

**ПОЛОТНЯНЩИКОВ**  
**Константин Сергеевич**

**ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИДОВ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

**Научный руководитель:** **Светличный Валентин Михайлович,**  
доктор химических наук

**Официальные оппоненты:** **Возняковский Александр Петрович,**  
доктор химических наук, заведующий сектором наногетерогенных полимерных материалов федерального государственного бюджетного учреждения «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева»

**Кузнецов Александр Алексеевич,**  
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Защита диссертации состоится «15» октября 2026 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 75.1.082.01 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:  
[https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/PolotnianschikovKS/Dissertacia\\_Polotnansikov.pdf](https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/PolotnianschikovKS/Dissertacia_Polotnansikov.pdf)

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:  
188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Диссертационный совет 75.1.082.01, e-mail: dissovet\_macro@pnpi.nrcki.ru

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2026 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук

Кононова Светлана Викторовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время, с развитием многих отраслей промышленности, в том числе авиа- и судостроения, микроэлектроники и машиностроения, увеличивается потребность в новых материалах, обладающих высокой прочностью, теплостойкостью и термостойкостью при низкой плотности и низкой теплопроводности. Для производства материалов с подобными свойствами 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, 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, 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 для судостроения, элементов авиационной техники (лопасти вертолетов, элементы фюзеляжа), элементов двигателей внутреннего сгорания, компонентов огнезащитных систем.

Развитие отечественной промышленности ведет к ужесточению требований к таким материалам, что ставит задачу 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. 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 полиаминокислот 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 ( $T_g = 190^\circ\text{C} - 312^\circ\text{C}$ ) и термостойкостью ( $T_5 = 445^\circ\text{C} - 560^\circ\text{C}$ ), 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 ( $\approx 0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ), 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 ( $T_5$  до  $560^\circ\text{C}$ ), 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-дикарбоксифенокси) бензола приводит к получению ППИ с повышенной эластичностью при достаточно высокой тепло- и термостойкости ( $T_g = 190^\circ\text{C} - 235^\circ\text{C}$ ,  $T_5 = 445^\circ\text{C} - 505^\circ\text{C}$ ).
- 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 ( $T_5$ ) со способностью сохранять механические свойства в широком диапазоне температур (от  $-50^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$ ) и с низкой (менее  $0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) 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.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

## **ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

В обзоре литературы представлен подробный анализ современного состояния исследований в области синтеза полиимидов и материалов на их основе. Рассмотрены различные методы синтеза полиимидов, а также методы получения пористых полиимидных материалов. Представлены особенности и эксплуатационные характеристики

пенополиимидов, полученных разными методами, а также пенокомпозитов на их основе. Формулируется постановка задач диссертационной работы.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава включает в себя описание исходных соединений и материалов и способы их подготовки. Рассмотрены методы синтеза форполимеров полиимидов различных типов: солей полиамидокислот и форполимерных комплексов на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов, а также методы получения пенокомпозитов на их основе с наполнителями различных типов. Описаны методы ( $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК, ДМА, ЭЖХ, СЭМ, оптическая микроскопия, газовая пикнометрия, деформационно-прочностные испытания, измерение коэффициента теплопроводности методом теплового потока), использованные для изучения структуры и свойств большого ряда синтезированных пенополиимидов и пенокомпозитов.

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В главе рассмотрены вопросы, связанные с синтезом и исследованием промежуточных продуктов (пенообразующих форполимеров полиимидов), подбором условий получения пенополиимидов на их основе. В результате проведенной работы подобраны оптимальные условия термообработки и получен ряд новых пенополиимидов. Рассмотрены методы получения пенокомпозитов на основе форполимеров полиимидов различных типов, и получены новые пористые композиционные материалы с нанонаполнителями и полиимидным волокном. Подробно исследованы морфологические особенности, термические, теплофизические и механические свойства синтезированных пенополиимидов и пенокомпозитов.

### 3.1 Получение пенополиимидов на основе солей полиамидокислот

20 % растворы полиамидокислот (ПАК) получали при взаимодействии диаминов и диангидридов в N, N-диметилацетамиде. Полученные растворы разбавляли N, N-диметилацетамидом до концентрации 5 % и высаживали ПАК в дистиллированную воду, многократно отмывали водой от растворителя, отделяли и сушили. Затем сухую ПАК растворяли в воде с добавлением триэтиламина (ТЭА) для получения 5 % раствора соли (рисунок 1).

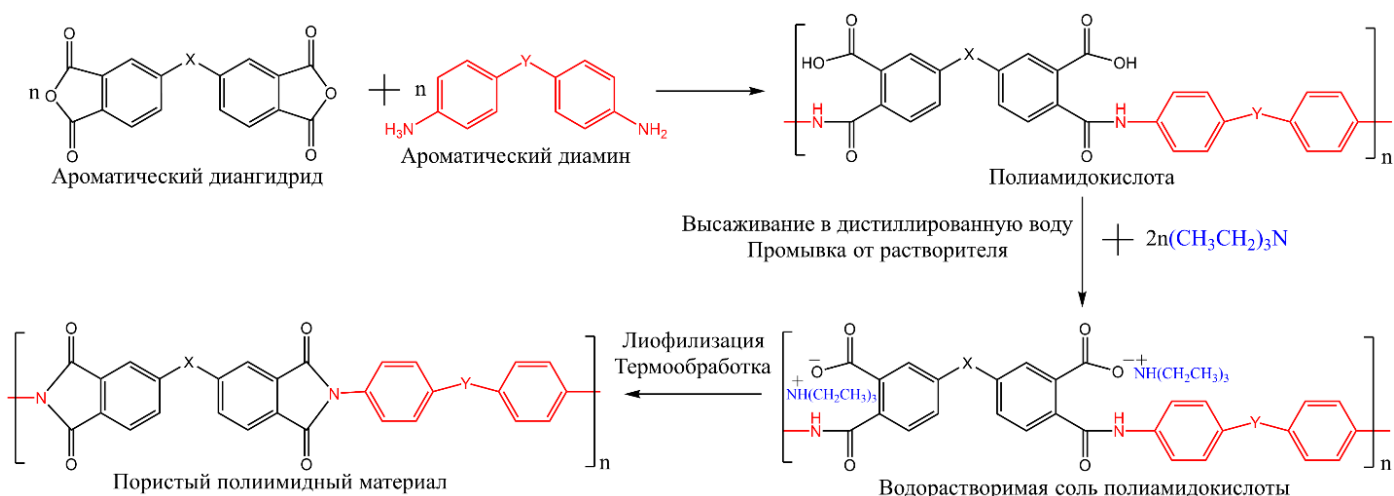


Рисунок 1 - Схема синтеза солей ПАК и пенополиимидов на их основе

Исходные растворы солей ПАК разбавляли водой до концентрации 1 мас.%, 2 мас.% или 3 мас.%, после чего новые полученные растворы помещали в лиофильную 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 возгонки воды формировалась пористая структура. Образование ТЭА солей подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Проведенная в течение часа термообработка полученных лиофилизированных солей ПАК при 130 °С, 190 °С и 250 °С привела к образованию имидной структуры. Образование полиимиды подтверждено наличием полос валентных С=О колебаний имидного цикла в области 1780 см<sup>-1</sup> и 1720 см<sup>-1</sup>, отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям, соответственно, а также полосы деформационных колебаний при 720 см<sup>-1</sup> (рисунок 2). Интенсивность поглощения данных полос увеличивается с возрастанием температуры прогрева форполимера, что в совокупности с отсутствием полос в области 1650 см<sup>-1</sup> - 1660 см<sup>-1</sup>, отвечающих полосам С=О колебаний аминокислотных звеньев, указывает на отсутствие данных звеньев в прогретых образцах пенополиимидов, а следовательно, на высокую степень имидизации. При этом, в образцах, прогретых при 130 °С, наблюдаются остаточные полосы алифатических С-Н колебаний ТЭА. Таким образом, оптимальной температурой термообработки является 190 °С - 250 °С.

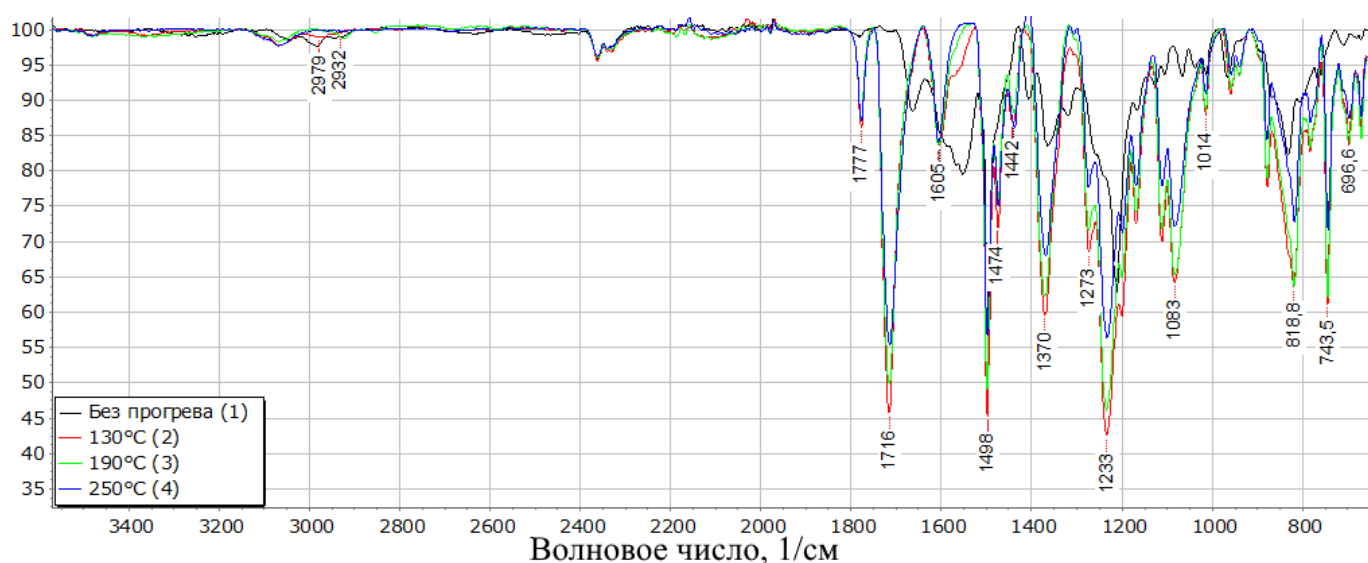


Рисунок 2 – ИК-спектры триэтиламмонийной соли ПАК ДФО-ДАДФЭ до прогрева (1) и после прогрева при температуре 130 °С (2), 190 °С (3) и 250 °С (4)

В образцах, полученных таким методом, отсутствуют ячейки с гекса- и октогональным сечением, характерные для большинства полимерных пеноматериалов (рисунок 3).

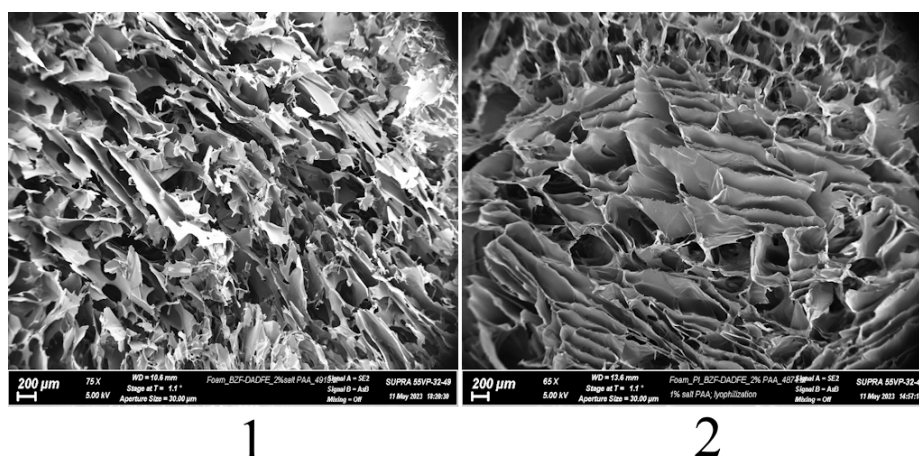


Рисунок 3 – СЭМ-изображения низкотемпературных сколов лиофилизата 2 % раствора триэтиламмониевой соли ПАК БЗФ-ДАДФЭ (1) и ППИ БЗФ-ДАДФЭ на его основе

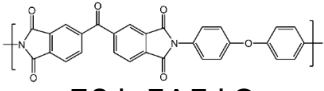
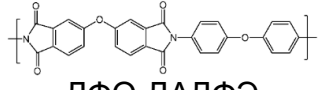
После лиофилизации образцы солей ПАК обладают неравномерной структурой с открытыми пустотами различной формы, которая деформируется при получении

низкотемпературного скола, что говорит о низких механических характеристиках системы. После термообработки 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, влияя на пористую структуру получаемого материала можно, варьируя концентрацию исходного раствора ПАК.

### 3.1.1 Влияние концентрации растворов солей полиамидокислот на свойства получаемых пенополиимидов

С увеличением концентрации исходных растворов солей ПАК увеличивается плотность ППИ и уменьшается размер пор в пенополиимидах, что приводит к увеличению жесткости материала (таблица 1).

Таблица 1 – Механические свойства пенополиимидов, полученных из лиофилизированных растворов солей ПАК

| Концентрация<br>исходного раствора<br>соли ПАК, мас.%                                            | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\sigma_{с10}$ , кПа | E, кПа   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------|----------|
| <br>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   |
| <br>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   |

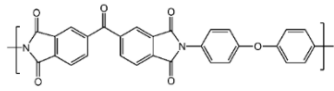
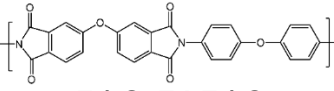
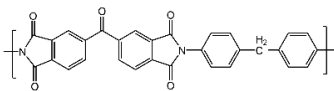
При использовании для получения ППИ растворов с концентрацией менее 1% полученные образцы обладают низкими механическими свойствами. Образцы на основе 1 мас.% растворов также показывают невысокие механические характеристики, при увеличении концентрации до 2 мас.% модуль упругости и напряжение при сжатии образцов увеличивается в 3-4 раза. Образцы ППИ, полученные из 3 мас.% раствора, обладают значительно большей плотностью и жесткостью. Также обращает 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, однако использование диангидрида ДФО позволяет получать более термостойкие материалы. Образцы ППИ на основе системы ДФО-ДАДФЭ демонстрируют более высокие значения напряжения при сжатии и модуля упругости, чем системы на основе БЗФ (таблица 2). Такое поведение систем при нагружении может быть объяснено особенностями пористой структуры. 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.

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

| Строение ППИ                                                                                   | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\sigma_{с10}$ , кПа | E, кПа   | $T_5$ , °C | $T_g$ , °C |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------|----------|------------|------------|
| <br>БЗФ-ДАДФЭ | 20,4±1,5                   | 2,64±0,21            | 35,2±3,4 | 545        | 281        |
| <br>ДФО-ДАДФЭ | 25,7±2,1                   | 6,5±0,6              | 86±9     | 550        | 272        |
| <br>БЗФ-ДАДФМ | 23,5±1,3                   | 5,8±0,5              | 60±16    | 531        | 314        |

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.

### 3.1.3 Композиционные пенополиимиды на основе соли полиаминокислоты 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 представляет монтмориллонит, благодаря доступности, способности образовывать стабильные водные дисперсии и влиянию на механические свойства 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, после чего получали ППИ.

Введение ММТ повышает механические характеристики ППИ, а также их термо- и теплостойкость (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства синтезированных ППИ с различным содержанием ММТ

| Содержание ММТ, мас. % | $\sigma_{с10}$ , кПа | E, кПа | $T_g$ , °C | $T_5$ , °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 прочности и модуля упругости прослеживается при введении 0,5 мас.% ММТ. Повышение прочности и модуля, вероятно, связано с тем, что частицы монтмориллонита армируют образованную пористую структуру пенополиимида. Расслоенные 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.

Вероятно, снижение армирующего эффекта обусловлено агрегированием частиц ММТ в полиимидной матрице из-за образования 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 градусов по сравнению с исходным ППИ) и теплостойкости (на 41 градус по сравнению с исходным ППИ).

Рассмотренный метод синтеза позволяет получать высокотермостойкие открытопористые ППИ с различной плотностью и механическими свойствами, однако имеет серьезное ограничение – невозможность получения однородных образцов большой толщины.

### 3.2 Получение пенополиимидов на основе форполимерных комплексов

Метод получения ППИ на основе форполимеров из диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов 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 (алифатических 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, является одним из факторов, определяющих свойства получаемых вспененных полиимидов. Был выбран ряд спиртов с низкими температурами кипения (метанол, этанол и изопропанол), в среде которых получали диэфиры на основе диангидрида БЗФ, состав реакционных смесей исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 4, а).

Результаты показывают, что этерификация протекает наиболее быстро в метаноле и несколько медленнее в этаноле (35 мин и 40 мин соответственно, рисунок 4, б). В изопропиловом спирте процесс этерификации занимает существенно больше времени (150 мин).

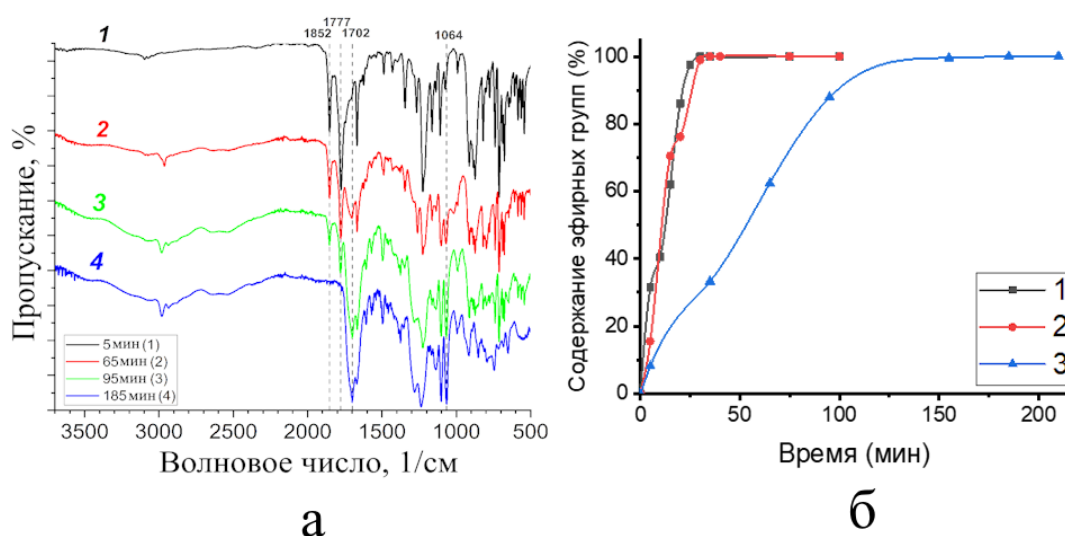


Рисунок 4 – а: ИК-спектры смеси диангидрида БЗФ и этанола в различные моменты времени, б: зависимость содержания эфирных групп в реакционной смеси от времени, где 1 – смесь диангидрида с метанолом, 2 – с этанолом, 3 – с изопропиловым спиртом

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

Химическая структура ароматических диангидридов также влияет на время реакции: в системах на основе этанола и диангидридов БЗФ, ДФО и Р время образования эфира отличается. 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.

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

Режим термообработки при получении полиимидных пен и пенокомпозиатов — один из ключевых факторов, влияющих на их конечные свойства. 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 5) можно выделить три основные области потери массы: 80 °С - 90 °С – удаление из порошка форполимера адсорбированной воды и спирта, основная потеря массы около 120 °С - 230 °С - удаление воды и спирта, выделяющихся в процессе имидизации, выше 250 °С – остаточная имидизация и деструкция ПАВ КТ-6.

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 5) при 130 °С, 160 °С, 190 °С, 220 °С и 250 °С в течение 30 мин. Пористая структура полученных полиимидных пен различается в зависимости от химического строения и температуры термообработки. При повышении температуры до 250 °С неоднородность ячеистой структуры образцов существенно увеличивается. На основе данных о массе и геометрических размерах полученных образцов были рассчитаны их плотности (таблица 4). Поскольку при 130 °С и 250 °С формирование однородной пористой структуры не происходит, корректное вычисление плотностей затруднительно.

Таблица 4 – Плотность ППИ, полученных при разных температурах

| Температура, °С | $\rho$ БЗФ-ДАДФМ, кг/м <sup>3</sup> | $\rho$ ДФО-ДАДФМ, кг/м <sup>3</sup> |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 130             | -                                   | -                                   |
| 160             | 22,6±3,3                            | 33±4                                |
| 190             | 11,0±1,7                            | 12,4±1,9                            |
| 220             | 10,0±1,4                            | 10,2±1,1                            |
| 250             | -                                   | -                                   |

Таким образом, оптимальная температура термообработки, позволяющая получать образцы ППИ, обладающие равномерной структурой и низкой плотностью, составляет 190 °С - 220 °С.

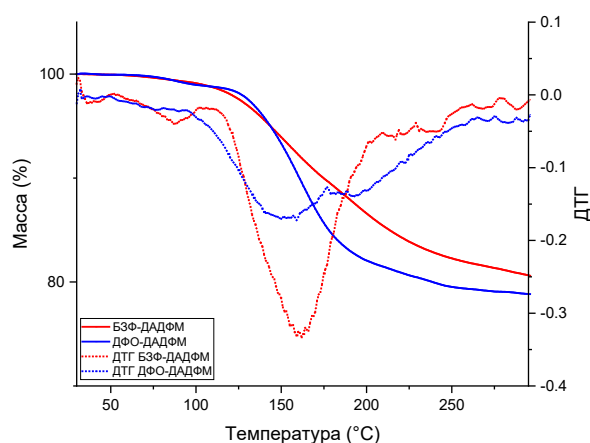


Рисунок 5 – Кривые ТГА форполимеров БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ, и кривые ДТГ

### 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 нерастворимостью большинства описанных ППИ в органических растворителях. 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. Строение форполимера подтверждали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Завершение реакции взаимодействия эфира и амина подтверждается исчезновением в спектре форполимера полос свободных аминогрупп около  $3450\text{ см}^{-1}$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ , а также широкой полосы около  $3300\text{ см}^{-1} - 2800\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям О-Н карбоксильной группы (рисунок 6). Аналогично в ЯМР-спектре форполимера отсутствует пик аминогрупп около 5,12 м.д. и уширенный пик карбоксильного протона около 13,28 м.д.

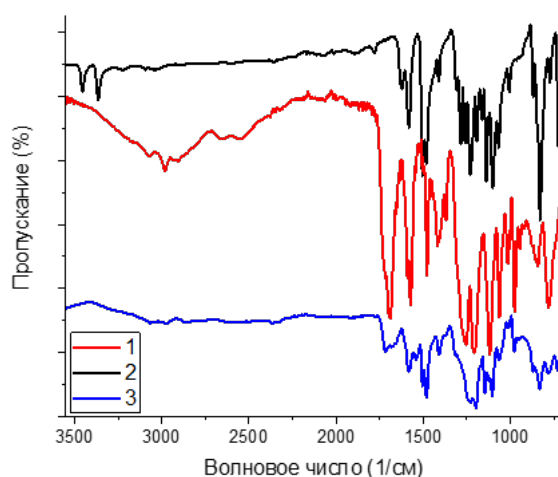


Рисунок 6 – ИК спектры диэфира Р-Ет (1), диамина п-СОД и форполимера Р-п-СОД (3)

Показано, что при термообработке синтезированного форполимера происходит конденсация по концевым группам с нарастанием ММ (рисунок 7). Коэффициент полидисперсности системы с увеличением времени термообработки приближается к 2, что характерно для линейной поликонденсации.

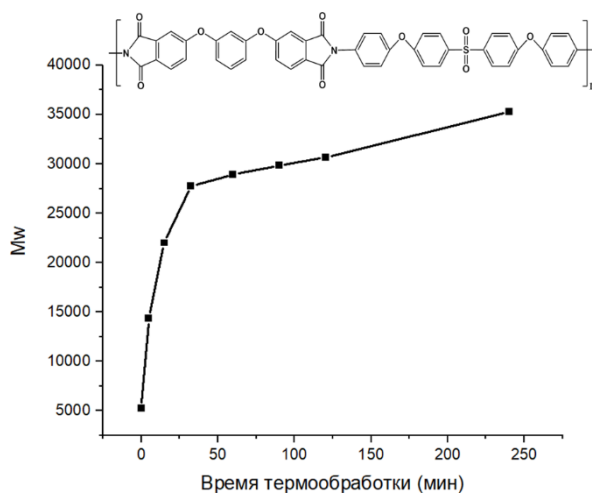


Рисунок 7 – Зависимость  $M_w$  ППИ Р-п-СОД от времени термообработки при  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Данные ИК-спектроскопии для образцов с различным временем термообработки показывают, что полосы, соответствующие колебаниям имидного цикла ( $\text{C}=\text{O}$  при  $1780\text{ см}^{-1}$  и  $1718\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  при  $1374\text{ см}^{-1}$  и  $743\text{ см}^{-1}$ ), возникают в спектрах практически сразу в начале прогрева, далее их интенсивность может колебаться. Таким образом, можно предположить, что образование имидного цикла из комплексов в форполимерах происходит в первые 5 мин - 30 мин термообработки. При этом, в образцах возникают амидокислотные звенья – на это указывает появление сразу после начала прогрева группы новых полос низкой интенсивности в области  $1653\text{ см}^{-1}$  и  $1636\text{ см}^{-1}$ , отвечающих валентным  $\text{C}=\text{O}$  колебаниям и  $1560\text{ см}^{-1}$ ,  $1540\text{ см}^{-1}$ , отвечающих деформационным  $\text{N}-\text{H}$  колебаниям амидокислоты (рисунок 8).

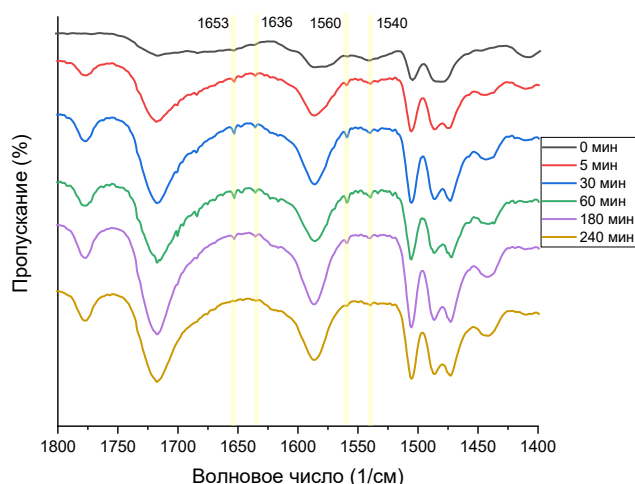


Рисунок 8 - ИК-спектры форполимера Р-п-СОД при различном времени прогрева (область  $1800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ )

Наличие амидокислотных групп также подтверждается ЯМР-спектроскопией (сигнал около 10,48 м.д.). Таким образом, совокупность полученных данных позволяет предположить схему проходящих процессов при термообработке форполимерных комплексов: 1 – имидизация комплексов с образованием олигомеров, 2 – конденсация олигомеров и образование полимерной цепи, содержащей амидокислотные группы, 3 – завершение имидизации в полимерной цепи (рисунок 9).

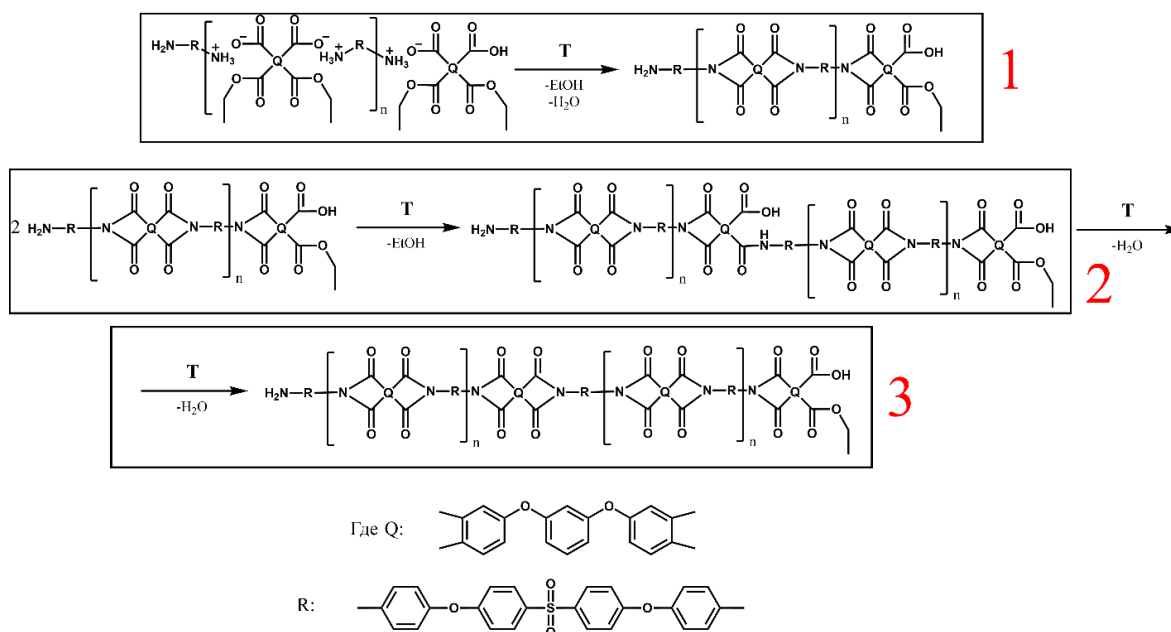


Рисунок 9 - Схема образования ППИ из форполимера Р-п-СОД при термообработке

### 3.2.4 Морфологические особенности ППИ, получаемых на основе пенообразующих форполимеров

Для получения равномерных пористых систем на основе пенообразующих форполимеров требуется введение ПАВ. 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. Анализ данных микроскопии показал 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. В качестве стандарта для получения ППИ была выбрана наименьшая фракция из исследованных (фракция с частицами менее 250 мкм), т.к. ее использование позволяет получать более равномерные мелкоячеистые пеноматериалы.

### 3.2.5 Влияние различных алифатических спиртов на свойства получаемых ППИ

На основе диэфиров БЗФ из ряда спиртов (метиловый, этиловый, изопропиловый) были получены форполимеры БЗФ-ДАДФМ, подвергнутые термообработке при 190 °С для получения полиимидных пеноматериалов. Использование различных спиртов для получения диэфиров существенно влияет на свойства образующихся полиимидов (таблица 5): Использование в синтезе разных алифатических спиртов приводит к изменению среднего размера пор в пенополиимидах (рисунок 10), их плотности, а также сказывается на механических характеристиках. Применение метанола приводит к увеличению модуля упругости ППИ (таблица 5). Образцы, синтезированные в этаноле, более упругие и способны восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки.

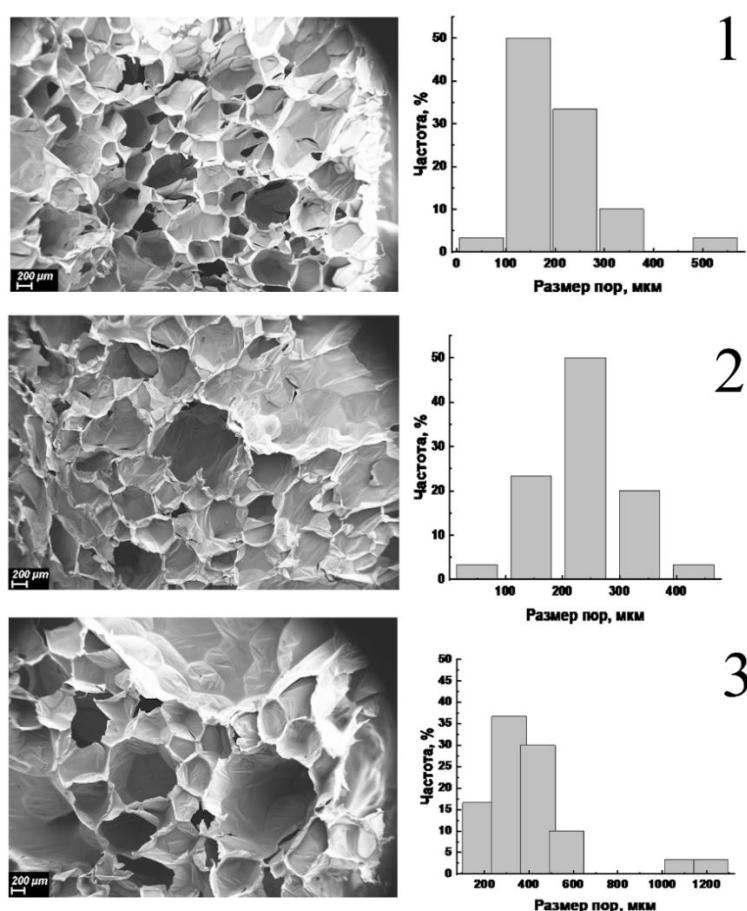


Рисунок 10 - СЭМ-изображения низкотемпературных сколов и гистограммы распределения размеров пор ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных в метиловом спирте (1), этиловом спирте (2), изопропиловом спирте (3)

Таблица 5 – Механические свойства и температуры текучести ППИ БЗФ-ДАДФМ, синтезированных с применением различных спиртов

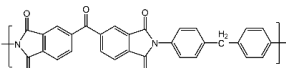
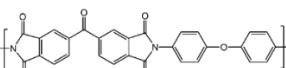
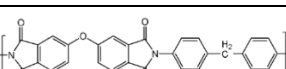
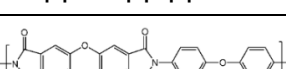
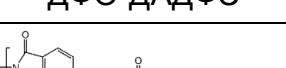
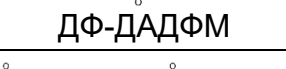
| Спирт, применяемый при синтезе форполимера | Температура текучести форполимера, °С | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Е, кПа   | $\sigma_{с10}$ , кПа |
|--------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------|----------------------|
| 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            |

Синтезированные образцы также демонстрируют высокую теплостойкость и термическую стабильность. Показано, 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 обратимыми деформациями, было целесообразно выбрать его в качестве стандарта.

### 3.2.6 Влияние химического строения ароматических диангидридов и диаминов на свойства ППИ

На основе диангидридов ДФ, БЗФ, ДФО и Р и диаминов ДАДФМ и ДАДФЭ была получена серия ППИ (таблица 6).

Таблица 6 – Плотность и механические характеристики ППИ на основе различных диангидридов и диаминов

| Строение ППИ                                                                                     | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Е, кПа | $\sigma_{с10}$ , кПа |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|----------------------|
| <br>БЗФ-ДАДФМ | 8,0±0,4                    | 44±6   | 6,1±0,9              |
| <br>БЗФ-ДАДФЭ | 12,4±1,5                   | 105±25 | 8,8±2,7              |
| <br>ДФО-ДАДФМ | 10,3±0,7                   | 99±8   | 9,6±1,2              |
| <br>ДФО-ДАДФЭ | 16,6±1,4                   | 198±16 | 15,5±1,9             |
| <br>ДФ-ДАДФМ  | 8,4±0,4                    | 61±6   | 7,6±0,4              |
| <br>Р-ДАДФМ   | 10,0±0,7                   | 81±9   | 9,7±0,9              |

Использование диангидридов БЗФ, ДФО и ДФ приводит к получению пеноматериалов с небольшой областью упругих деформаций (до 13 % - 20 %). ППИ Р-ДАДФМ демонстрирует большую эластичность, при этом он обладает наиболее высокими прочностными характеристиками среди рассмотренных ППИ. 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. Различия в плотности и механических характеристиках объясняются различиями в пористой структуре. 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 упрочнению материала. Таким образом, применение диангидридов и диаминов с различными шарнирными группами позволяет варьировать свойства ППИ.

### 3.2.7 Влияние ГМДА на свойства ППИ

Введение алифатических звеньев в структуру ПИ способствует снижению жесткости цепи и может приводить к увеличению области упругой деформации. На примере систем ДФО-ДАДФЭ и БЗФ-ДАДФЭ получены 2 серии ППИ с различным содержанием 1,6-гексаметилендиамина (20 мол.% - 40 мол.% от навески диаминов).

Введение ГМДА приводит к изменению размера пор (рисунок 11), снижению плотности и модуля, а также влияет на термо- и теплостойкость (таблица 7).

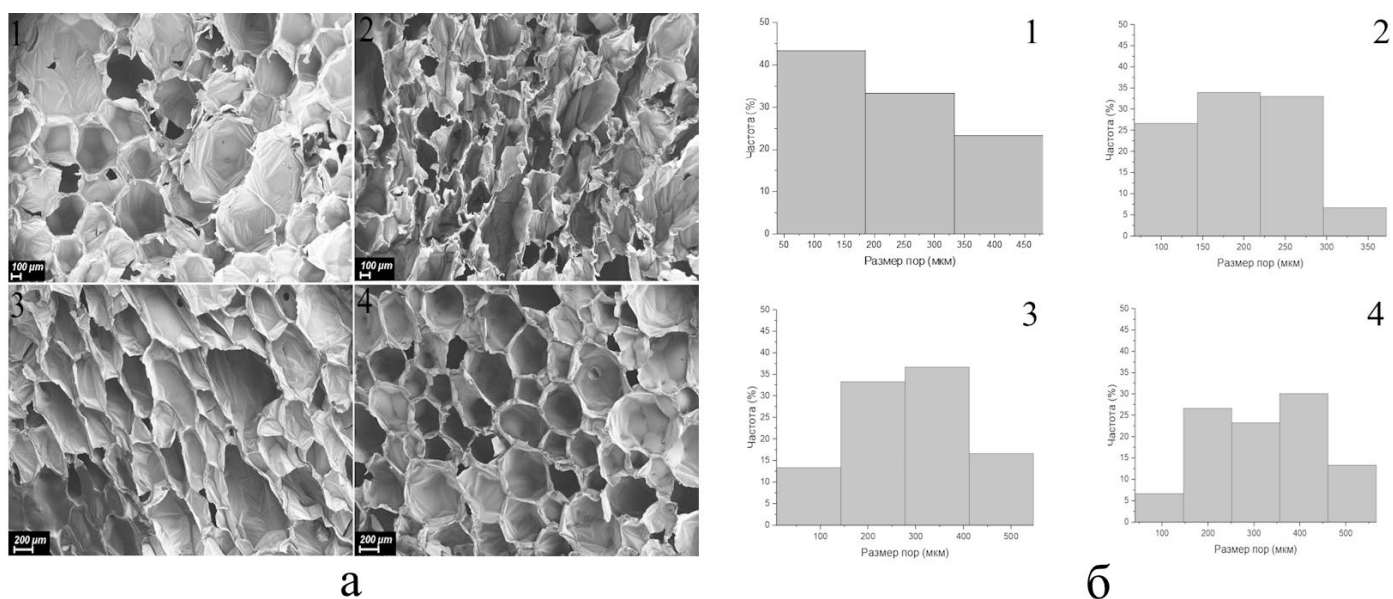
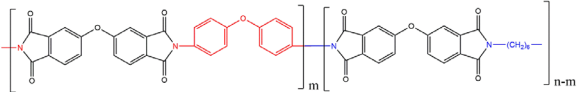
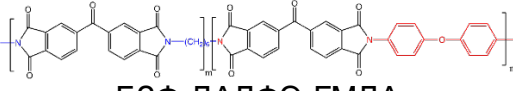


Рисунок 11 - СЭМ-изображения поверхностей низкотемпературных сколов (а) и гистограммы распределения размеров пор (б) ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

Образцы, содержащие 20 мол.% и 30 мол.% ГМДА, являются более эластичными (деформационные кривые близки к линейным до 30 % деформации, рисунок 12) и способны восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки.

Таблица 7 – Свойства ППИ с различным содержанием ГМДА

| Содержание ГМДА, %                                                                                                                                | T <sub>g</sub> (ДСК), °C | T <sub>g</sub> (ДМА), °C | T <sub>5</sub> , °C | ρ, кг/м <sup>3</sup> | E, кПа   | σ <sub>c10</sub> , кПа |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|----------|------------------------|
| <div style="text-align: center;">  <p>ДФО-ДАДФЭ-ГМДА</p> </div> |                          |                          |                     |                      |          |                        |
| 0                                                                                                                                                 | 248                      | 244                      | 499                 | 16,6±1,4             | 197±16   | 15,5±1,9               |
| 20                                                                                                                                                | 221                      | 231                      | 484                 | 10,6±2,0             | 40±7     | 3,4±0,6                |
| 30                                                                                                                                                | 213                      | 209                      | 483                 | 8,8±0,8              | 81,5±1,0 | 8,0±0,7                |
| 40                                                                                                                                                | 203                      | 202                      | 470                 | 7,6±1,0              | 102±12   | 8,6±1,0                |
| <div style="text-align: center;">  <p>БЗФ-ДАДФЭ-ГМДА</p> </div> |                          |                          |                     |                      |          |                        |
| 0                                                                                                                                                 | 283                      | 257                      | 510                 | 12,4±1,5             | 105±25   | 8,8±2,7                |
| 20                                                                                                                                                | 235                      | 217                      | 461                 | 11,2±2,0             | 30,9±2,5 | 2,7±0,5                |
| 30                                                                                                                                                | 221                      | 208                      | 452                 | 10,1±1,3             | 76,2±4,5 | 6,5±1,1                |
| 40                                                                                                                                                | 218                      | 206                      | 445                 | 9,3±0,8              | 93±6     | 9,6±0,5                |

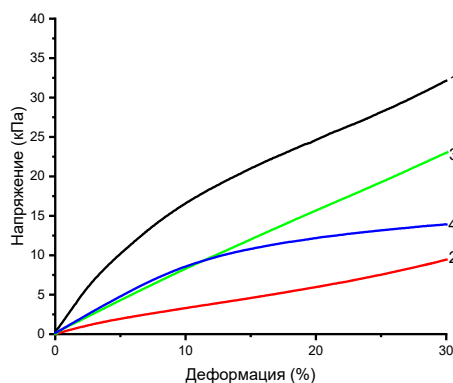


Рисунок 12 – Деформационные кривые ППИ ДФО-ДАДФЭ с различным содержанием ГМДА: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%

### 3.2.8 Пенополиимиды на основе диангида P

ППИ, синтезированные с применением диангида P, также обладают высокой эластичностью. Для еще большего увеличения эластичности ППИ модифицировали путем введения ГМДА и 1,2-бис(2-аминоэтоксид) этана (БАЭЭ), их деформационные кривые представлены на рисунке 13.

Введение ГМДА в количестве 20 мол.% от навески диаминов также привело к получению эластичного материала, но с меньшим модулем упругости и меньшей плотностью. Введение же 20 мол.% БАЭЭ приводит к получению материала с большим модулем упругости, чем у исходного P-ДАДФМ, но с явным перегибом на деформационной кривой при деформациях выше 20 %. 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 случае БАЭЭ).

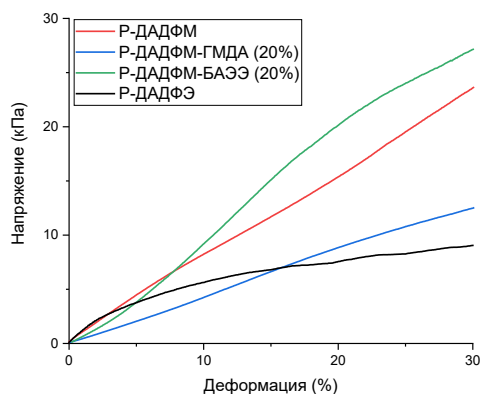


Рисунок 13 – Деформационные кривые ППИ на основе диангидрида Р

### 3.3 Сравнение ППИ, полученных на основе различных форполимеров

Проведено сравнение ППИ одинаковой химической структуры, полученных методами лиофилизации водных растворов солей ПАК и термообработки форполимерных комплексов на основе диэфиров и диаминов. Оба типа материалов обладают высокой тепло- и термостойкостью и не поддерживают горение.

Установлено, что метод формирования пористой структуры определяет морфологию и свойства ППИ. Метод синтеза из солей ПАК не требует использования ПАВ и вспенивателей, позволяет вводить вододисперсные наполнители и варьировать плотность ( $10 \text{ кг/м}^3$  -  $40 \text{ кг/м}^3$ ) и модуль упругости (11 кПа - 275 кПа) получаемых пеноматериалов. Однако, у данного метода есть и ряд недостатков: многостадийность и ограничение по толщине получаемых образцов. При этом, структура таких ППИ — однородная, без сферических пор, с открытыми каналами.

Метод на основе форполимерных комплексов предполагает меньше стадий синтеза и позволяет получать крупногабаритные блоки. При этом, ППИ имеют ячеистую структуру с преимущественно сферическими открытыми порами (до 95 %). Низкая вязкость таких систем ( $<1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) при температурах ниже температуры пенообразования обеспечивает возможность получения волокнистых композитов на основе связующего нового типа — пенообразующего форполимера.

### 3.4 Получение волокнистых пенокомпозитов 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 материала Ариמיד. Порошкообразные форполимеры наносили на листы волокна методом электростатического напыления. Листы с нанесенным форполимером каландрировали при  $120^\circ\text{C}$  для получения препрегов. Полученные препреги укладывали в металлическую форму (8 слоев), предварительно нагретую до  $220^\circ\text{C}$ , и затем проводили термообработку в течение 4 ч для получения полиимидного пеноматериала (рисунок 14).

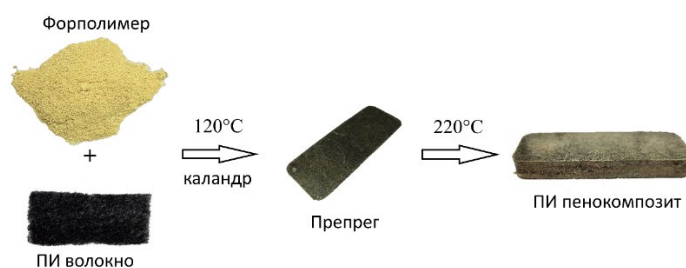


Рисунок 14 – Схема получения волокнистых ПИ композитов

### 3.4.1 Термические и теплофизические свойства пенокомполитов

Синтезированные пенокомполиты демонстрируют высокую термическую стабильность. Температуры 5 % потери массы составляют 550 °С и 552 °С для комполитов на основе БЗФ-ДАДФМ и ДФО-ДАДФМ соответственно, что превышает соответствующие значения для ненаполненных пен (530 °С и 538 °С). Индекс термостойкости пенокомполита 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. Взаимодействие между ПИ матрицей и ПИ волокном также проявляется в повышении температур стеклования комполитов по сравнению с чистыми связующими.

### 3.4.2 Морфологические особенности волокнистых пенокомполитов

Выбранные условия получения приводят к формированию преимущественно открытопористых (объемная доля открытых пор 84 % - 86,6 %) пенокомполитов. 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.

### 3.4.3 Механические свойства волокнистых пенокомполитов

Полученные комполиты были испытаны при изгибе при различных температурах (рисунок 15).

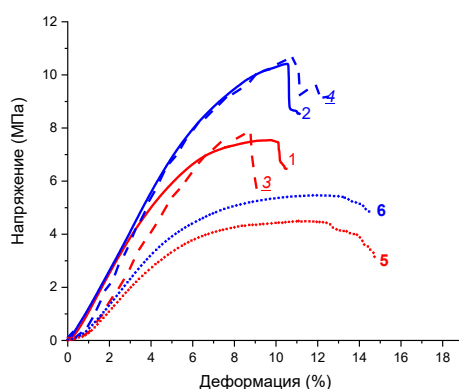


Рисунок 15 – Деформационные кривые полиимидных пенокомполитов при изгибе при различных температурах (+25 °С – 1 и 2, -50 °С – 3 и 4, +250 °С – 5 и 6), где красным отмечены образцы на основе БЗФ-ДАДФМ, синим – ДФО-ДАДФМ

Механические свойства полученных пенокомполитов значительно превосходят свойства ненаполненных ППИ (на 2 - 3 порядка, таблица 8) при плотности около 200 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 8 – Механические свойства синтезированных пенокомполитов при различных температурах

| Структура матрицы | $\sigma_i$ , МПа | E, МПа | $\epsilon$ , % |
|-------------------|------------------|--------|----------------|
| <b>+25°C</b>      |                  |        |                |
| БЗФ-ДАДФМ         | 7,7 ±0,6         | 147±12 | 11,7±0,9       |
| ДФО-ДАДФМ         | 10,3±0,7         | 150±15 | 10,5±1,0       |
| <b>-50°C</b>      |                  |        |                |
| БЗФ-ДАДФМ         | 7,9±0,6          | 145±14 | 7,7±0,8        |
| ДФО-ДАДФМ         | 10,6±0,9         | 190±16 | 10,6±0,9       |
| <b>+250°C</b>     |                  |        |                |
| БЗФ-ДАДФМ         | 4,5±0,6          | 85±10  | 12,2±1,1       |
| ДФО-ДАДФМ         | 5,4±0,6          | 97±12  | 13,1±1,5       |

При  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  свойства композитов сохраняются, при этом, для обеих систем предел прочности и модуль упругости несколько возрастают. Таким образом, полученные материалы можно считать морозостойкими. При  $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$  материал размягчается, но значения модуля упругости и предела прочности превышают 50 % от исходных параметров при  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом, разрушающая деформация увеличивается, что позволяет рассматривать полученные пенокомпозиты как пригодные для эксплуатации при повышенных температурах.

#### 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, таблица 9), так и с различным соотношением пенообразующего порошка и волокна.

Таблица 9 – Механические свойства пенокомпозитов, полученных из разного количества слоев препрега

| Количество слоев препрега | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{и}$ , МПа | E, МПа       | $\epsilon$ , %   |
|---------------------------|----------------------------|--------------------|--------------|------------------|
| 4                         | $0,13 \pm 0,04$            | $2,1 \pm 0,4$      | $46 \pm 6$   | $8,0 \pm 0,5$    |
| 6                         | $0,20 \pm 0,06$            | $5,49 \pm 0,38$    | $108 \pm 9$  | $10,78 \pm 0,36$ |
| 8                         | $0,21 \pm 0,04$            | $7,7 \pm 0,6$      | $147 \pm 12$ | $11,7 \pm 0,9$   |
| 10                        | $0,261 \pm 0,032$          | $14,2 \pm 1,1$     | $253 \pm 21$ | $8,0 \pm 0,7$    |
| 12                        | $0,346 \pm 0,022$          | $20,2 \pm 1,8$     | $363 \pm 28$ | $8,9 \pm 0,6$    |

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). В зависимости от требований, предъявляемых к материалу, наиболее эффективно применять 8-12 слоев препрега для получения пенокомпозита.

Также была получена серия пенокомпозитов 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. При увеличении массы форполимера увеличиваются механические свойства композитов (таблица 10), однако свойства материалов, полученных с использованием 4, 5 и 6 массовых частей форполимера, близки. Более значительный эффект достигается при использовании 7 массовых частей, что приводит к образованию материала с большей прочностью при сравнимой плотности, а наибольшая разрушающая деформация достигается при соотношении 6 к 1.

Таблица 10 – Механические свойства пенокомпозитов, полученных при различном соотношении форполимера к волокну (8 слоев)

| Соотношение форполимера к волокну | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{и}$ , МПа | E, МПа       | $\epsilon$ , % |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------|----------------|
| 4 к 1                             | $0,163 \pm 0,019$          | $6,8 \pm 0,5$      | $126 \pm 15$ | $9,1 \pm 0,8$  |
| 5 к 1                             | $0,20 \pm 0,06$            | $7,1 \pm 0,8$      | $140 \pm 17$ | $8,2 \pm 0,7$  |
| 6 к 1                             | $0,21 \pm 0,04$            | $7,7 \pm 0,6$      | $147 \pm 12$ | $11,7 \pm 0,9$ |
| 7 к 1                             | $0,251 \pm 0,023$          | $9,0 \pm 0,4$      | $169 \pm 11$ | $8,7 \pm 0,5$  |

Таким образом, изменение количества слоев препрегов и количества наполнителя позволяет изменять плотность и механические свойства получаемых пенокомпозиов.

### 3.4.5 Получение и свойства волокнистых ПИ композитов с нанонаполнителями

Разработанная методика получения пенокомпозиов позволяет комбинировать разные типы наполнителей, т.к. в порошок форполимера могут быть внесены нано- или микрочастицы. Получены пенокомпозиы на основе форполимера БЗФ-ДАДФМ, нетканого ПИ материала Аримид, а также однослойных углеродных нанотрубок (ОсУНТ, 0,05 мас.% - 0,2 мас.%) и ММТ (0,5 мас.% - 2 мас.%).

Введение наночастиц оказывает упрочняющее действие на пенокомпозиы (таблица 11).

Таблица 11 – Свойства пенокомпозиов на основе связующего БЗФ-ДАДФМ, волокна Аримид и наночастиц

| Содержание нанонаполнителя, % | $T_5, ^\circ\text{C}$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\sigma_i, \text{МПа}$ | $E, \text{МПа}$ | $\varepsilon, \%$ |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-------------------|
| 0                             | 552                   | 307                   | $7,7 \pm 0,6$          | $147 \pm 12$    | $11,7 \pm 0,9$    |
| ОсУНТ                         |                       |                       |                        |                 |                   |
| 0,05                          | 555                   | 309                   | $8,3 \pm 0,9$          | $159 \pm 17$    | $11,3 \pm 0,9$    |
| 0,1                           | 550                   | 314                   | $9,9 \pm 1,0$          | $168 \pm 8$     | $11,1 \pm 0,9$    |
| 0,2                           | 546                   | 318                   | $12,7 \pm 1,4$         | $260 \pm 14$    | $8,10 \pm 0,32$   |
| ММТ                           |                       |                       |                        |                 |                   |
| 0,5                           | 555                   | 310                   | $9,78 \pm 0,29$        | $181 \pm 17$    | $9,4 \pm 0,6$     |
| 1                             | 553                   | 311                   | $8,9 \pm 0,8$          | $163 \pm 12$    | $8,0 \pm 0,4$     |
| 2                             | 554                   | 312                   | $8,1 \pm 0,9$          | $170 \pm 19$    | $7,7 \pm 1,0$     |

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 мас.%. Синтезированные пенокомпозиы также демонстрируют повышенную теплостойкость.

### 3.4.6 Теплопроводность синтезированных ППИ и пенокомпозиов

Все полученные материалы обладают низкой теплопроводностью. При переходе от ненаполненных пеноматериалов к волокнистым пенокомпозиам наблюдается незначительное увеличение теплопроводности на  $0,01 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  -  $0,02 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , при этом, плотность этих композиционных материалов выше плотности пенополиимидов на порядок. Введение нанонаполнителей также приводит к очень небольшому увеличению теплопроводности (таблица 12).

Таблица 12 – Коэффициент теплопроводности для некоторых систем на основе пенообразующих форполимеров

| Связующее                                    | Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Пенополиимиды без наполнителей               |                                                            |
| ДФО-ДАДФМ                                    | 0,0564                                                     |
| БЗФ-ДАДФМ                                    | 0,0534                                                     |
| Волокнистые пенокомпозиы                     |                                                            |
| ДФО-ДАДФМ                                    | 0,0632                                                     |
| БЗФ-ДАДФМ                                    | 0,0710                                                     |
| Волокнистые пенокомпозиы с нанонаполнителями |                                                            |
| БЗФ-ДАДФМ + 0,2% ОсУНТ                       | 0,0712                                                     |
| БЗФ-ДАДФМ + 2% ММТ                           | 0,0723                                                     |

Таким образом, все типы разработанных пен и пенокомпозиов 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 кислыми эфирами тетракарбоновых кислот, а также из растворов водорастворимых солей полиаминокислот.
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 ( $T_5 = 445^\circ\text{C} - 560^\circ\text{C}$ ).
3. Впервые показано влияние различных алифатических спиртов на морфологию и механические свойства ППИ, получаемых при использовании ароматических диаминов и кислых 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 диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенокси) бензола, которые обладают расширенной областью упругой деформации и высокой термостойкостью ( $T_5 = 473^\circ\text{C} - 558^\circ\text{C}$ ).
6. Разработан новый класс композиционных материалов – волокнистые пенокомпозиаты на основе синтезированных пенообразующих связующих в комбинации с углеродными и силикатными наночастицами и волокнистым наполнителем Аримид. Получаемые пенокомпозиаты имеют повышенные механические (величина  $E$  до  $360 \text{ МПа}$ ) и термические характеристики ( $T_5$  до  $586^\circ\text{C}$ ) 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  $-50^\circ\text{C}$  до  $+250^\circ\text{C}$ ), благодаря чему могут применяться в качестве эффективных теплоизолирующих материалов.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи:

1. **Polotnyanshchikov, K.S.** Properties of Novel Fibrous Foam Composites Based on Nano-Modified Prepolymers / K.S. Polotnyanshchikov, V.M. Svetlichnyi, E.M. Ivan'kova, G.V. Vaganov, E.N. Popova, A.M. Kamalov, A.G. Ivanov, T.E. Sukhanova, V.E. Yudin // Polymer Engineering and Science. – 2026. – V. 66. – Is. 2. – P. 1413-1427.
2. Svetlichnyi, V.M. Preparation and Properties of Lightweight Heat-Resistant Porous Continuous Polyimide Fiber Composites / V.M. Svetlichnyi, **K.S. Polotnyanshchikov**, E.M. Ivan'kova, G.V. Vaganov, T. Musina, Z. Oprits, E.N. Popova, A.M. Kamalov, A.G. Ivanov, V.E. Yudin, T.E. Sukhanova // Polymers for Advanced Technologies. – 2025. – V. 36. – Is. 11. – P. e70429.
3. Ваганов, Г.В. Получение и свойства термостойких композиционных материалов на основе пенополиимидов / Г.В. Ваганов, **К.С. Полотнянщиков**, В.М. Светличный, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // Письма в журнал технической физики. – 2025. – Т. 51. – № 20. – С. 3-6.
4. Svetlichnyi, V.M. Synthesis and properties of new polyimide foams from foaming compositions with flexible segments of aliphatic diamine / V.M. Svetlichnyi, **K.S. Polotnyanshchikov**, G.V. Vaganov, A.M. Kamalov, E.M. Ivan'kova, T.E. Sukhanova, A.G. Ivanov, E.N. Popova, L.A. Myagkova, V.E. Yudin // Polymer Engineering and Science. – 2024. – V. 64. – Is. 10. – P. 4947-4960.

5. Ваганов, Г.В. Свойства полиимидного пенокомпозиата, полученного на основе соли полиаминокислоты и монтмориллонита / Г.В. Ваганов, **К.С. Полотнянщиков**, В.М. Светличный, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // Письма в журнал технической физики. – 2024. – Т. 50. – № 14. – С. 37-39.
6. Svetlichnyi, V.M. Use of various alcohols in the synthesis of foaming compositions and properties of polyimide foam materials based on them / V.M. Svetlichnyi, **K.S. Polotnyanshchikov**, G.V. Vaganov, A.G. Ivanov, E.M. Ivan'kova, E.N. Popova, L.A. Myagkova, V.E. Yudin // Journal of Polymer Research. – 2024. – V. 31. – P. 369.
7. Светличный, В.М. Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей полиаминокислот / В.М. Светличный, **К.С. Полотнянщиков**, Е.М. Иванькова, А.Г. Иванов, Г.В. Ваганов, Л.А. Мягкова, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // Пластические массы. – 2023. – Т. 9-10. – С. 29-32.
8. **Полотнянщиков К.С.** Влияние состава пенообразующей композиции на термические и механические свойства образующихся пенополиимидов / К.С. Полотнянщиков, Г.В. Ваганов, А.М. Камалов, Е.М. Иванькова, А.Г. Иванов, Е.Н. Попова, Л.А. Мягкова, В.М. Светличный, В.Е. Юдин // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2023. – Т. 66(92). – С. 73-78.
9. **Полотнянщиков К.С.** Легкие термо- и терлостойкие композиционные материалы на основе пенополиимидов / К.С. Полотнянщиков, В.Е. Юдин, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов // Вопросы материаловедения. – 2023. – № 3(115). – С. 178-187.

#### Статьи в сборниках конференций:

1. **Polotnyanshchikov, K.S.** Synthesis and properties of heat-resistant polyimide foams based on various diamines / K.S. Polotnyanshchikov, V.M. Svetlichnyi, G.V. Vaganov, A.M. Kamalov, A.G. Ivanov, E.N. Popova, E.M. Ivankova, V.E. Yudin // Proceedings of the 2024 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). Saint Petersburg. – 2024. – P. 391-393.

#### Тезисы докладов:

1. Полотнянщиков, К.С. Волокнистые композиционные материалы на основе пенополиимидов / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, А.М. Камалов, Е.Н. Попова, Е.М. Иванькова, В.Е. Юдин // 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. – 2025. – С. 145.
2. Полотнянщиков, К.С. Пористые композиционные материалы на основе полиимидной матрицы / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, Е.М. Иванькова, В.Е. Юдин // XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2025. – С. 231.
3. Ваганов, Г.В. Легкие и термостойкие волокнистые композиционные пеноматериалы на основе пенополиимидов / Г.В. Ваганов, К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология». Гомель, Беларусь. – 2025. – С. 34.
4. Полотнянщиков, К.С. Пеноматериалы на основе форполимеров полиимидов / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, Е.М. Иванькова, В.Е. Юдин // 22-я конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» КМУС-2025. Санкт-Петербург. – 2025. – С. 53.
5. Полотнянщиков, К.С. Прочные и термостойкие композиционные материалы на основе пенополиимидов / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. – 2025. – С. 285.
6. Ваганов, Г.В. Получение и исследование легких и термостойких композиционных материалов на основе пенополиимидов / Г.В. Ваганов, К.С. Полотнянщиков, В.М.

- Светличный, Е.Н. Попова, Е.М. Иванькова, В.Е. Юдин // Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения. Казань. – 2025. – С. 217.
7. Полотнянщиков, К.С. Синтез и свойства новых пенополиимидов на основе форполимерных композиций с гибкими сегментами алифатического диамина / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, А.Г. Иванов, Е.М. Иванькова, А.М. Камалов, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // XX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2024. – С. 253.
  8. Полотнянщиков, К.С. Использование различных спиртов для синтеза пенообразующих композиций и полиимидных пеноматериалов на их основе / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, А.Г. Иванов, В.Е. Юдин // Девятая всероссийская Каргинская конференция «ПОЛИМЕРЫ – 2024». Москва. – 2024. – С. 410.
  9. Полотнянщиков, К.С. Влияние алифатического диамина в составе форполимерной пенообразующей композиции на свойства образующегося пенополиимида / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, А.Г. Иванов, Е.М. Иванькова, А.М. Камалов, Л.А. Мягкова, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. – 2023. – С. 290.
  10. Мягкова, Л.А. Синтез плавких связующих для углекомпозитов на основе сополимеров с использованием пиромеллитового диангидрида / Л.А. Мягкова, В.Ю. Елоховский, Е.Н. Попова, А.Н. Бугров, Г.В. Ваганов, К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, В.Е. Юдин // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2023. – С. 289.
  11. Полотнянщиков, К.С. Синтез, структура и морфология пенополиимидов, получаемых из водорастворимых солей полиамидокислот / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Л.А. Мягкова, Е.М. Иванькова, А.Г. Иванов, В.Е. Юдин // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2023. – С. 329.
  12. Полотнянщиков, К.С. Синтез пенообразующей композиции и свойства пенополиимидов / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Л.А. Мягкова, Е.Н. Попова, А.Д. Вилесов, Р.П. Станкевич, Е.М. Иванькова, Н.В. Кукаркина, В.Е. Юдин // XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2022. – С. 278.
  13. Полотнянщиков, К.С. Пенообразующие полимерные композиции для получения полиимидных пеноматериалов / К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Л.А. Мягкова, Е.Н. Попова, Е.М. Иванькова, В.Е. Юдин // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. – 2022. – С. 194.
  14. Полотнянщиков, К.С. Синтез полимерных пенообразующих композиций для получения полиимидных пеноматериалов / К.С. Полотнянщиков // XXX Менделеевская школа-конференция молодых ученых. Москва. – 2020. – С. 82.