезированные разными методами ППИ одинаковой химической структуры обладают высокой тепло- и термостойкостью, которые близки. Исследование огнестойкости синтезированных ППИ также показало, что материалы, полученные на основе форполимеров ПИ разной природы, не поддерживают горение и затухают при выносе из пламени газовой горелки (рисунок 66). При этом, в тех же условиях образец сравнения (промышленный ППУ Sweerex S33) загорается и полностью выгорает через 30 с - 40 с в пламени.

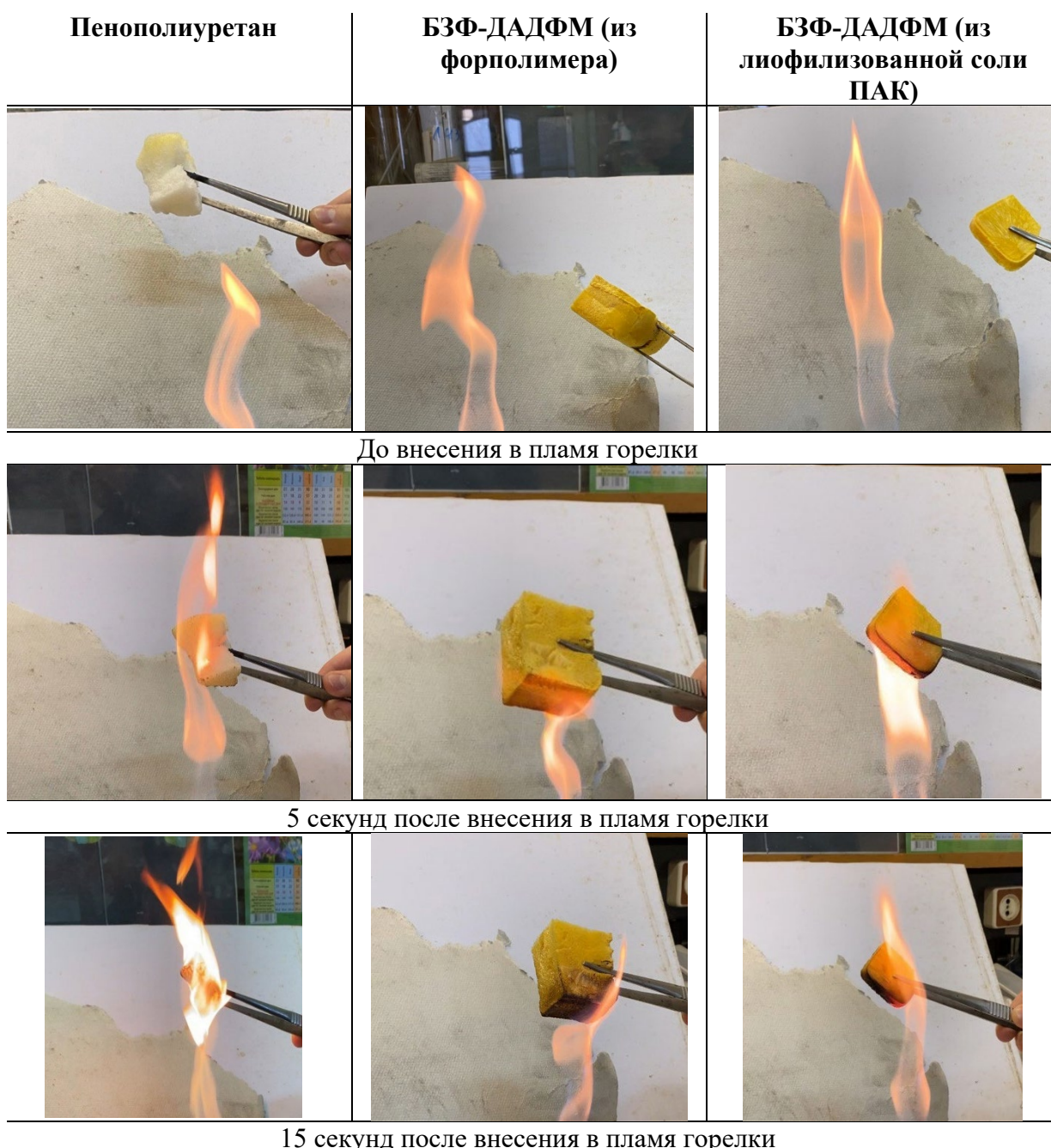


Рисунок 66 – Образцы коммерческого ППУ (SPG2240) и ППИ БЗФ-ДАДФМ в пламени газовой горелки

Однако различные методы формирования пористой структуры в материалах значительно влияют на морфологию и свойства материалов.

В случае солей ПАК образование пустот происходит в результате лиофилизации разбавленного водного раствора полимера, что приводит к формированию однородной структуры без сферических пор, с открытыми каналами. При этом, влиять на процесс формирования структуры можно

ограниченно: путем варьирования концентрации раствора соли ПАК, что позволяет получать ППИ с плотностью 10 кг/м^3 - 40 кг/м^3 (при концентрациях растворов 1 мас.% - 3 мас.%) и модулем от 11 кПа до 275 кПа. Для получения ППИ таким способом не требуется применение дополнительных компонентов - ПАВ или вспенивающих агентов -, а также возможно введение наполнителей, способных образовывать стабильные водные дисперсии. Однако, этот метод также включает большее количество стадий синтеза и не позволяет получать однородные образцы большой толщины (более 15 мм), что ограничивает их потенциальное применение в промышленности.

ППИ, получаемые из пенообразующих форполимерных композиций, имеют четко различимую ячеистую структуру с порами, близкими к сферической форме, также преимущественно открытыми (до 95 % открытых пор). Такой процесс синтеза пеноматериалов включает меньше операций и позволяет получать блоки ППИ различных размеров, хотя и требует введения ПАВ в композицию. Еще одной важной особенностью форполимерных композиций является возможность течь при относительно невысоких температурах. Форполимеры при температурах ниже температуры вспенивания некоторое время (до нескольких минут) существуют в виде низковязких систем (таблица 22). Вязкость менее $1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ в литературе считается оптимальной для пропитки листов или волокон, соответственно возможно их применение для получения волокнистых композиционных материалов. В качестве примера приводится зависимость вязкости форполимера БЗФ-ДАДФМ от температуры (рисунок 67).

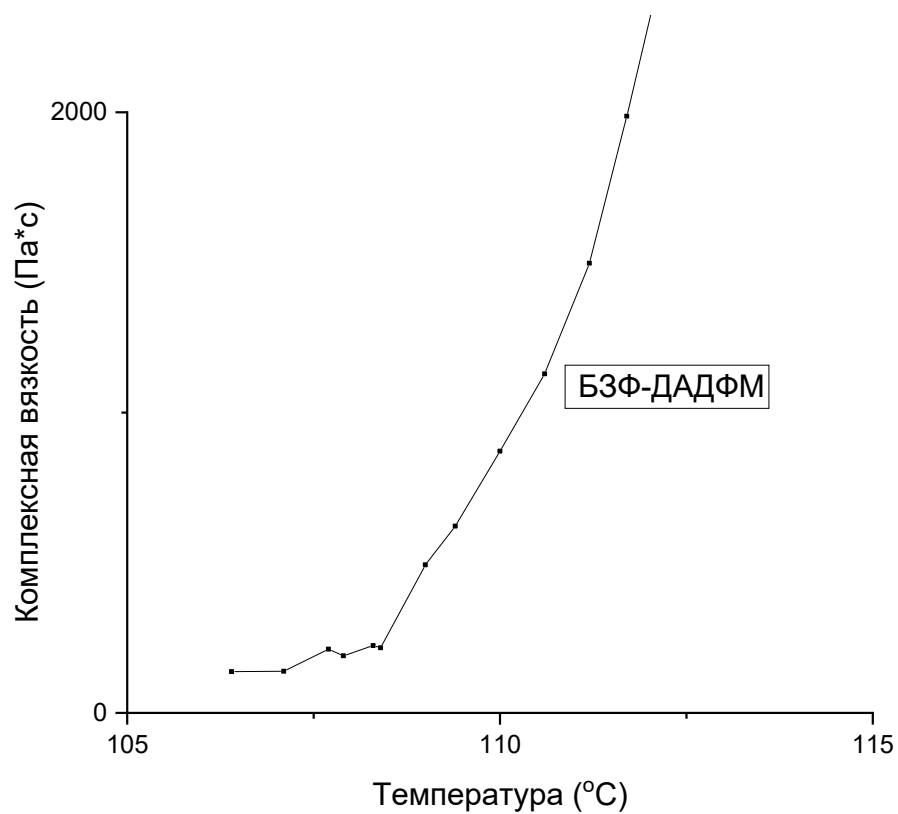


Рисунок 67 – Зависимость вязкости форполимера БЗФ-ДАДФМ от температуры

Таблица 22 – Температуры текучести и минимальные комплексные вязкости некоторых форполимеров ППИ

Химическое строение форполимера	Температура текучести, °C	Минимальная комплексная вязкость, Па·с
БЗФ-ДАДФМ	106-110	127
БЗФ-ДАДФЭ	110-115	8770
ДФО-ДАДФЭ	80-85	808
ДФО-ДАДФМ	81-86	264

3.4 Получение волокнистых пенокомпози́тов на основе пенообразующих форполимеров полиимидов и полиимидного волокна

Для получения материалов с повышенными механическими свойствами были приготовлены композиты на основе порошков форполимеров и нетканого полиимидного волокна Аримид. Форполимеры с размером частиц менее 250 мкм наносили на листы волокна методом электростатического напыления (массовое соотношение порошок/волокно 6:1). Листы волокна с нанесенным порошком каландрировали при 120 °С для получения препрегов.

Полученные препреги укладывали стопками в металлическую форму, предварительно нагретую до 220 °С, и затем проводили термообработку в течение 4 ч (рисунок 68). Содержание волокнистого наполнителя в полученных композитах составляло около 20 мас. %.

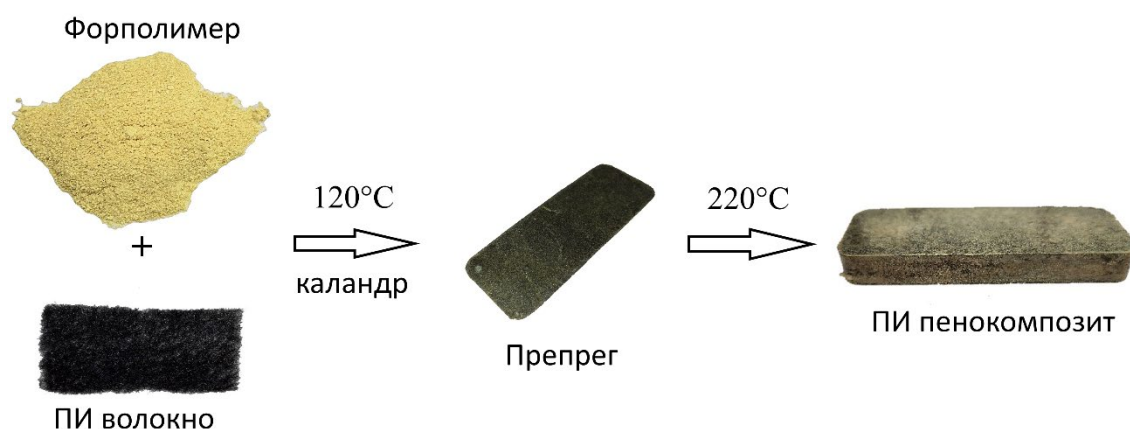


Рисунок 68 – Схема получения волокнистых ПИ композитов

ИК-спектры полученных пенокомпози́тов практически не отличаются от спектров ППИ. Формирование полиимидной структуры подтверждается наличием полос валентных колебаний C=O имидного цикла в областях 1780 см^{-1} и 1715 см^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям, соответственно, а также полос деформационных колебаний при 720 см^{-1} - 742 см^{-1} . После термообработки в течение 4 ч в спектрах пенокомпози́тов не обнаружено полос в областях 1650 см^{-1} и 1630 см^{-1} (валентные колебания C=O) и 1560 см^{-1} , 1540 см^{-1}

(деформационные колебания N-H амидокислотного звена), что свидетельствует о формировании имидной структуры (рисунок 69).

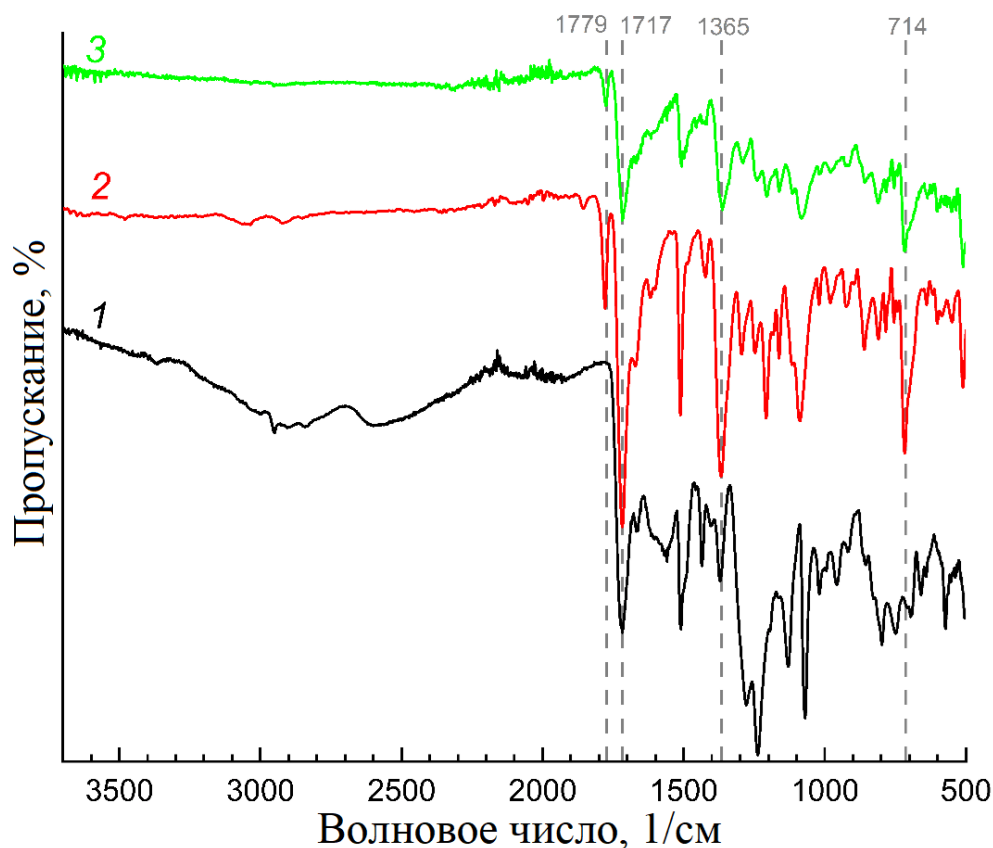


Рисунок 69 – ИК-спектры форполимера (1), ППИ (2) и волокнистого композита (3) на основе системы БЗФ-ДАДФМ

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии показывают, что выбранный режим термообработки является оптимальным для получения пенокомпозитов.

3.4.1 Термические и теплофизические свойства пенокомпозитов

Синтезированные пенокомпозиты демонстрируют высокую термическую стабильность (рисунок 70, таблица 23). Потеря массы в области 250 °С - 300 °С соответствует разрушению остаточного КТ-6. Далее образцы стабильны до 530 °С - 550 °С, а максимальная скорость потери массы наблюдается примерно при 600 °С.

Температуры 5 % потери массы составляют 550 °С и 552 °С для композитов на основе БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ соответственно, что превышает соответствующие значения для ненаполненных пен (530 °С и 538 °С). Индекс термостойкости пенокомпозита на основе ДФО-ДАДФЭ составляет 586 °С, что превосходит все рассмотренные как в этой работе, так и в литературе, ППИ и пористые композиционные материалы на их основе.

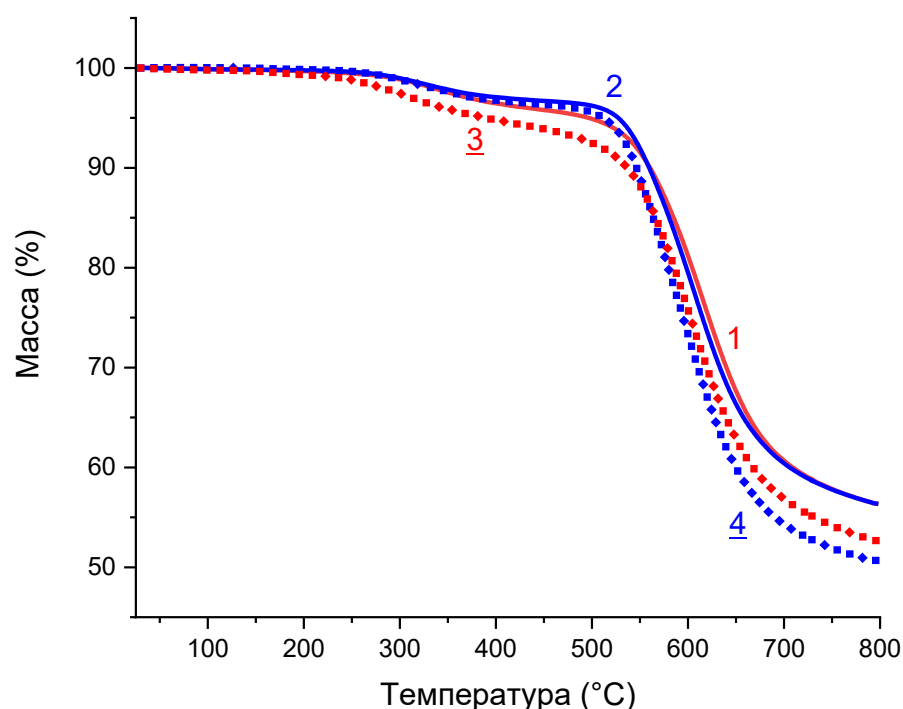
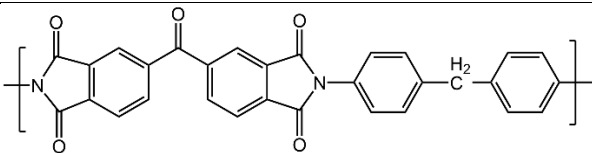
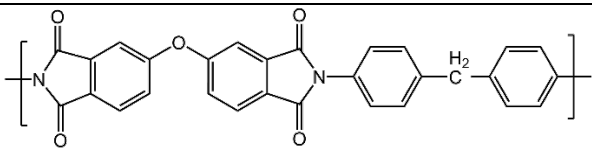
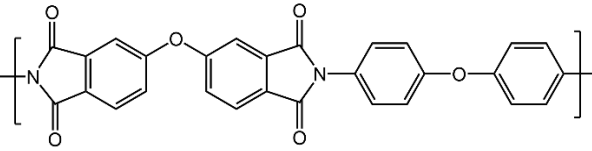


Рисунок 70 – Кривые ТГА для волокнистых пенокомпозитов на основе БЗФ-ДАДФМ (1) и ДФО-ДАДФМ (2), а также ППИ БЗФ-ДАДФМ (3) и ДФО-ДАДФМ (4)

Таблица 23 – Теплофизические характеристики синтезированных волокнистых пенокомпозитов

Структура матрицы композита	τ_5 , °C	T_g , °C (ДСК)
 БЗФ-ДАДФМ	552	310
 ДФО-ДАДФМ	550	283
 ДФО-ДАДФЭ	586	270

Полученные значения индекса термостойкости композитов выше, чем у исходных ненаполненных пеноматериалов. Причиной может быть более медленный выход летучих фрагментов: за счет взаимодействия между волокном и матрицей композит уплотняется, снижается свободный объем образца, что затрудняет выход летучих продуктов деструкции и приводит к повышению температуры начала термодеструкции. Полученные результаты для композитов превосходят представленные в литературе значения как для ППИ различной структуры (сообщаемые τ_5 равны 480 °C - 527 °C [64, 66, 111]), так и для пористых полиимидных композитов с углеродными нанотрубками или с рубленым углеродным волокном (приводятся τ_{10} = 522 °C - 580 °C) [121, 122], а также выше, чем ППИ с арамидными волокнами (τ_5 = 423 °C) [107].

Помимо термической стабильности, представляет интерес изучение теплостойкости пен и композитов, поскольку этот параметр определяет температурный предел эксплуатации материалов. Взаимодействие между ПИ матрицей и ПИ волокном также проявляется в повышении температур стеклования

компози́тов по сравнению с чистыми связующими. Температу́ру стеклования определяли двумя методами: ДСК (рисунок 71) и ДМА (рисунок 72).

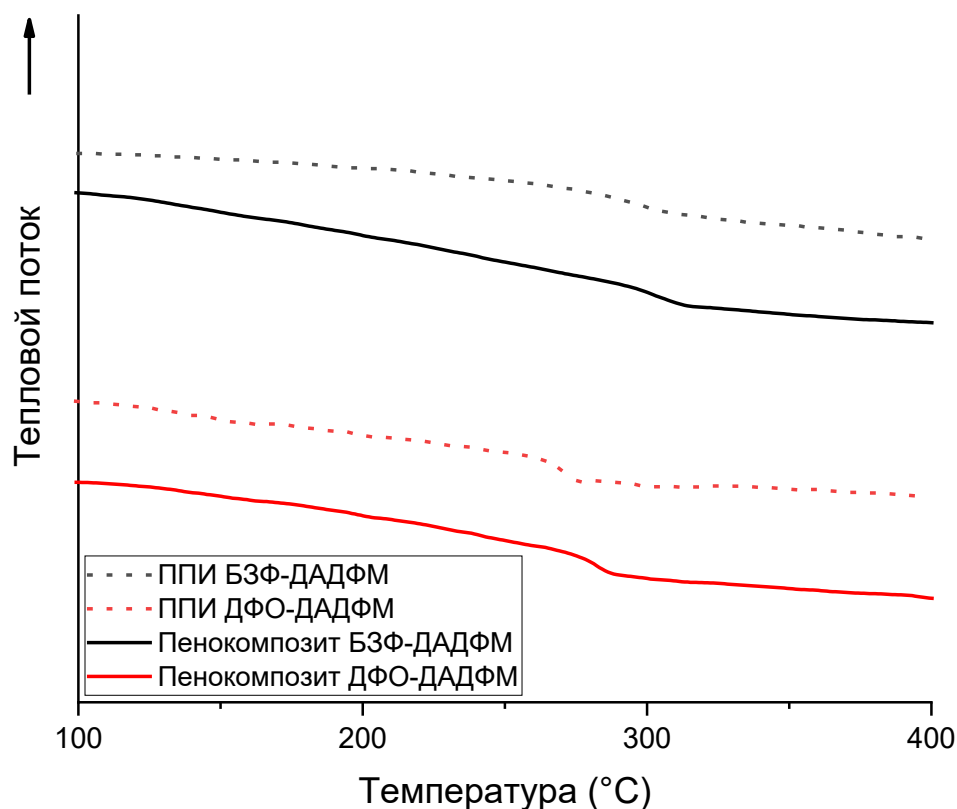


Рисунок 71 – Кривые ДСК для волокнистых пенокомпозитов на основе БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ, а также ППИ БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ

Согласно данным ДСК, температуры стеклования полиимидных пен БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ отличаются на 27 °. При этом для пенокомпозитов на основе тех же структур наблюдается повышение температуры стеклования (на 4 ° и 12 ° соответственно). Аналогично повышение T_g в композитах фиксируется методом ДМА при сжатии (рисунок 71).

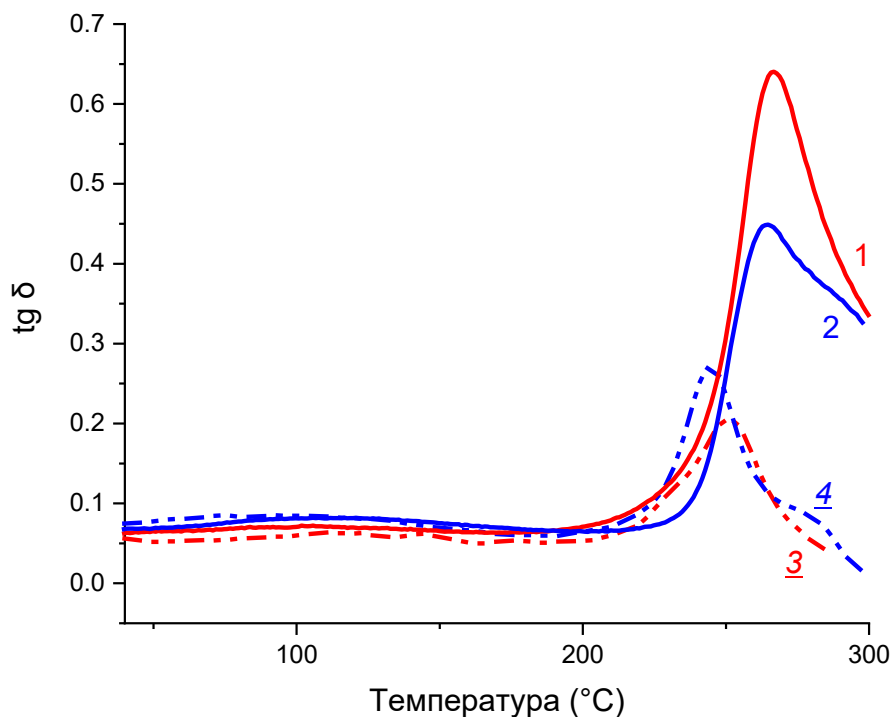


Рисунок 72 – Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для волокнистых пенокомпозитов на основе БЗФ-ДАДФМ (1) и ДФО-ДАДФМ (2), а также ППИ БЗФ-ДАДФМ (3) и ДФО-ДАДФМ (4)

Как видно из температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$, в диапазоне $40\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются два релаксационных процесса. Первый, низкоинтенсивный β -переход в диапазоне $70\text{ }^{\circ}\text{C} - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с локальной молекулярной подвижностью в полимерной цепи, которые происходят ниже T_g . Обычно β -переход обусловлен локальной подвижностью фенильных и имидных групп. Этот переход соответствует ограниченным вращениям ароматических колец (фенильных групп) вокруг связи C-N или C-C в основной цепи. Карбонильные группы (C=O) в имидном цикле и другие полярные фрагменты участвуют в диполь-дипольных взаимодействиях, которые могут релаксировать в ходе β -перехода. Высокотемпературный максимум на кривой $\text{tg}\delta(T)$ связан с размораживанием сегментальной подвижности ПИ и определяется температурой стеклования T_g . Сегментальная подвижность полиимидов относится к

кооперативным перемещениям достаточно длинных участков полимерной цепи, которые становятся возможны выше температуры стеклования. В отличие от локальной β -релаксации, затрагивающей лишь отдельные боковые группы или небольшие фрагменты цепи, сегментальная подвижность связана с крупномасштабными перестройками макромолекул. По результатам ДМА видно, что при введении полиимидного волокна в полиимидную матрицу полученные максимумы $\text{tg}\delta(T)$ увеличиваются. Результаты ДСК и ДМА показывают, что полученные пенокомпозиты превосходят большинство полиимидных композитов на основе близких мономеров из представленных в литературе (сообщаемые T_g 244 °C - 261 °C) [48, 122].

3.4.2 Морфологические особенности волокнистых пенокомпозитов

Структура синтезированных композитов исследована методом СЭМ. Микрофотографии низкотемпературных поверхностей излома приведены на рисунке 73.

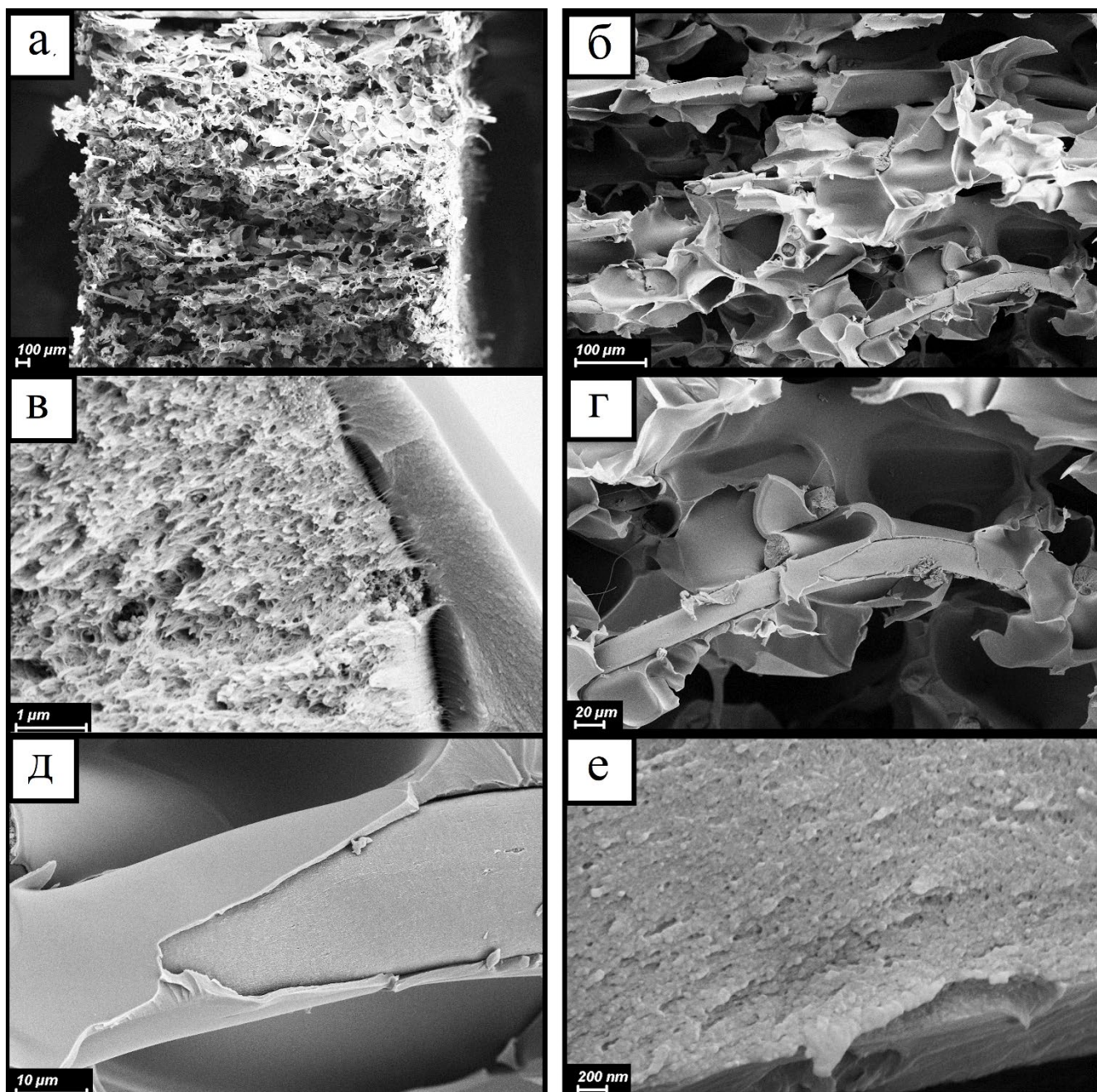


Рисунок 73 – СЭМ-изображения поверхностей низкотемпературных сколов пенокомпозита БЗФ-ДАДФМ

Анализ микрофотографий на рисунке показывает, что выбранные условия получения приводят к формированию композитов с достаточно однородной объёмной пористостью (рисунок 73, а, б). На сколах, полученных в направлении, поперечном оси волокон, наблюдаются области взаимодействия волокно–матрица (рисунок 73, в) (четко видны соединения, сформированные между поверхностью волокна и окружающей матрицей). Взаимодействие матрицы с волокном приводит

к формированию слоя материала с ограниченной макромолекулярной подвижностью, что также приводит к повышению температуры стеклования. На поверхностях сколов, полученных в другом направлении (вдоль оси волокон) (рисунок 73, г, д), видно, что матрица образует слой вокруг волокон, что свидетельствует о взаимодействии поверхности волокон Арамида и полимерной матрицы; это в конечном итоге приводит к формированию в целом монолитного материала. Стенки крупных полостей обладают нанопористой морфологией с размерами пор 17 нм - 23 нм (рисунок 73, е).

Различное строение связующих влияет на морфологические характеристики пенокомпозитов. На рисунке 74 представлены СЭМ-изображения низкотемпературных сколов пенокомпозитов, содержащих волокна Арамид, на основе матриц БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ при различных увеличениях.

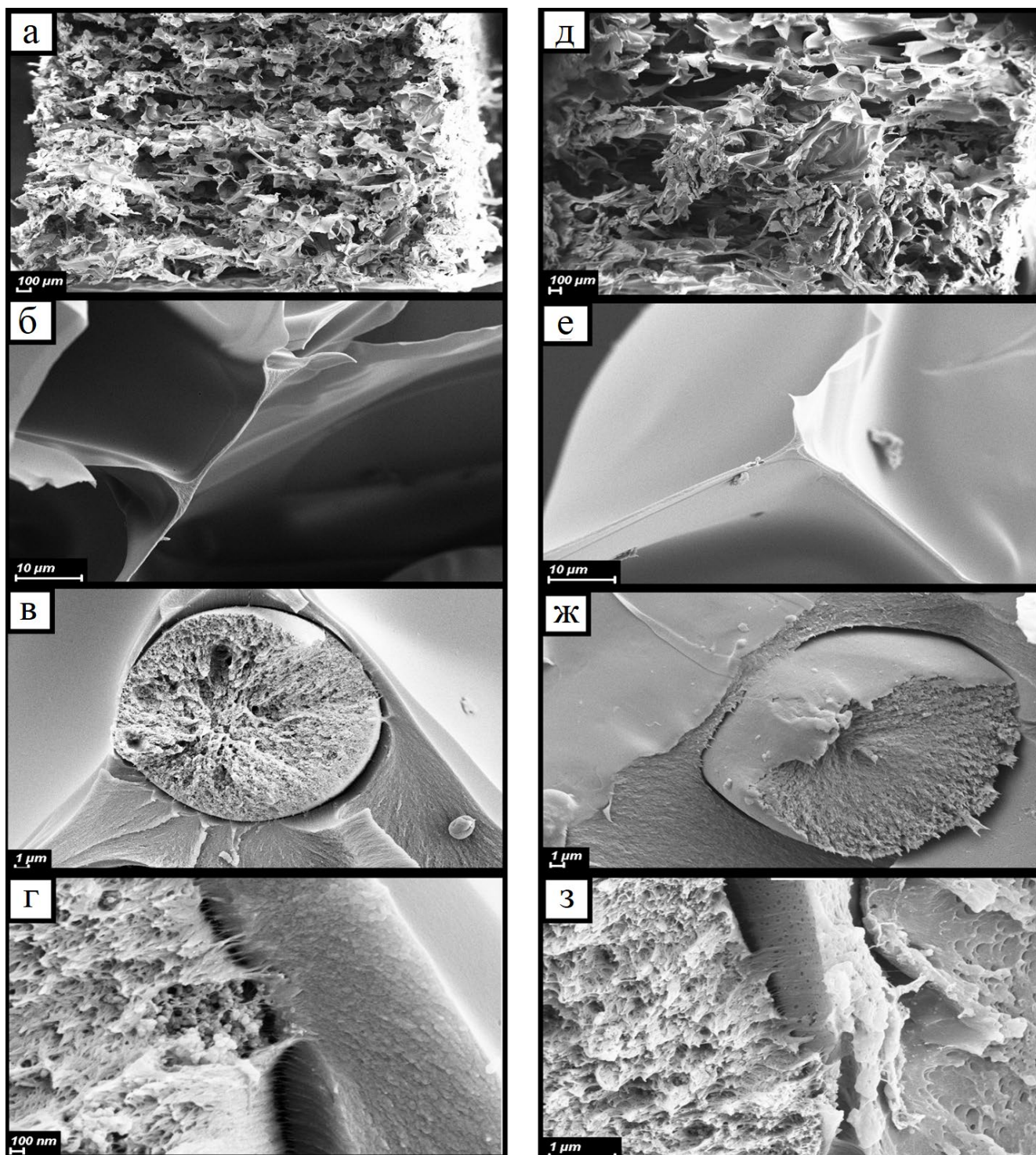


Рисунок 74 – СЭМ изображения поверхностей низкотемпературных сколов пенокомпозиов БЗФ-ДАДФМ (а-г) и ДФО-ДАДФМ (д-з)

Как видно из микрофотографий, композиты на основе матрицы ДФО-ДАДФМ характеризуются увеличением размера пор: от 100 мкм - 200 мкм для БЗФ-ДАДФМ до 300 мкм - 700 мкм (рисунок 74, а, д). Кроме того, стенки ячеек пенокомпозиов (рисунок 74, б, е) на основе ДФО-ДАДФМ толще (496 нм –

947 нм), чем у систем на основе БЗФ-ДАДФМ (149 нм - 686 нм). Возможно, это связано с тем, что объемное расширение предполимера, содержащего относительно гибкие фрагменты ДФО, в процессе вспенивания более значительное, чем у форполимера, содержащего жесткие фрагменты БЗФ. СЭМ-изображения низкотемпературных сколов стенок пор пенокомпози́тов на основе матриц ДФО-ДАДФМ (рисунок 74, е-з) и БЗФ-ДАДФМ (рисунок 74, б-г) показывают, что во всех случаях толщина стенок пор неоднородна; нанопористость значительно более заметна для образцов компози́тов на основе матрицы ДФО-ДАДФМ (рисунок 74, з). При этом, поры в пенокомпози́тах преимущественно открытые, что также подтверждается методом газовой пикнометрии (таблица 24).

Таблица 24 – Открытая пористость, кажущаяся и истинная плотность синтезированных пенокомпози́тов

Структура связующего	Открытая пористость, % _v	Истинная плотность, г/см ³	Плотность, г/см ³
БЗФ-ДАДФМ	86,6±1,0	1,57±0,13	0,21±0,04
ДФО-ДАДФМ	88,3±1,4	1,52±0,11	0,22±0,05
ДФО-ДАДФЭ	84,0±1,1	1,46±0,14	0,25±0,04

Все полученные пенокомпози́ты преимущественно открытопористые (объемная доля открытых пор 84,0 % - 86,6 %). При этом доля открытых пор незначительно меняется в зависимости от химической структуры связующего, что, вероятно, связано с различной интенсивностью выделения газообразных продуктов имидизации при формировании пористых систем во время термообработки препрегов. Прослеживается также разница в истинной плотности: полимеры на основе БЗФ более плотные, чем на основе ДФО, что может быть связано с более гибкой структурой систем на основе последнего.

3.4.3 Механические свойства волокнистых пенокомпозитов

Полученные композиты испытаны на изгиб при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для оценки возможности применения вспененных полиимидных материалов при различных температурах (рисунок 75).

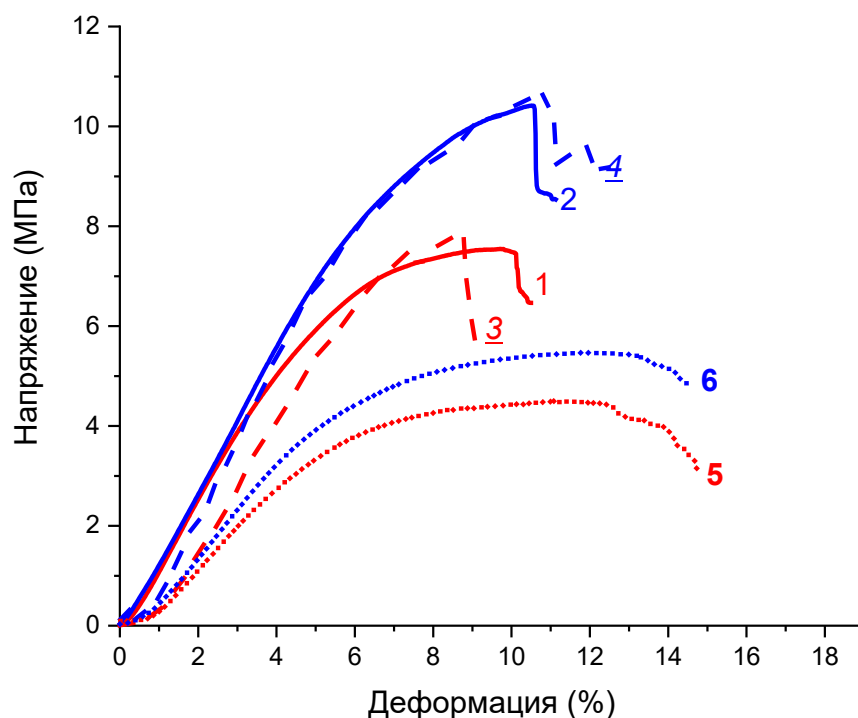


Рисунок 75 – Деформационные кривые полиимидных пенокомпозитов при изгибе при различных температурах ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 и 2, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 и 4, $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 5 и 6), где красным отмечены образцы на основе БЗФ-ДАДФМ, синим – ДФО-ДАДФМ

На деформационных кривых виден участок упругой деформации (примерно до 6 %), за которым следует плато перед разрушением материала. Рассматривая структуры на основе БЗФ и ДФО, можно отметить, что системы ДФО-ДАДФМ и ДФО-ДАДФЭ демонстрируют более высокие механические свойства (таблица 25) при близких значениях разрушающей деформации (11,7 % и 10,5 % для БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно) образцы на основе этой

матрицы прочнее (предел прочности 10,34 МПа против 7,66 МПа при 25 °С), а система ДФО-ДАДФМ демонстрирует еще большую жесткость.

Таблица 25 – Механические свойства синтезированных пенокомпозитов при различных температурах

Структура матрицы	$\sigma_{и}$, МПа	Е, МПа	ε , %
+25°C			
БЗФ-ДАДФМ	7,7 ±0,6	147±12	11,7±0,9
ДФО-ДАДФМ	10,3±0,7	150±15	10,5±1,0
ДФО-ДАДФЭ	12,6±0,9	298±21	7,0±0,5
-50°C			
БЗФ-ДАДФМ	7,9±0,6	145±14	7,7±0,8
ДФО-ДАДФМ	10,6±0,9	190±16	10,6±0,9
+250°C			
БЗФ-ДАДФМ	4,5±0,6	85±10	12,2±1,1
ДФО-ДАДФМ	5,4±0,6	97±12	13,1±1,5

Причины более высоких механических свойств – более высокая плотность композитов на основе ДФО и большая толщина стенок ячеек (рисунок 74, б, е).

При -50 °С свойства композитов сохраняются, при этом для обеих систем предел прочности и модуль упругости несколько возрастают. Таким образом, полученные материалы можно считать морозостойкими. При +250 °С материал размягчается, но снижение модуля упругости и предела прочности не превышает 50 % от исходных параметров при +25 °С, при этом, разрушающая деформация увеличивается, что позволяет рассматривать полученные пенокомпозиты как

пригодные для эксплуатации при повышенных температурах. Полученные значения прочности при изгибе при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ близки к наблюдаемым при комнатной температуре (например, для пенокомпозита на основе БЗФ-ДАДФМ модуль при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 147 МПа, предел прочности 7,7 МПа, при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ модуль равен 145 МПа, предел прочности 7,9 МПа). Результаты показывают, что при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдается ни значительного повышения хрупкости пенокомпозитов, ни потери механических свойств, что свидетельствует о морозостойкости разработанных материалов, т.е. исследованные пенокомпозиты сохраняют механические характеристики в широком температурном диапазоне.

Таким образом, использование волокнистого наполнителя эффективно для получения полиимидных пенокомпозитов с повышенной плотностью и механическими характеристиками по сравнению с наполнителями других типов.

3.4.4 Варьирование плотности и механических свойств пенокомпозитов

Варьируя соотношение порошка и волокна, а также количество слоев препрега, помещаемых в форму, возможно получение полиимидных пенокомпозитов разной плотности с различной прочностью. Для исследования влияния соотношения количества форполимера и волокна на свойства пенокомпозитов были получены пенокомпозиты как с различным количеством слоев (от 4 до 12), так и с различным соотношением пенообразующего порошка и волокна (таблица 26), где в качестве стандарта взят композит, содержащий 8 слоев волокна с соотношением форполимера к волокну 6 к 1.

Таблица 26 – Кажущаяся плотность пенокомпози́тов с различным соотношением порошка к волокну и количеством слоев волокна

Количество слоев волокна	Соотношение массы порошка и волокна	ρ, г/см³
4	6 к 1	0,13±0,04
6	6 к 1	0,20±0,06
8	4 к 1	0,163±0,019
8	5 к 1	0,20±0,06
8	6 к 1	0,21±0,04
8	7 к 1	0,251±0,023
10	6 к 1	0,261±0,032
12	6 к 1	0,346±0,022

Варьирование количества слоев препрега при получении композитов позволяет изменять механические свойства в широком диапазоне (модуль упругости 46 МПа - 363 МПа, разрушающее напряжение 2 МПа - 20 МПа). Образец, полученный из 4 слоев препрега, демонстрирует невысокие механические свойства (таблица 27), при деформации 6 % - 8 % напряжение выходит на плато и начинается разрыв волокон наполнителя без четко различимой точки разрушения (рисунок 76).

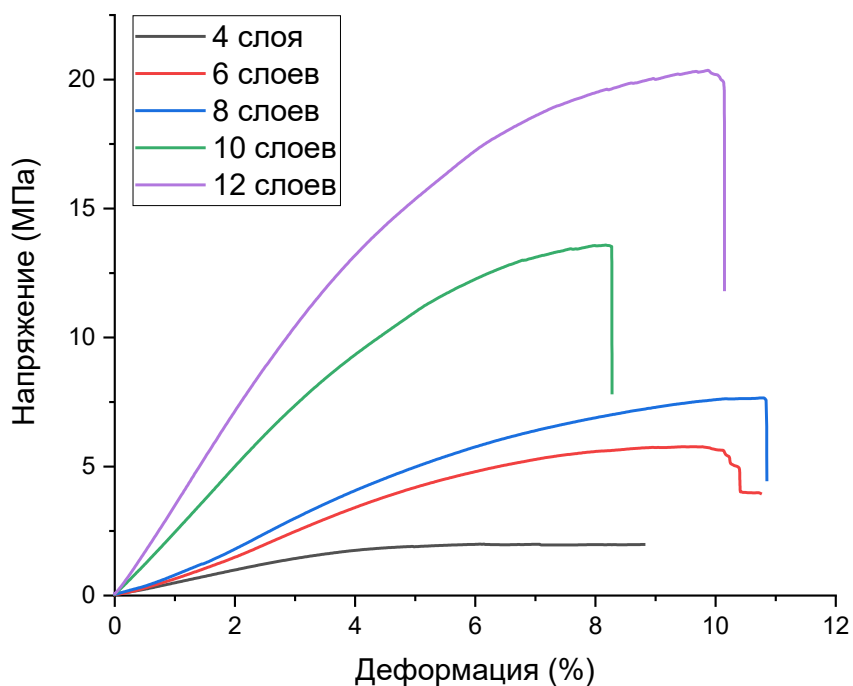


Рисунок 76 – Деформационные кривые пенокомпазитов (изгиб), полученных из разного количества слоев препрега

В системах, содержащих 6 и более слоев, хорошо различима точка разрушения на деформационных кривых. Плотность композитов, полученных из 6 и 8 слоев препрега, близка, как и механические свойства, при таком количестве слоев достигается наибольшая величина разрушающей деформации. При дальнейшем увеличении количества слоев и плотность, и прочность пенокомпазитов значительно увеличивается.

Таблица 27 – Механические свойства пенокомпози́тов, полученных из разного количества слоев препрега

Количество слоев препрега	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	E, МПа	ε, %
4	2,1±0,4	46±6	8,0±0,5
6	5,49±0,38	108±9	10,78±0,36
8	7,7±0,6	147±12	11,7±0,9
10	14,2±1,1	253±21	8,0±0,7
12	20,2±1,8	363±28	8,9±0,6

Таким образом, в зависимости от требований, предъявляемых к материалу, наиболее эффективно применять 8, 10 либо 12 слоев препрега для получения пенокомпози́та.

Также была получена серия пенокомпози́тов из 8 слоев препрегов, при этом варьировали соотношение массы форполимера к волокну: от 4 к 1 до 7 к 1. Нанесение меньшего количества форполимера приводит к образованию неоднородного материала с большим количеством пустот. Показано, что при увеличении массы форполимера увеличиваются механические свойства компози́тов (таблица 28), однако свойства материалов, полученных с использованием 4, 5 и 6 массовых частей форполимера близки (рисунок 77).

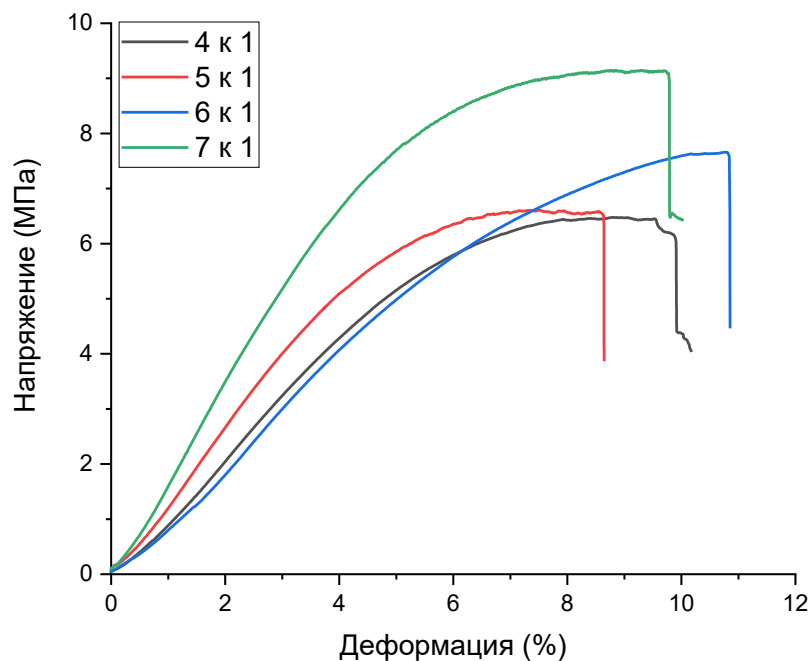


Рисунок 77 – Деформационные кривые пенокомпозитов (изгиб), полученных при различном соотношении форполимера к волокну (8 слоев)

Более значительный эффект достигается при использовании 7 массовых частей, что приводит к образованию материала с большей прочностью при сравнимой плотности (таблица 28), а наибольшая разрушающая деформация достигается при соотношении 6 к 1.

Таблица 28 – Механические свойства пенокомпозитов, полученных при различном соотношении форполимера к волокну (8 слоев)

Соотношение форполимера к волокну	$\sigma_{н}$, МПа	Е, МПа	ϵ , %
4 к 1	6,8±0,5	126±15	9,1±0,8
5 к 1	7,1±0,8	140±17	8,2±0,7
6 к 1	7,7±0,6	147±12	11,7±0,9
7 к 1	9,0±0,4	169±11	8,7±0,5

Варьирование содержания волокна и форполимера также позволяет влиять на долю открытых пор в пенокомпозитах (таблица 29).

Таблица 29 – Объемный процент открытых пор пенокомпозитов на основе БЗФ-ДАДФМ разной плотности

Система	Открытая пористость, %
4 слоя, 6 к 1, плотность 0,13 г/см ³	92,3±1,2
8 слоев, 6 к 1, плотность 0,21 г/см ³	86,6±1,1
12 слоев, 6 к 1, плотность 0,346 г/см ³	79,2±0,8

При низкой кажущейся плотности пенокомпозита объемная доля открытых пор близка к значениям для ненаполненных пенополиимидов (93 % - 95 %), при повышении содержания волокна она уменьшается. Таким образом, изменение количества слоев волокна не только позволяет изменять механические свойства, но и объемную долю открытых пор.

3.4.5 Получение и свойства волокнистых ПИ композитов с нанонаполнителями

Разработанная методика получения пенокомпозитов позволяет комбинировать разные типы наполнителей, т.к. в порошок форполимера могут внесены нано- или микрочастицы. Поскольку особенностью полученных композитов является низкая плотность и пористая структура, для сохранения этих параметров представляется необходимым использовать минимально возможные количества наполнителей, т.е. наночастицы, оказывающие значительный эффект на механические свойства (ОсУНТ, [13, 99]) либо теплостойкость (ММТ, [123, 124]) при малом содержании. Композиты получали на основе форполимера БЗФ-ДАДФМ, нетканого ПИ волокна Аримид, а также однослойных углеродных нанотрубок (0,05 мас.% - 0,2 мас.%) и ММТ (0,5 мас.% - 2 мас.%). Наночастицы

вводили в раствор форполимеров после завершения синтеза при перемешивании и обработке ультразвуком. Пенокомпозиты с наночастицами получали при использовании 8 слоев волокна при массовом соотношении форполимера к волокну 6:1.

Введение наночастиц оказывает упрочняющее действие на пенокомпозиты. При этом значения предела прочности при изгибе и модуля упругости при изгибе возрастают с увеличением содержания ОсУНТ, однако для ММТ наибольший эффект достигается при введении 0,5 % (таблица 30).

Таблица 30 – Свойства пенокомпозитов на основе связующего БЗФ-ДАДФМ, волокна Аримид и наночастиц

Содержание нанонаполнителя, мас. %	τ_5 , °C	T_g , °C	$\sigma_{и}$, МПа	Е, МПа	ε , %
0	552	307	7,7±0,6	147±12	11,7±0,9
ОсУНТ					
0,05	555	309	8,3±0,9	159±17	11,3±0,9
0,1	550	314	9,9±1,0	168±8	11,1±0,9
0,2	546	318	12,7±1,4	260±14	8,10±0,32
ММТ					
0,5	555	310	9,78±0,29	181±17	9,4±0,6
1	553	311	8,9±0,8	163±12	8,0±0,4
2	554	312	8,1±0,9	170±19	7,7±1,0

Несмотря на существенные различия в механических характеристиках, плотность образцов практически не меняется по сравнению с исходным композитом без нанонаполнителей. Следует отметить, что ОсУНТ более эффективно повышают механические характеристики материалов, что объясняется структурой таких композитов (рисунок 78).

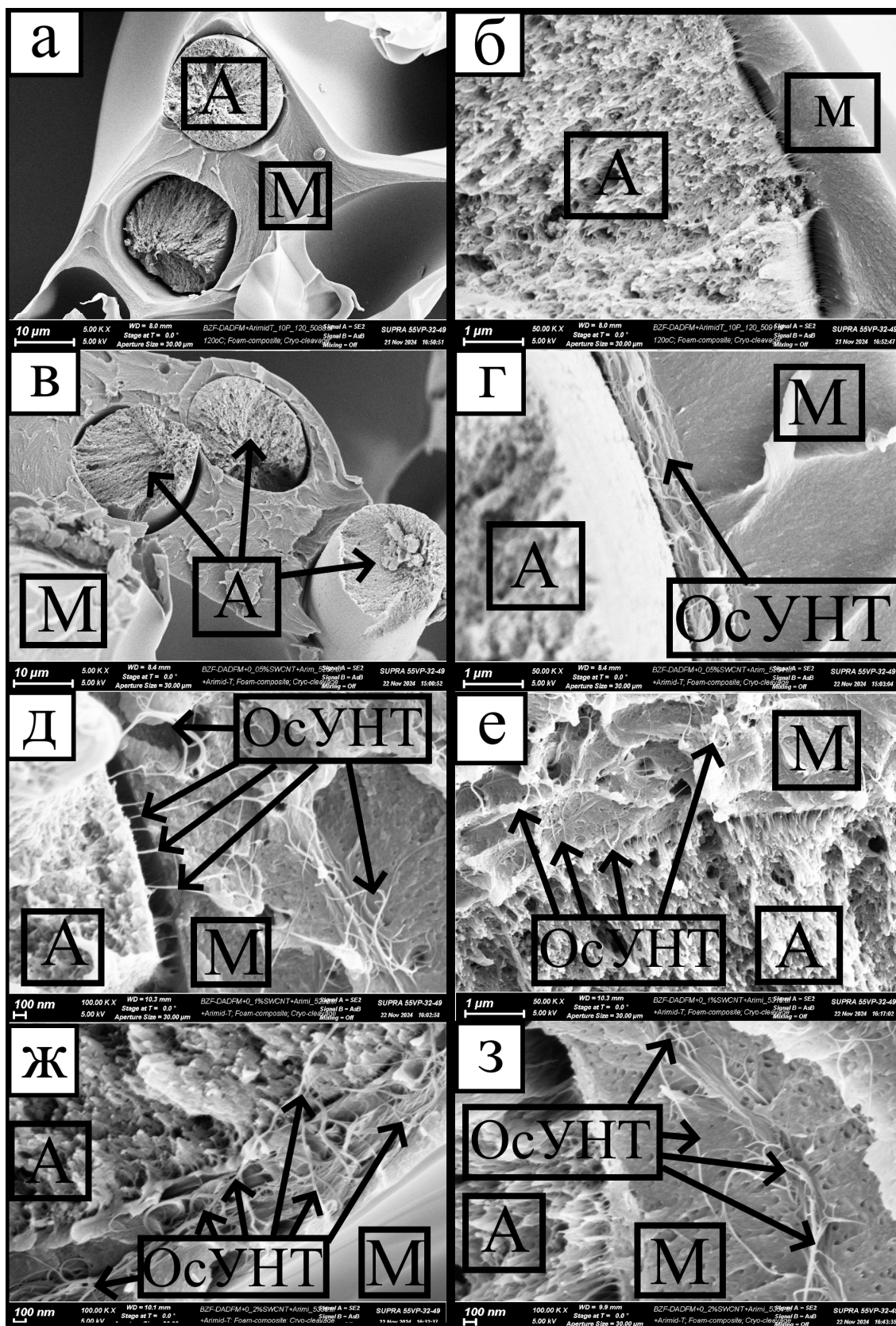


Рисунок 78 – СЭМ-изображения низкотемпературных сколов пенокомпози́тов на основе БЗФ-ДАДФМ и волокон Ари́мид, содержащих 0 мас. % (а, б); 0,05 мас. % (в, г); 0,1 мас. % (д, е) и 0,2 мас. % (ж, з) одностенных углеродных нанотрубок (где М – матрица, А – Ари́мид, ОсУНТ – одностенные углеродные нанотрубки)

В композите без нанотрубок наблюдается межфазное расслоение без прилипания матричного полимера (обозначен М) к полиимидным волокнам (обозначены А) (рисунок 78, а), видны два изломанных конца волокна рядом с поверхностью излома матрицы. Механизм разрушения в основном включает хрупкие трещины в матрице вдоль направления напряжения, поперечные трещины волокон и межфазное расслоение. Очевидно, что адгезия между матрицей и волокнами невысокая. На большом увеличении (рисунок 78, б) хорошо видно отделение волокна в композите; заметны пустоты в матрице у границы раздела. Лишь немногие полимерные цепи, относящиеся к волокну Аримид, слабо «цепляются» за матрицу.

СЭМ для образца с 0,05 мас.% ОсУНТ (рисунок 78, в, г) демонстрирует более шероховатую поверхность излома матрицы, чем у образца без нанотрубок. Между волокнами и матрицей сохраняется сравнительно низкая адгезия: значительная часть сколов волокон выступает над поверхностью низкотемпературного скола матрицы (рисунок 78, в - одно волокно вытянуто), при этом поверхность волокон слабо связана с матрицей. Местами заметно отслоение матрицы от поверхности волокон. Хорошая адгезия между поверхностью ПИ волокон и матрицей обнаруживается локально в местах, где есть агломераты ОсУНТ (рисунок 78, г, видно, что разделения на отдельные трубки по 3 нм - 4 нм не произошло), внедренных в полимерную матрицу и прилегающих к поверхности волокон. На рисунке 78, д видно, что ОсУНТ достаточно хорошо удерживаются на поверхности волокон и не разрушаются при откалывании композита, обеспечивая хорошее межфазное взаимодействие. Это означает, что при увеличении содержания ОсУНТ до 0,1 мас.% адгезия между матрицей и волокнами существенно возрастает (рисунок 78, д, е). На большом увеличении также видно, что ОсУНТ хорошо диспергированы в матрице (верхняя часть рисунка 78, е), кроме того, обнаруживается высокая однородная нанопористость (25 нм - 50 нм) в матрице возле агломератов ОсУНТ (рисунок 78, д, е, ж). В композите с 0,2 мас.% ОсУНТ наблюдается наивысшая межфазная адгезия (рисунок 78, ж, з). В матрице эти агломераты способствуют формированию нанопористости - на сколах вокруг

ОсУНТ видны множественные поры диаметром 30 нм - 50 нм (рисунок 78, з). Связи, создаваемые ОсУНТ, улучшают передачу нагрузки на наполнитель и межслоевую прочность, что приводит к улучшению механических свойств пенокомпозитов.

Синтезированные пенокомпозиты демонстрируют высокую термостойкость. Введение небольшого количества ОсУНТ (0,05 мас.%) или ММТ (0,5 мас.%) приводит к небольшому увеличению термостойкости (от 552 °С до 555 °С). При дальнейшем увеличении содержания наполнителей термостойкость композитов несколько снижается. Вероятно, это связано с образованием агломератов нанотрубок, затрудняющих взаимодействие связующего как с волокном, так и с нанонаполнителем. Тем не менее, индекс термостойкости всех полученных композитов достигает 550 °С. Введение нанонаполнителей также приводит к некоторому увеличению T_g (от 307 °С до 312 °С - 318 °С, таблица 30).

3.4.6 Теплопроводность синтезированных ППИ и пенокомпозитов

Все полученные материалы обладают низкой теплопроводностью. При переходе от ненаполненных пеноматериалов к волокнистым пенокомпозитам наблюдается увеличение теплопроводности на 0,01 Вт/(м·К) - 0,02 Вт/(м·К), что незначительно, при этом плотность этих композиционных материалов выше плотности пенополиимидов на порядок. Достигается такой эффект благодаря высокой объемной доле пористости в таких системах. Введение нанонаполнителей также приводит к небольшому увеличению теплопроводности, но это увеличение порядка 0,001 Вт/(м·К), что близко к погрешности определения (таблица 31).

Таблица 31 – Коэффициент теплопроводности для некоторых систем на основе пенообразующих форполимеров

Связующее	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Пенополиимиды без наполнителей	
ДФО-ДАДФЭ	0,0647
ДФО-ДАДФМ	0,0564
БЗФ/ДФО-ДАДФМ	0,0544
БЗФ-ДАДФМ	0,0534
Волокнистые пенокомпозиты	
ДФО-ДАДФМ	0,0632
БЗФ-ДАДФМ	0,0710
Волокнистые пенокомпозиты с нанонаполнителями	
БЗФ-ДАДФМ +0,2% ОсУНТ	0,0712
БЗФ-ДАДФМ +2% ММТ	0,0723

Таким образом, все типы разработанных пен и пенокомпозитов обладают очень низкой теплопроводностью и могут применяться в качестве эффективных теплоизолирующих материалов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование получения пенополиимидов (ППИ) при использовании различных способов синтеза пенообразующих форполимеров полиимидов различного химического строения: по реакции ацилирования ароматических и алифатических диаминов кислотными эфирами тетракарбоновых кислот, а также из растворов водорастворимых солей полиамидокислот.
2. Показаны различия в характере пористости ППИ, синтезированных разными способами. Полученные ППИ обладают низкой плотностью ($7 \text{ кг/м}^3 - 40 \text{ кг/м}^3$), высокими значениями теплостойкости ($T_g = 190^\circ\text{C} - 312^\circ\text{C}$) и термостойкости ($\tau_5 = 445^\circ\text{C} - 560^\circ\text{C}$).
3. Впервые показано влияние различных алифатических спиртов на морфологию и механические свойства ППИ, получаемых при использовании ароматических диаминов и кислотных эфиров тетракарбоновых кислот. При изменении используемого в синтезе спирта меняется размер пор и равномерность пористой структуры ППИ, что приводит к изменению его деформационно-прочностных свойств.
4. Впервые проведена оценка молекулярной массы пенополиимидов, образующихся в ходе термообработки форполимерных комплексов.
5. Впервые получены ППИ на основе диангида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксифенола), которые обладают расширенной областью упругой деформации и высокой термостойкостью ($\tau_5 = 473^\circ\text{C} - 558^\circ\text{C}$).
6. Разработан новый класс композиционных материалов – волокнистые пенокомпозиты на основе синтезированных пенообразующих связующих в комбинации с углеродными и силикатными наночастицами и волокнистым наполнителем Арамид. Получаемые пенокомпозиты имеют повышенные механические (величина E до 360 МПа) и термические характеристики (τ_5 до 586°C) при низкой теплопроводности (до $0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$).
7. Разработанные пеноматериалы обладают низкой теплопроводностью ($0,05 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ - $0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) и способны сохранять механические свойства в

широком температурном диапазоне (от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$), благодаря чему могут применяться в качестве эффективных теплоизолирующих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев [и др.]. - Ленинград : Наука, 1983. - 211 с.
2. Котон, М. М. Особенности строения ароматических полиимидов (полиаримидов) и перспективы практического использования / М. М. Котон // Журнал полимерной химии. - 1969. - Т. 42, № 8. - С. 1841-1851.
3. Mittal, K. L. Polyimides : in 2 volumes. Vol. 1 / K. L. Mittal. - New York : Plenum Press, 1982. - 598 p.
4. Takekoshi, T. Polyimides / T. Takekoshi // New Polymer Materials / ed. by H. G. Elias. - Berlin ; Heidelberg : Springer, 1990. - P. 1-25.
5. Sroog, C. E. Polyimides / C. E. Sroog // Progr. Polym. Sci. - 1991. - Vol. 16, No. 4. - P. 561-694.
6. Inagaki, M. Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template / M. Inagaki, T. Morishita, A. Kuno [et al.] // Carbon. - 2004. - Vol. 42, No. 3. - P. 497-502.
7. Zhang, X. H. Co-gel strategy for preparing hierarchically porous silica/polyimide nanocomposite aerogel with thermal insulation and flame retardancy / X. H. Zhang, X. X. Ni, C. X. Li [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. - 2020. - Vol. 8, No. 18. - P. 9701-9712.
8. Zhang, Z. Resilient, fire-retardant and mechanically strong polyimide-polyvinylpolymethylsiloxane composite aerogel prepared via stepwise chemical liquid deposition / Z. Zhang, X. D. Wang, G. Q. Zu [et al.] // Materials & Design. - 2019. - Vol. 183. - Art. 108096.
9. Mosanenzadeh, S. G. Double dianhydride backbone polyimide aerogels with enhanced thermal insulation for high-temperature applications / S. G. Mosanenzadeh, M. Alshrah, Z. Saadatnia [et al.] // Macromolecular Materials and Engineering. - 2020. - Vol. 305, No. 4. - Art. 1900777.
10. Wu, T. T. Attapulgit-reinforced polyimide hybrid aerogels with high dimensional stability and excellent thermal insulation property / T. T. Wu, J. Dong, G. F. Xu [et al.] // Polymer. - 2019. - Vol. 176. - P. 196-205.

11. Yang, K. Porous boron nitride/polyimide composite films with high thermal diffusivity and low dielectric properties via high internal phase Pickering emulsion method / K. Yang, Y. Y. Kang, H. J. Ahn [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2020. - Vol. 82. - P. 173-179.
12. Xu, X. Y. The synthesis and properties of isocyanate-based polyimide foam composites containing MWCNTs of various contents and diameters / X. Y. Xu, J. J. Cao, Y. D. Zhang [et al.] // RSC Advances. - 2022. - Vol. 12, No. 9. - P. 5546-5556.
13. Xiao, H. Ultrasound-assisted freeze-drying strategy to enhance nanoparticle dispersion in aerogels: a case study on polyimide/silica nanocomposite aerogel / H. Xiao, X. Zhao, J. B. Lv [et al.] // Polymer Engineering & Science. - 2023. - Vol. 63, No. 11. - P. 3819-3830.
14. Kim, M. Low shrinkage, mechanically strong polyimide hybrid aerogels containing hollow mesoporous silica nanospheres / M. Kim, K. Eo, H. J. Lim [et al.] // Composites Science and Technology. - 2018. - Vol. 165. - P. 355-361.
15. Liu, Z. J. Polymeric hybrid aerogels and their biomedical applications / Z. J. Liu, Y. Y. Ran, J. N. Xi [et al.] // Soft Matter. - 2020. - Vol. 16, No. 44. - P. 9160-9175.
16. Bogert, T. M. 4-amino-o-phthalic Acid and some of its Derivatives / T. M. Bogert, R. R. Renshaw // J. Am. Chem. Soc. - 1908. - Vol. 30, No. 7. - P. 1135-1144.
17. Dine-Hart, R. A. Preparation and fabrication of aromatic polyimides / R. A. Dine-Hart, W. W. Wright // J. Appl. Polym. Sci. - 1967. - Vol. 11, No. 5. - P. 609-627.
18. Ghosh, M. K. Polyimides: Fundamentals and Applications / M. K. Ghosh, K. L. Mittal. - New York : Marcel Dekker, 1996. - 904 p.
19. Meador, M. A. B. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine / M. A. B. Meador, E. J. Malow, R. Silva [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2012. - Vol. 4, No. 2. - P. 536-544.
20. Tamai, S. Melt processible polyimides and their chemical structures / S. Tamai, A. Yamaguchi, M. Ohta // Polymer. - 1996. - Vol. 37, No. 16. - P. 3683-3692.
21. Huang, S. J. The synthesis of soluble polyimides / S. J. Huang, A. E. Hoyt // Trends in Polymer Science. - 1995. - Vol. 3, No. 8. - P. 262-271.

22. Hasegawa, M. Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides / M. Hasegawa, K. Horie // *Progress in Polymer Science*. - 2001. - Vol. 26, No. 2. - P. 259-335.
23. Kuznetsov, A. A. Acid-catalyzed reactions in polyimide synthesis / A. A. Kuznetsov, A. Y. Tsegelskaya, M. Y. Belov [et al.] // *Macromolecular Symposia*. - 1998. - Vol. 128, No. 1. - P. 203-219.
24. Kuznetsov, A. A. One-pot high-temperature synthesis of polyimides in molten benzoic acid: Kinetics of reactions modeling stages of polycondensation and cyclization / A. A. Kuznetsov, A. Y. Tsegel'skaya, P. V. Buzin // *Polymer Science, Series A*. - 2007. - Vol. 49, No. 11. - P. 1157-1164.
25. Soldatova, A. E. Synthesis of Aromatic Polyimides Based on 3,4'-Oxydianiline by One-Pot Polycondensation in Molten Benzoic Acid and Their Application as Membrane Materials for Pervaporation / A. E. Soldatova, R. N. Shamsutdinova, T. V. Plisko [et al.] // *Materials*. - 2022. - Vol. 15, No. 19. - Art. 6845.
26. Glossman-Mitnik, D. Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects / D. Glossman-Mitnik, M. Maciejewska. - London : IntechOpen, 2020. - 258 p.
27. Kuznetsov, A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium / A. Kuznetsov // *High Performance Polymers*. - 2000. - Vol. 12, No. 3. - P. 445-460.
28. Khune, G. D. Preparation and properties of polyimides from diisocyanates / G. D. Khune // *J. Macromolec. Sci., Chem. Ed.* - 1980. - Vol. A14, No. 5. - P. 687-711.
29. Ghatge, N. D. Polyimides from diisocyanates and dianhydrides / N. D. Ghatge, U. P. Mulik // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* - 1980. - Vol. 18, No. 6. - P. 1905-1909.
30. Xiang, A. M. Thermal degradation and flame retardant properties of isocyanate-based flexible polyimide foams with different isocyanate indices / A. M. Xiang, Y. Li, L. W. Fu [et al.] // *Thermochimica Acta*. - 2017. - Vol. 652. - P. 160-165.
31. Харьков, С. Н. Ароматические полиимиды из этерифицированных полиамидокислот / С. Н. Харьков, Е. Н. Краснов, З. Н. Лаврова // *Высокомолек. соед. Серия А*. - 1971. - Т. 13, № 4. - С. 833-841.
32. Wang, Y. Y. Lightweight and Robust Carbon Nanotube/Polyimide Foam for Efficient and Heat-Resistant Electromagnetic Interference Shielding and Microwave Absorption /

- Y. Y. Wang, Z. H. Zhou, C. G. Zhou [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2020. - Vol. 12, No. 7. - P. 8704-8712.
33. Ding, Y. Polyimide membranes derived from poly (amic acid) salt precursor polymers. Synthesis and characterization / Y. Ding, B. Bikson, J. K. Nelson // Macromolecules. - 2002. - Vol. 35, No. 3. - P. 905-911.
34. Rusanov, A. L. Polycondensation and polyaddition processes using silylated monomers / A. L. Rusanov // Russian Chemical Reviews. - 1990. - Vol. 59, No. 7. - P. 868-880.
35. Russo, M. New polyimides via hydrogen-transfer polymerization / M. Russo, L. Mortillaro // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. - 1969. - Vol. 7, No. 12. - P. 3337-3349.
36. Park, H.-S. Preparation of Poly(imide-aramid-sulfone)s and their Thermal Properties / H.-S. Park, M.-S. Gong // Polymer Korea. - 2012. - Vol. 36, No. 4. - P. 427-433.
37. Li, Z. Y. Solubility, electrochemical behavior and thermal stability of polyimides synthesized from 1,3,5-triazine-based diamine monomers / Z. Y. Li, K. C. Kou, J. Q. Zhang [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2017. - Vol. 28, No. 8. - P. 6079-6087.
38. Leventis, N. Polyimide aerogels by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) / N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, D. P. Mohite [et al.] // Chemistry of Materials. - 2011. - Vol. 23, No. 8. - P. 2250-2261.
39. Yoo, T. Norbornene end-capped polyimide for low CTE and low residual stress with changes in the diamine linkages / T. Yoo, K. Kim, P. Han [et al.] // Macromolecular Research. - 2015. - Vol. 23, No. 8. - P. 776-786.
40. Jikei, M. Dendritic Aromatic Polyamides and Polyimides / M. Jikei, M.-A. Kakimoto // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - Vol. 42, No. 6. - P. 1293-1309.
41. Sun, G. H. Fabrication of Isocyanate-Based Polyimide Foam by a Postgrafting Method / G. H. Sun, W. P. Wang, C. Zhang [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. - 2017. - Vol. 134, No. 14. - Art. 44240.

42. Bakir, M. Merging Versatile Polymer Chemistry with Multifunctional Nanoparticles: an Overview of Crosslinkable Aromatic Polyester Matrix Nanocomposites / M. Bakir, J. L. Meyer, S. Pang [et al.] // *Soft Matter*. - 2020. - Vol. 16, No. 6. - P. 1389-1403.
43. Pan, L. Y. Visualization Study of Foaming Process for Polyimide Foams and Its Reinforced Foams / L. Y. Pan, Y. X. Shen, M. S. Zhan [et al.] // *Polymer Composites*. - 2010. - Vol. 31, No. 1. - P. 43-50.
44. Li, Y. Effects of 3,4'-Oxydianiline on the Structures and Properties of a Novel Aromatic Polyimide Foam / Y. Li, X. Y. Liu, M. S. Zhan [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2012. - Vol. 125, No. 5. - P. 4128-4134.
45. Cai, R. Preparation of Open-Cell Rigid Polyimide Foam via Nonaqueous High Internal Phase Emulsion-Templating Technique / R. Cai, Y. You, P. Wu [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. - 2023. - Vol. 5, No. 10. - P. 7795-7804.
46. Song, S. A. Mechanical and Thermal Properties of Carbon Foam Derived from Phenolic Foam Reinforced with Composite Particles / S. A. Song, Y. Lee, Y. S. Kim [et al.] // *Composite Structures*. - 2017. - Vol. 173. - P. 1-8.
47. Maier, G. The Search for Low- ϵ and Ultra-Low- ϵ Dielectrics: How Far Can You Get with Polymers? Part 1: Background / G. Maier // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2004. - Vol. 20, No. 2. - P. 6-17.
48. Li, J. W. Synthesis and Properties of Polyimide Foams Containing Benzimidazole Units / J. W. Li, G. C. Zhang, Y. Yao [et al.] // *RSC Advances*. - 2016. - Vol. 6, No. 65. - P. 60094-60100.
49. Chen, Y. M. Porous aerogel and sponge composites: Assisted by novel nanomaterials for electromagnetic interference shielding / Y. M. Chen, Y. Yang, Y. Xiong [et al.] // *Nano Today*. - 2021. - Vol. 38. - Art. 101204.
50. Gu, W. Polyimide-Based Foams: Fabrication and Multifunctional Applications / W. Gu, G. Wang, M. Zhou [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2020. - Vol. 12, No. 43. - P. 48246-48258.
51. Patent No. 3772216 USA, IPC C08J 9/00. Polyimide Foam for Thermal Insulation and Fire protection / R. W. Rosser. - No. US3772216A ; filed 11.12.1971 ; publ. 13.11.1973.

52. Farrissey, W. J. Jr. Preparation of a polyimide foam / W. J. Farrissey Jr., J. S. Rose, P. S. Carleton // Journal of Applied Polymer Science. - 2003. - Vol. 14, No. 4. - P. 1093-1101.
53. Zhai, Q. Ultralight and Highly Resilient Boron Nitride Nanosheet/Polyimide Foams for Energy Harvesting and Sensing / Q. Zhai, J. Yang, W. Qiao [et al.] // ACS Applied Polymer Materials. - 2022. - Vol. 4, No. 5. - P. 3236-3246.
54. Светличный, В. М. Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей / В. М. Светличный, К. С. Полотнянников, Е. М. Иванькова [и др.] // Пластические массы. - 2023. - № 9-10. - С. 29-32.
55. Патент № 2081134 С1 Российская Федерация, МПК C08L 79/08, C08J 9/40, C08K 7/02. Композиции для получения пенополиимидных материалов / В. Е. Юдин, Е. Н. Михайлова, В. Н. Артемьева [и др.]. - № 93028318/04 ; заявл. 27.05.1993 ; опубл. 06.10.1997, Бюл. № 28.
56. Garcia, D. FTIR studies of PMR-15 polyimides / D. Garcia, T. T. Serafini // J. Polym. Sci. B: Polymer Physics. - 1987. - Vol. 25, No. 11. - P. 2275-2284.
57. Milhourat-Hammadi, A. NMR Study of PMR-15 Prepolymerization Steps / A. Milhourat-Hammadi, H. Chayrigues, C. Merienne [et al.] // J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry. - 1994. - Vol. 32, No. 2. - P. 203-217.
58. Johnston, J. C. A mechanistic study of polyimide formation from diester-diacides / J. C. Johnston, M. A. B. Meador, W. B. Alston // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 1987. - Vol. 25, No. 9. - P. 2175-2183.
59. Сазанов, Ю. Н. Термохимические реакции Н-комплексов / Ю. Н. Сазанов, В. Н. Артемьева, Г. Н. Федорова [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т. 76, № 5. - С. 807-809.
60. Чупанс, П. И. Исследование структуры растворов Н-комплексов диэфиров тетракарбоновых кислот с диаминами методом светорассеяния / П. И. Чупанс, В. Н. Артемьева, В. В. Кудрявцев [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. - 1994. - № 7. - С. 1219-1221.
61. Weiser, E. S. Polyimide foams for aerospace vehicles / E. S. Weiser, T. F. Johnson, T. L. St. Clair [et al.] // High Performance Polymers. - 2000. - Vol. 12, No. 1. - P. 1-12.

62. Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / J. H. Hay, J. D. Boule, P. G. James [et al.]. - Amsterdam : Elsevier, 1989. - 305 p.
63. Mittal, K. L. Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. Volume 4 / K. L. Mittal. - 1st ed. - Boca CRC Press, 2007. - 434 p.
64. Yun, S. Preparation and Properties of High-Temperature-Resistant, Lightweight, Flexible Polyimide Foams with Different Diamine Structures / S. Yun, X. Sheng, S. Wang [et al.] // Polymers. - 2023. - Vol. 15, No. 12. - Art. 2609.
65. Chen, D.-S. Novel Synthesis of Polyimide Foams with Aromatic and 1,6-Diaminohexane Imide Bonding / D.-S. Chen, C.-H. Chen, W.-T. Whang [et al.] // Advances in Polymer Technology. - 2022. - Vol. 2022. - Art. 3859792.
66. Svetlichnyi, V. Synthesis and properties of new polyimide foams from foaming compositions with flexible segments of aliphatic diamine / V. Svetlichnyi, K. Polotnyanshchikov, G. Vaganov [et al.] // Polymer Engineering & Science. - 2024. - Vol. 64, No. 10. - P. 4947-4960.
67. Jia, J. Ultra-light fluorinated polyimide foams with excellent thermal insulation, low dielectric loss and high heat resistance / J. Jia, Y. Sun, S. Zang [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. - 2024. - Vol. 141, No. 27. - Art. e55588.
68. Liu, H. Synthesis and fabrication of lightweight microcellular thermoplastic polyimide foams using supercritical CO₂ foaming / H. Liu, X. Wang, H.-Y. Mi [et al.] // Polymer. - 2024. - Vol. 290. - Art. 126548.
69. Luo, Y. Fabrication of rigid polyimide foams by adopting active crosslinking strategy / Y. Luo, L. Ni, L. Shen [et al.] // Polymer. - 2022. - Vol. 256. - Art. 125220.
70. Meng, H. Fabrication of rigid polyimide foams with good mechanical and thermal properties / H. Meng, L. Ni, C. Zhou [et al.] // Polymer. - 2023. - Vol. 283. - Art. 126247.
71. Patent No. 20090163610A1 USA, IPC B29C 44/34. Continuous process for making polyetherimide foam materials and articles made therefrom / V. L. Lanning, R. D. Lassar, R. D. Myers [et al.]. - No. US11/961,328 ; filed 20.12.2007 ; publ. 25.06.2009.

72. Weng, L. Preparation and Properties of Polyimide/Silver Foams Using a Direct Ion Exchange Method / L. Weng, T. Wang, P. H. Ju [et al.] // Journal of Porous Materials. - 2017. - Vol. 24, No. 2. - P. 403-409.
73. Tian, H. Effect of Dibutyltin Dilaurate and Triethanolamine Catalysts on Structure and Properties of Polyimide Foams / H. Tian, Y. Yao, D. Yin [et al.] // Journal of Vinyl and Additive Technology. - 2019. - Vol. 25, No. 4. - P. 385-395.
74. Патент № 2024562 С1 Российская Федерация, МПК C08L 79/08, C08K 5/23. Композиция для получения пенополиимида / М. В. Черкасов, Г. Н. Петров, С. В. Михалин [и др.]. - № 5040774/05 ; заявл. 30.04.1992 ; опубл. 15.12.1994.
75. Patent No. 4184021 USA, IPC C08J 9/02. Ambient cure polyimide foams prepared from aromatic polyisocyanates, aromatic polycarboxylic compounds, furfuryl alcohol, and a strong inorganic acid / P. M. Sawko, S. R. Riccitiello, C. L. Hamermesh. — No. US05/956,161 ; filed 30.10.1978 ; publ. 15.01.1980.
76. Qin, Y. Lightweight, Superelastic, and Mechanically Flexible Graphene/Polyimide Nanocomposite Foam for Strain Sensor Application / Y. Qin, Q. Peng, Y. Ding [et al.] // ACS Nano. - 2015. - Vol. 9, No. 9. - P. 8933-8941.
77. Ye, W. Separated 3D Printing of Continuous Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Polyimide / W. Ye, G. Lin, W. Wu [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2019. - Vol. 121. - P. 457-464.
78. Сорокин, А. Е. Особенности вспенивания полиимидных смол при пониженном давлении / А. Е. Сорокин, М. М. Платонов, С. В. Малышенок // Труды ВИАМ. - 2017. - № 4. - С. 52-58.
79. Patent No. CN107903430A China, IPC C08G 73/10, C08J 9/00. Preparation method of isocyanate-based polyimide rigid foam / H. F. Tian, Y. Y. Yao, A. M. Xiang. — No. CN201711305372.5A ; filed 05.12.2017 ; publ. 13.04.2018.
80. Liu, H. A state-of-the-art review of polyimide foams research / H. Liu, X. Wang, M. F. Antwi-Afari [et al.] // Construction and Building Materials. — 2024. — Vol. 437. — Art. 136961.

81. Liu, Q. Flexible Polyimide Foam Fabricated by Emulsion-Templating Technique Toward Sound Absorption and Heat Insulation / Q. Liu, Z. Li, R. Cai [et al.] // Journal of Polymer Science. - 2025. - Vol. 63, No. 14. - P. 2880-2890.
82. Zhao, X. Sound absorption polyimide composite aerogels for ancient architectures' protection / X. Zhao, Y. Hu, X. Xu [et al.] // Advanced Composites and Hybrid Materials. - 2023. - Vol. 6, No. 4. - Art. 137.
83. SOLIMIDE® Foams Technical Data Sheet / Boyd Corporation. - 2024. - URL: <https://boydcorp.com> (дата обращения: 04.05.2026). - Текст : электронный.
84. Li, J. Fabrication of rigid polyimide foams with overall enhancement of thermal and mechanical properties / J. Li, N. Yu, Y. Ding [et al.] // Journal of Cellular Plastics. - 2021. - Vol. 57, No. 5. - P. 719-741.
85. Kunnikuruvaan, S. Polymerization Mechanism and Cross-Link Structure of Nadic End-Capped Polymers: A Quantum Mechanical and Microkinetic Investigation / S. Kunnikuruvaan, P. V. Parandekar, O. Prakash [et al.] // Macromolecules. - 2017. - Vol. 50, No. 16. - P. 6081-6087.
86. Williams, M. K. Effects of cell structure and density on the properties of high performance polyimide foams / M. K. Williams, E. S. Weiser, J. E. Fesmire [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. - 2005. - Vol. 16, No. 2-3. - P. 167-174.
87. Shi, Y. Closed-Cell Rigid Polyimide Foams for High-Temperature Applications: The Effect of Structure on Combined Properties / Y. Shi, A. Hu, Z. Wang [et al.] // Polymers. - 2021. - Vol. 13, No. 24. - Art. 4434.
88. Hammel, E. Carbon nanofibers for composite applications / E. Hammel, X. Tang, M. Trampert [et al.] // Carbon. - 2004. - Vol. 42, No. 5-6. - P. 1153-1158.
89. Zheng, Z. Preparation of surface-silvered graphene-CNTs/polyimide hybrid films: processing, morphology and properties / Z. Zheng, Z. Wang, Q. Feng [et al.] // Materials Chemistry and Physics. - 2013. - Vol. 138, No. 1. - P. 350-357.
90. Kausar, A. Holistic insights on polyimide nanocomposite nanofiber / A. Kausar // Polymer-Plastics Technology and Materials. - 2020. - Vol. 59, No. 15. - P. 1-19.
91. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. - Москва : Научные основы и технологии, 2008. - 822 с.

92. Crompton, T. R. *Plastics Reinforcement and Industrial Applications* / T. R. Crompton. - Boca Raton : CRC Press, 2015. - 231 p.
93. Burç, M. Development of voltammetric sensor based on polyimide-MWCNT composite membrane for rapid and highly sensitive detection of paracetamol / M. Burç, S. Köytepe, S. T. Duran [et al.] // *Measurement*. - 2020. - Vol. 151. - Art. 107103.
94. Юдин, В. Е. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов / В. Е. Юдин, В. М. Светличный // *Российский химический журнал*. - 2009. - Т. 53, № 4. - С. 75-85.
95. Wu, P. Anisotropic polyimide aerogels fabricated by directional freezing / P. Wu, B. Zhang, Z. Yu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2019. - Vol. 136, No. 11. - Art. 47179.
96. Brivio, D. Nanoporous aerogel-based periodic high-energy electron current x-ray sensors / D. Brivio, S. Albert, M. P. Gagne [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2020. - Vol. 53, No. 26. - Art. 265303.
97. Cheong, J. Y. Ultralight, structurally stable electrospun sponges with tailored hydrophilicity as a novel material platform / J. Y. Cheong, M. Mafi, L. Benker [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2020. - Vol. 12, No. 15. - P. 18002-18011.
98. Liu, H. T. Polyimide foams with outstanding flame resistance and mechanical properties by the incorporation of noncovalent bond modified graphene oxide / H. T. Liu, H. F. Tian, Y. Y. Yao [et al.] // *New Journal of Chemistry*. - 2020. - Vol. 44, No. 28. - P. 12068-12078.
99. Zhu, Z. X. High-mechanical-strength polyimide aerogels crosslinked with 4,4'-oxydianiline-functionalized carbon nanotubes / Z. X. Zhu, H. J. Yao, J. X. Dong [et al.] // *Carbon*. - 2019. - Vol. 144. - P. 24-31.
100. Zhan, C. Shrinkage reduced polyimide-graphene oxide composite aerogel for oil absorption / C. Zhan, S. C. Jana // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2020. - Vol. 307. - Art. 110501.
101. Liu, H. T. Fabrication of polyimide foams with superior mechanical and flame resistance properties utilizing the graft copolymerization between red phosphorus and

graphene oxide / H. T. Liu, Y. Guo, H. F. Tian [et al.] // Materials Science and Engineering: B. - 2022. - Vol. 275. - Art. 115498.

102. Li, Y. Polyimide/graphene composite foam sheets with ultrahigh thermostability for electromagnetic interference shielding / Y. Li, X. L. Pei, B. Shen [et al.] // RSC Advances. - 2015. - Vol. 5, No. 31. - P. 24342-24351.

103. Zhang, C. H. Rational design and fabrication of lightweight porous polyimide composites containing polyaniline modified graphene oxide and multiwalled carbon nanotube hybrid fillers for heat-resistant electromagnetic interference shielding / C. H. Zhang, Q. T. Lv, Y. J. Liu [et al.] // Polymer. - 2021. - Vol. 224. - Art. 123742.

104. Yang, H. L. Preparation of porous polyimide/in-situ reduced graphene oxide composite films for electromagnetic interference shielding / H. L. Yang, Z. L. Li, H. W. Zou, P. B. Liu // Polymers for Advanced Technologies. - 2017. - Vol. 28, No. 2. - P. 233-242.

105. Zhu, Z. X. Fiber Reinforced Polyimide Aerogel Composites with High Mechanical Strength for High Temperature Insulation / Z. X. Zhu, H. J. Yao, F. Wang [et al.] // Macromolecular Materials and Engineering. - 2019. - Vol. 304, No. 5. - Art. 1800676.

106. Ma, J. J. Ultralightweight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding / J. J. Ma, M. S. Zhan, K. Wang // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2015. - Vol. 7, No. 1. - P. 563-576.

107. Liu, T. Aramid reinforced polyimide aerogel composites with high-mechanical strength for thermal insulation material / T. Liu, F. W. Liang, S. Chen [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. - 2020. - Vol. 34, No. 5. - P. 1769-1776.

108. Yao, K. Q. Solvothermal imidization to polyimide composite aerogels by vacuum drying / K. Q. Yao, S. H. Jiang, S. S. Li [et al.] // Composites Communications. - 2023. - Vol. 38. - Art. 101503.

109. Cook, B. A. Thermal properties of polyimide foam composites / B. A. Cook, V. E. Yudin, J. U. Otaigbe // Journal of Materials Science Letters. - 2000. - Vol. 19, No. 24. - P. 1971-1973.

110. Popova, E. N. Heat-Resistant Foamed Organoplastics Based on a Combination of Polyimide Felt, Polyimide Binders, and Montmorillonite Nanoparticles / E. N. Popova,

- V. E. Yudin, N.V. Kukarkina [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2006. - Vol. 79, No. 3. - P. 439-444.
111. Chen, H. Y. Ultra-sensitive, lightweight, and flexible composite sponges for stress sensors based combining of "through-hole" polyimide sponge and "pleated stacked" reduced graphene oxide / H. Y. Chen, G. H. Sun, Z. L. Yang [et al.] // Composites Science and Technology. - 2022. - Vol. 218. - Art. 109179.
112. Yang, M. Rational Design of Novel Efficient Palladium Electrode Embellished 3D Hierarchical Graphene/Polyimide Foam for Hydrogen Peroxide Electroreduction / M. Yang, C. H. Zhang, Q. T. Lv [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2020. - Vol. 12, No. 1. - P. 934-944.
113. Zeng, Z. H. Porous and ultra-flexible crosslinked MXene/polyimide composites for multifunctional electromagnetic interference shielding / Z. H. Zeng, N. Wu, J. J. Wei [et al.] // Nano-Micro Letters. - 2022. - Vol. 14, No. 1. - Art. 59.
114. Светличный, В. М. Электроформование водных растворов триэтиламонийной соли полиамидокислоты и свойства полиимидного нетканого материала / В. М. Светличный, Г. В. Ваганов, Л. А. Мягкова [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2020. - Т. 93, № 1. - С. 43-53.
115. Varma, I. K. Effect of structure on the thermal stability of polyimides / I. K. Varma, R. N. Goel, D. S. Varma // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 1979. - Vol. 17, No. 3. - P. 703-713.
116. Патент № 2028323 РФ, МПК C08J 9/02. Способ получения эластичных и негорючих пенополиимидов / Артемьева В.Н., Кукаркин Е.Н., Кукаркина Н.В. и др. ; заявитель Институт высокомолекулярных соединений РАН. - № 2028323С1 ; заявл. 05.10.1985 ; опубл. 02.09.1995.
117. Ni, L. Microwave-Assisted Foaming of Mechanically Robust Lightweight Polyimide Foams with Anisotropic Pore Structures for Thermal Insulation Applications / L. Ni, Y. Luo, G. Wang [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2023. - Vol. 62, No. 31. - P. 12429-12442.

118. Patent No. 5298531 USA, IPC C08J 9/228. Process for the preparation of polyimide foam / M. Ishikura, N. Watanabe. - No. US08/025,896 ; filed 03.03.1993 ; publ. 29.03.1994.
119. Каблов, Е. Н. Пенополиимиды / Е. Н. Каблов, Э. Я. Бейдер, Г. Н. Петрова [и др.] // Труды ВИАМ. - 2015. - № 4. - С. 58-65.
120. Chen, B.-K. Aromatic Polyimides with High Melt Index Modified by 1,6-Hexamethylenediamine / B.-K. Chen, T.-Y. Wu, C.-H. Lin [et al.] // Fibers and Polymers. - 2013. - Vol. 14, No. 7. - P. 1773-1779.
121. Fan, W. Mechanically strong polyimide / carbon nanotube composite aerogels with controllable porous structure / W. Fan, L. Zuo, Y. Zhang [et al.] // Composites Science and Technology. - 2018. - Vol. 156. - P. 186-191.
122. Li, J. Preparation and properties of polyimide/chopped carbon fiber composite foams / J. Li, G. Zhang, J. Li [et al.] // Polym. Adv. Technol. - 2017. - Vol. 28, No. 1. - P. 28-34.
123. Guo, F. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer-Nanoclay Composites / F. Guo, S. Aryana, Y. Han [et al.] // Applied Sciences. - 2018. - Vol. 8, No. 9. - Art. 1696.
124. Ahmadizadegan, H. Synthesis and characterization of new nanocomposites-based polyimide/modified montmorillonite and their applications in gas separation / H. Ahmadizadegan, S. Esmailzadeh // Polymer-Plastics Technology and Materials. - 2023. - Vol. 62, No. 10. - P. 1329–1346.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность:

– своему научному руководителю д.х.н. Светличному Валентину Михайловичу за помощь на всех этапах диссертационной работы;

– проф., д.х.н. Кудрявцеву В.В., с.н.с., к.х.н. Мягковой Л.А., с.н.с., к.х.н. Диденко А.Л., м.н.с. Ивановой А.С., Олейникову М.О. и всему коллективу лаборатории Синтеза высокотермостойких полимеров за помощь в развитии работы и поддержку;

– коллегам и сотрудникам лабораторий ИВС – д.ф.-м.н. Юдину В.Е., к.т.н. Ваганову Г.В., к.х.н. Иванову А.Г., н.с. Поповой Е.Н., к.т.н. Камалову А.М., к.ф.-м.н. Иваньковой Е.М., д.х.н. Сухановой Т.Е., к.х.н. Литвиновой Л.С., к.т.н. Елоховскому В.Ю.;

- своей семье и близким за всестороннюю поддержку.