

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИЭТИЛАММОНИЙНОЙ СОЛИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА

© В. М. Светличный¹, Г. В. Ваганов¹, Л. А. Мягкова¹, А. Н. Бугров^{1,2*},
А. Е. Чирягьева³, Е. Н. Власова¹, Е. М. Иванькова¹, Ю. В. Елоховский¹,
Е. Н. Попова¹, В. Е. Смирнова¹, В. Е. Юдин¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина),
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

* E-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 сентября 2019 г.

После доработки 21 сентября 2019 г.

Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Проведено комплексное исследование условий электроформования водных и спирто-водных растворов триэтиламмонийной соли полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в интервале концентраций 8–15 мас%. Установлено, что наиболее высокие эксплуатационные характеристики нетканых материалов достигаются в случае формования волокон из 10%-ного раствора форполимера с соотношением спирта и воды 70/30 мас% при значениях вязкости реакционной смеси в интервале 0.27–0.96 Па·с и поверхностном натяжении 26 мН·м⁻¹. С помощью ИК-спектроскопии прослежена динамика процесса термической имидизации нетканого материала из триэтиламмонийной соли полиамидокислоты и показано, что образование имидных циклов завершается при 200°C. Получены образцы полиимидного нетканого материала и определены их деформационно-прочностные и термические свойства.

Ключевые слова: водорастворимые соли полиамидокислот; электроформование; полиимидные нановолокна

DOI: 10.31857/S0044461820010041

Процесс электроформования представляет собой эффективный метод получения нановолокон из растворов полимеров под действием электростатических сил, позволяющий получить нетканый материал с диаметром волокон от 100 нм до нескольких микрометров. Данная технология представляет большой научный и практический интерес из-за ее универсальности, экономичности в создании современных полимерных композиционных материалов для различных отраслей науки и техники [1, 2]. Нановолокна, образуемые в процессе электроформования, могут

находиться в форме высокопористых нетканых нановолоконных матов или высокоориентированных нановолокнистых пленок [3]. Среди различных полимеров, используемых для электроформования, ароматические полиимиды представляют наибольший интерес, поскольку обладают высокой термической, химической и радиационной стойкостью, повышенной диэлектрической проницаемостью и превосходными механическими свойствами в широком интервале температур (–150÷250°C) [4, 5]. Благодаря вышеперечисленным свойствам нано- и субмикроне-

тровые полиимидные волокна, получаемые методом электроформования растворов полиамидокислот в амидных растворителях, используются в качестве связующего в композиционных материалах конструкционного назначения, для фильтрации агрессивных жидких и газообразных сред, а также как разделительные мембраны в накопителях энергии большой емкости [6–8].

Механические свойства электроформованных нетканых материалов зависят от структуры полимерной цепи, молекулярной массы полиимида и морфологии волокна [9]. В качестве мономеров для получения волокон методом электроформования в основном используют комбинации на основе диангидридов 4,4'-оксидифталевой, пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислот с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ) [10–12]. Среди приведенных составов, согласно литературным данным, полиамидокислота на основе пиромеллитового диангидрида (ПМ) и ДАДФЭ дает наиболее качественные волокна, а гибкий эфирный мостик в структуре диамина благоприятно сказывается на соотношении жесткость/гибкость для конечных нетканых материалов [13, 14].

Традиционный метод получения полиимидных (ПИ) волокон электроформованием растворов полиамидокислот (ПАК) имеет ряд недостатков, таких как использование токсичных, высококипящих растворителей (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон), высокая температура термической имидизации (300°C) и низкая гидролитическая стабильность растворов форполимера [15]. Преодоление этих недостатков стало возможным благодаря синтезу водорастворимых форполимеров — солей полиамидокислот, в которых карбоксильные группы ПАК нейтрализуют основаниями органической природы [16]. В качестве солеобразующих компонентов используются либо специально синтезированные мономеры с ионными фрагментами [17], либо третичные амины с короткими алкильными цепями (триэтиламин и N,N-диметилэтаноламин) [16, 18], обеспечивающими растворимость в воде образующейся соли ПАК. Таким образом, солевая форма ПАК из-за полиэлектролитной структуры растворима в воде, обладает высокой гидролитической стабильностью [11] и образует имидный цикл в процессе нагревания при более низких температурах по сравнению с исходным форполимером [19].

Использование для электроформования в качестве формовочных растворов солей ПАК на водной основе является перспективным экологически безопасным подходом при разработке технологии получения полиимидных нетканых материалов.

Целью данной работы являлось проведение комплексного исследования по оптимизации условий электроформования водных и спирто-водных растворов солей ПАК на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и триэтиламина для получения полиимидных нетканых материалов, а также изучение их структуры, термостабильности и механических характеристик.

Экспериментальная часть

Материалы. Пиромеллитовый диангидрид (99%, CAS: 89-32-7) и 4,4'-диаминодифениловый эфир (>98%, CAS: 101-80-4), Tokyo Chemical Industry, сушили в вакууме при 170°C в течение 4 ч. Для приготовления 20%-ного раствора ПАК (ПМ–ДАДФЭ) использовали предварительно перегнанный диметилформамид (х.ч., CAS: 1188-33-6) фирмы «Вектон» (Россия). Этанол (95%, CAS: 9003-99-0).

Синтез полиамидокислоты. Синтез форполимера ПМ–ДАДФЭ проводили в растворе диметилформамида (ДМФА). При интенсивном перемешивании в токе аргона растворяли 0.05 моль диамина ДАДФЭ в небольшом количестве ДМФА и добавляли 0.05 моль диангидрида ПМ при комнатной температуре. После полного растворения диангидрида добавляли амидный растворитель для получения раствора 20%-ной концентрации. Растворы ПАК в ДМФА перемешивали в течение 4 ч. Характеристическую вязкость ($\eta = 1.72$) синтезированной ПАК измеряли вискозиметрическим методом, используя вискозиметр Уббеллоде. Молекулярную массу полимера (M) рассчитывали из уравнения Марка–Куна–Хаувинка

$$\eta = KM^\alpha,$$

где K , α — константы, определяемые структурой полимера и параметрами растворителя.

Исходя из значения характеристической вязкости, а также констант $K = 1.1 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0.91$ [20], входящих в уравнение (1), молекулярная масса синтезированной ПАК составила 41 кДа.

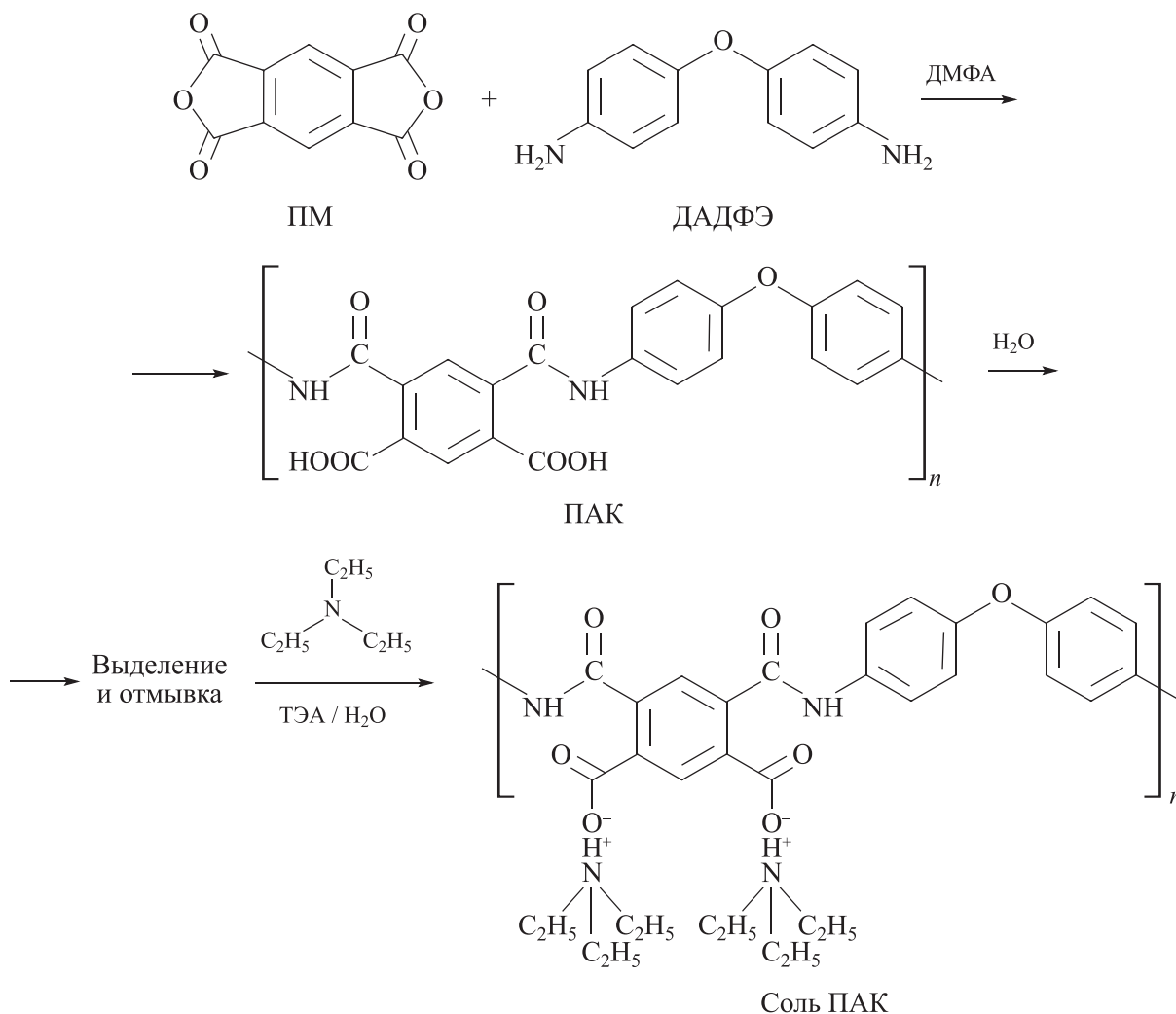
Синтез триэтиламмонийной соли полиамидокислоты. Для получения соли ПАК необходимо было сначала удалить амидный растворитель. Для этого полиамидокислоту, находящуюся в амидном растворителе, высаживали в воду, предварительно разбавив исходный раствор форполимера до 3%-ной концентрации. В стакан с дистиллированной водой при интенсивном перемешивании медленно прикапывали разбавленный раствор ПАК, при этом образовывалась белая волокнистая масса. Полученную волокнистую массу отделяли от раствора и промывали дистиллиро-

ванной водой при перемешивании. Промывку повторяли 4 раза, затем волокнистую массу ПАК, очищенную от следов растворителя, переносили на воронку Бюхнера и фильтровали с отжимом. Было установлено, что после отжима и сушки на воздухе в навеске волокнистой массы содержалось ~11–13 мас% сухой ПАК. Для синтеза водных растворов солей к взвешенному выделенному волокнистому осадку форполимера добавляли дистиллированную воду и солеобразующий агент: из расчета на 0.05 моль ПАК добавляли 0.1 моль триэтиламина (Et_3N) в виде 20%-ного водного раствора. Получаемую в каждом опыте массу перемешивали при комнатной температуре до образования прозрачного водного раствора. Для получения солевой формы ПАК в сухом виде удаление воды из раствора проводили на ротационном испарителе при 60–65°C, после чего соль дополнительно сушили в вакууме при температуре 50–60°C. Проведение

нескольких синтезов показало, что выход соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N составлял 85–90% (см. схему получения соли ПАК).

Электроформование волокон из водных растворов триэтиламмонийной соли полиамидоокислоты. Проведенные эксперименты по электроформованию показали, что водные растворы соли ПАК обладают высоким значением поверхностного натяжения, и это препятствовало эффективному процессу электроформования. Для снижения поверхностного натяжения в водный раствор был добавлен этиловый спирт. В процессе приготовления растворов для электроформования были опробованы различные соотношения спирто-водных смесей и было установлено, что состав 70/30 мас% является оптимальным как для растворения триэтиламмонийной соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ), так и для формования волокон. Концентрацию соли ПАК в спирто-водном растворе варьировали от

Схема получения триэтиламмонийной соли полиамидоокислоты на основе пиромеллитового диангирида и 4,4'-диаминодифенилового эфира



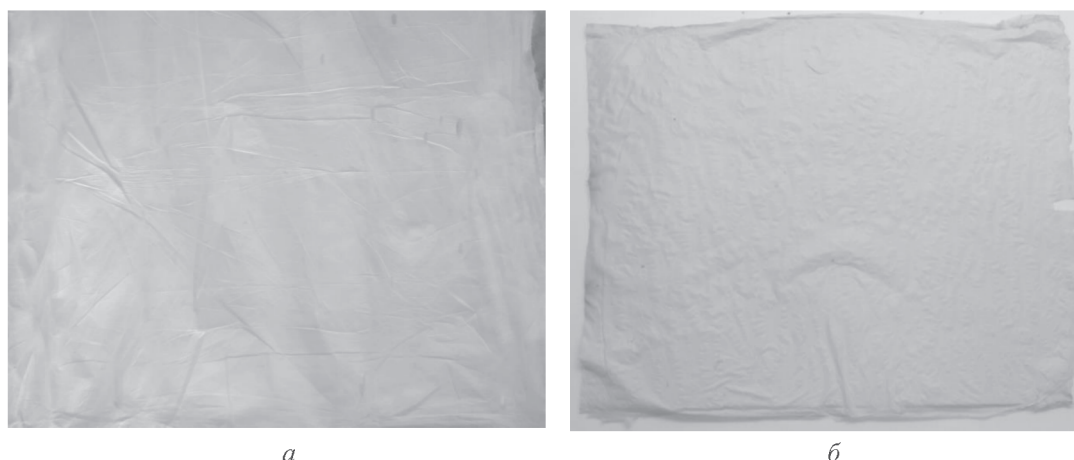


Рис. 1. Фотографии нетканого материала, полученного электроформованием из 12%-ного раствора триэтиламмонийной соли полиамидокислоты, до (а) и после (б) его имидизации.

8 до 15 мас%. Полученные растворы перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем фильтровали и использовали для электроформования субмикрометровых слоев волокон на металлическую подложку в виде нетканого материала (рис. 1, а).

Процесс электроформования раствора соли ПАК проводили на установке Nanop-01A (MECC Co., Япония). Напряжение электрического поля варьировали от 25 до 30 кВ. Расстояние между электродами составляло 150 мм, приемный электрод в виде металлического барабана диаметром 110 мм вращался со скоростью 1000 об·мин⁻¹. Скорость подачи раствора составляла от 0.5 до 1 мл·ч⁻¹.

Термическая имидизация нетканого материала из триэтиламмонийной соли полиамидокислоты. Полученные нетканые материалы на основе триэтиламмонийной соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ) были подвергнуты термической обработке по следующему режиму: нагревание от 25 до 250°C в течение 2 ч с дальнейшей изотермической выдержкой при 250°C в течение 15 мин (рис. 1, б).

Методы исследования. Для подтверждения химической структуры форполимера и образования солей ПАК использовали ЯМР-Фурье-спектрометр AVANCE II-500WB (Bruker, Германия). Спектры ЯМР ¹H образцов регистрировали в диметилсульфоксиде (ДМСО) — d₆ и дейтерированной воде (D₂O) при T = 298 К с рабочей частотой 400 МГц.

Изучение вязкости растворов соли ПАК проводили на реометре Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) в измерительном узле конус–плоскость CP25-2 (диаметр 25 мм, угол 2°, зазор между конусом и плоскостью 0.05 мм) при температуре 20°C. Испытание проводили в сдвиговом режиме при скорости сдвига от 1 до 0.01 с⁻¹.

Коэффициент поверхностного натяжения определяли методом висючей капли с использованием тензиометра DSA-30 (Kruss, Германия).

Процесс имидизации нетканого материала соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)–Et₃N в процессе его термообработки исследовали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия), снабженного отражательной приставкой МНПВО (Pike Technologies, США).

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на установке TG 209 F1 (Netzsch, Германия). Испытания проводили в интервале температур 30–800°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в инертной среде (аргон).

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tgδ) полиимидного нетканого материала были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (Netzsch, Германия). Измерения проводились на частоте 1 Гц, амплитуда деформации составляла 0.1%, скорость подъема температуры — 5 град·мин⁻¹. Температуру стеклования (T_{ст}) нетканого материала определяли как максимум tgδ.

Для оценки диаметра волокон и структуры нетканых материалов использовали сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55VP (Carl Zeiss, Германия). Перед помещением образцов внутрь камеры микроскопа на их поверхность напыляли тонкий проводящий слой платины. Ускоряющее напряжение составляло 3–5 кВ.

Механические испытания полиимидного нетканого материала проводили на универсальной разрывной машине INSTRON 5943 (Великобритания) в режиме одноосного растяжения при комнатной температуре. Скорость растяжения устанавливалась 10 мм·мин⁻¹.

Базовая длина образцов составляла 30 мм, ширина — 5 мм. Из полученных диаграмм растяжения вычисляли значения прочности, модуля и деформации при растяжении. Механические характеристики определяли статистическим усреднением измерений минимум десяти параллельных образцов.

Обсуждение результатов

Химическая структура ПАК и ее переход в солевую форму при добавлении Et_3N подтверждались с помощью методов ЯМР и ИК-спектроскопии (рис. 2, 3). В спектрах ЯМР ^1H как ПАК, так и ее триэтиламмонийной соли наблюдаются сигналы в области 6–9 м. д., отвечающие протонам в ароматических кольцах диангирида и диамина. Исчезновение сигналов протонов амидокислотных групп ПАК в области 10.5–11 м. д., а также появление сигналов протонов при 1.2 и 3.1 м. д., отвечающих Et_3N , подтверждают факт присоединения третичного амина к карбоксильным группам форполимера. Оставшиеся сигналы 2.5, 3.3 и 4.7 м. д. в спектрах ЯМР ^1H обусловлены ДМСО и D_2O , в которых проводилось растворение образцов для съемки. В пользу получения триэтиламмонийной соли ПАК также свидетельствует полная растворимость в D_2O продукта взаимодействия ПАК с Et_3N .

В ИК-спектре ПАК наблюдаются полосы, характерные для карбоксиамидных звеньев: 3260, 1720, 1640 и 1540 см^{-1} (рис. 3, спектр 1'). В спектре соли

полоса валентных колебаний карбоксильной группы при 1720 см^{-1} исчезает, а сигналы, характерные для групп COO^- в области 1580 и 1340 см^{-1} , появляются (рис. 3, спектр 1). Также в спектрах нетканого материала до имидизации сохраняются полосы 1650 и 1540 см^{-1} , соответствующие амидному звену. Кроме того, вблизи 1600 см^{-1} фиксируется сигнал, отвечающий деформационным колебаниям сопряженных C-N/N-H -связей в амиде. Чтобы проследить динамику процесса имидизации волокон (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N с повышением температуры, спектры поглощения были нормированы по полосе валентных колебаний C-C -связей ароматического кольца (1500 см^{-1}). Полосу при 1238 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям C-O-C -связи между двумя ароматическими кольцами в ДАДФЭ, также иногда используют в качестве внутреннего стандарта. В процессе прогрева нетканых слоев форполимера в интервале температур $25\text{--}150^\circ\text{C}$ интенсивность вышеуказанных амидных полос уменьшается, а в области между 1776 и 1720 см^{-1} , напротив, возрастает вклад дублета, характерного для симметричных и асимметричных валентных колебаний C=O -связи имидных групп (рис. 3, спектры 1–3). При достижении 200°C появление полос поглощения около 1370 и 720 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями C-N-C -связей, подтверждает образование имидных гетероциклов в результате термообработки (рис. 3, спектр 4). Дальнейшее повышение температуры до

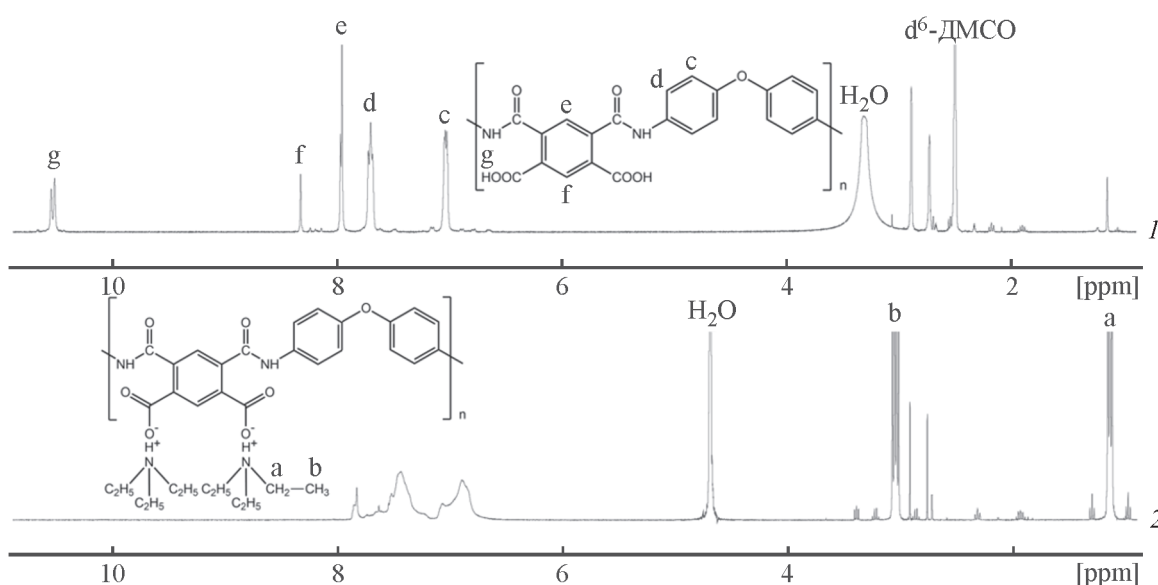


Рис. 2. Спектры протонного магнитного резонанса.

1 — полиамидокислота, растворенная в d^6 -диметилсульфоксиде; 2 — триэтиламмонийная соль полиамидокислоты в деитерированной воде.

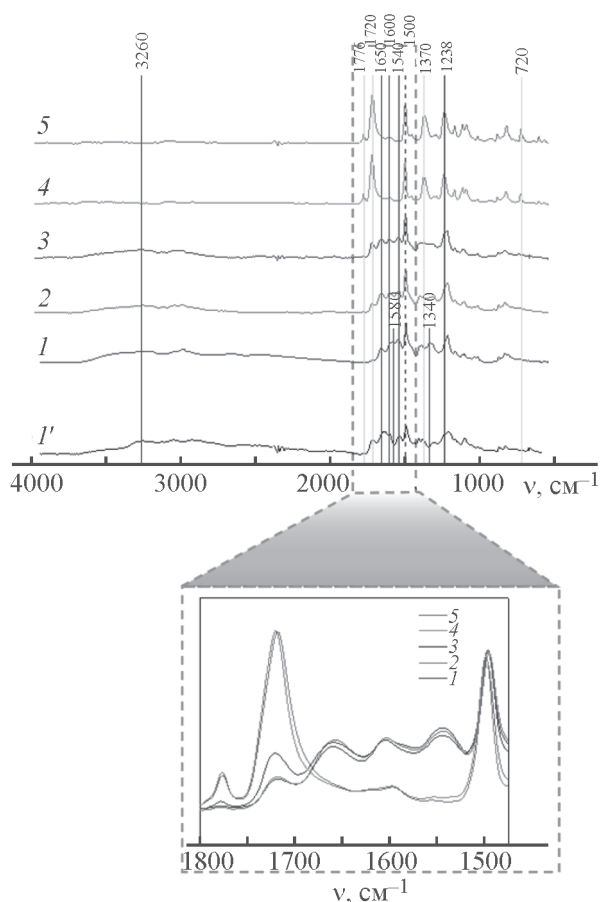


Рис. 3. Инфракрасные спектры форполимера (I') и нетканого материала на основе триэтиламмонийной соли полиаминокислоты в процессе имидизации при температуре 25 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250°C (5).

Вставка — увеличенный фрагмент спектра в диапазоне 1475–1800 см^{-1} .

250°C не влияло на изменения профиля спектра поглощения (рис. 3, спектр 5). Поэтому можно заключить, что уже при температуре 200°C солевая форма ПАК полностью имидизуется, и в дальнейшем повышении температуры нет необходимости.

Важной характеристикой при электроформовании является вязкость раствора полимера. Известно [21, 22], что для оптимального протекания процесса электроформования вязкость растворов полимеров должна находиться в пределах от 0.05 до 1 Па·с. Для высоковязкого раствора электрическое поле, создаваемое в процессе электроформования, может не разбить струю полимера на микроволокна. Для определения оптимальных параметров электроформования нановолокон было проведено исследование реологических свойств растворов триэтиламмонийной соли ПАК в спирто-водном растворе и в воде. Анализ реологических данных растворов соли различных concentra-

ций показал, что спирто-водные растворы при концентрации от 8 до 12 мас% соли ПАК имеют значения вязкости от 0.27 до 0.96 Па·с (рис. 4, кривые 1–3) и подходят для проведения электроформования. С повышением концентрации соли ПАК в спирто-водном растворе до 15 мас% (рис. 4, кривая 4) наблюдается резкое возрастание вязкости раствора до 9 Па·с (при скорости деформации 1 с^{-1}). Наряду с увеличением вязкости наблюдается и изменение характера течения. В области деформаций ниже 0.5 с^{-1} наблюдается резкий скачок вязкости раствора до 300 Па·с (при 0.1 с^{-1}). При снижении скорости сдвига в диапазоне скоростей сдвига 100–0.1 с^{-1} для водного 10%-ного раствора соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N вязкость системы монотонно возрастает от 20 до 1800 Па·с (рис. 4, кривая 5). Такие высокие значения вязкости водного раствора соли ПАК приводят к невозможности образования нановолокон в процессе электроформования. С учетом анализа реологических данных было установлено, что для осуществления процесса электроформования концентрация триэтиламмонийной соли ПАК в спирто-водном растворе должна находиться в интервале 8–12 мас%.

Наряду с вязкостью раствора важной характеристикой для процесса электростатического формования волокон является поверхностное натяжение (табл. 1). С увеличением концентрации соли ПАК с 8 до 15 мас% величина поверхностного натяжения ее спирто-водных растворов незначительно возрастает с 26 до 27 $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$, что является оптимальным показателем для электроформования [23]. У водного раствора триэтиламмонийной соли ПАК наблюдается высокое

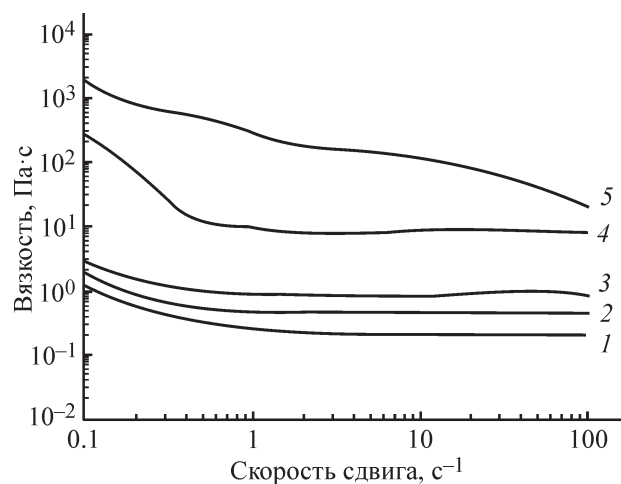
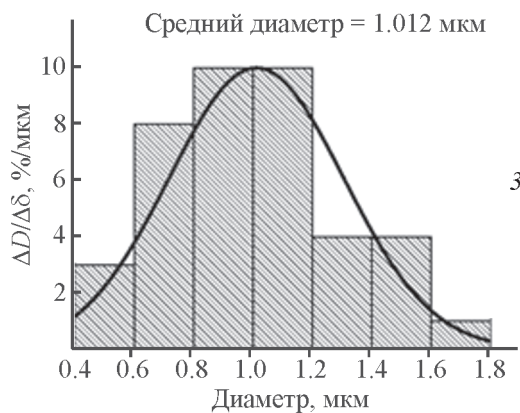
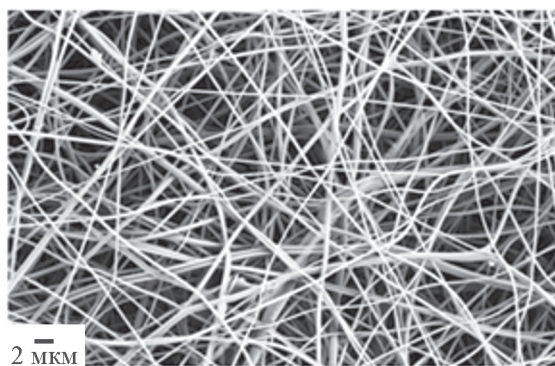
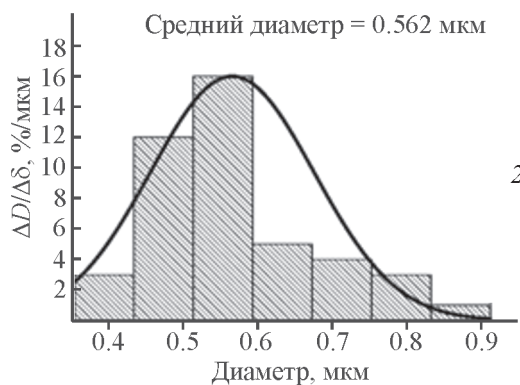
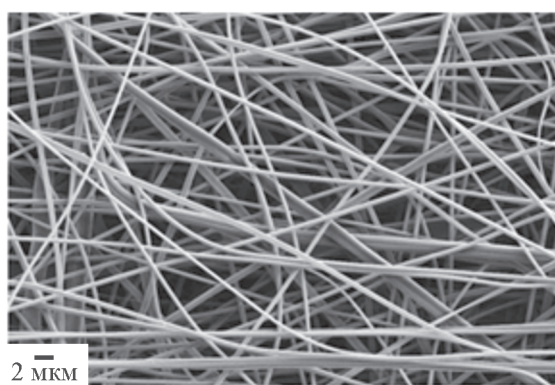
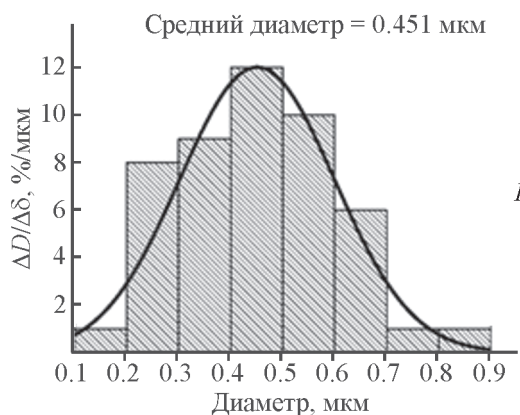
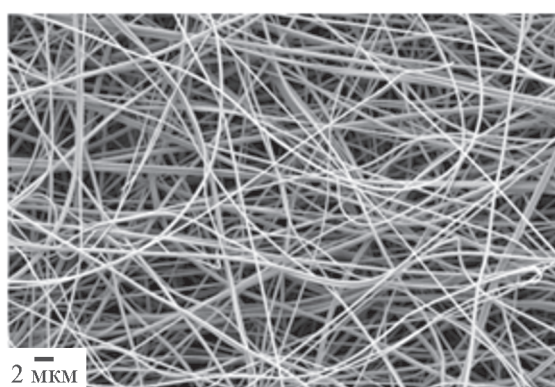


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости раствора триэтиламмонийной соли полиаминокислоты от скорости сдвига для концентраций 8 (1), 10 (2), 12 (3), 15 (4), в спирто-водной смеси (70/30%) и 10 мас% в воде (5).

Таблица 1

Величины поверхностного натяжения водного и спирто-водных растворов триэтиламмонийной соли полиамидокислоты различной концентрации

Образец	Концентрация соли, мас%	Поверхностное натяжение, $10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$
Раствор соли полиамидокислоты в смеси спирт–вода (70/30 мас%)	8	26.0 ± 0.2
	10	26.1 ± 0.3
	12	26.4 ± 0.5
	15	27.2 ± 0.5
Раствор соли полиамидокислоты в воде	10	61.5 ± 1.8



a

б

Рис. 5. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (*a*) и гистограммы распределения по диаметру (*б*) волокон соли полиамидокислоты, полученных методом электроформования раствора концентрации 8 (*1*), 10 (*2*), 12 мас% (*3*).

Таблица 2

Средний диаметр волокон нетканого материала на основе соли полиаминокислоты и полиимида

Концентрация соли полиаминокислоты, мас%	Диаметр волокна, мкм	
	соль полиаминокислоты	полиимид
8	0.45 ± 0.15	0.27 ± 0.05
10	0.56 ± 0.11	0.45 ± 0.1
12	1 ± 0.3	0.8 ± 0.2

значение поверхностного натяжения — $61.5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. При таких значениях поверхностного натяжения проводить электроформование невозможно. Высокое поверхностное натяжение препятствует разбиению полимера на микроструи, способствует образованию дефектов сферической формы (капель).

Структуру волокнистых материалов, полученных электроформованием спирто-водных растворов соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N концентрацией от 8 до 12 мас%, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 5). При электроформовании нетканого материала из 8 и 10%-ных спирто-водных растворов солей ПАК образуются преимущественно гладкие нановолокна диаметром от 0.2 до 1.2 мкм (рис. 5, а). Однако в случае раствора, содержащего 12 мас% соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N , наблюдается образование дефектов в виде «петель» и пучков волокон (рис. 5, б). Такие дефекты могут быть связаны с неполным испарением растворителя в процессе электроформования [23].

Распределение по диаметру субмикрометровых волокон солевой формы ПАК производилось в программном комплексе Image J с использованием микрофотографий сканирующей электронной микро-

скопии (рис. 5, б). Установлено, что с повышением концентрации полимера в растворе с 8 до 12 мас% наблюдается увеличение среднего диаметра волокон. Средние диаметры формируемых волокон из спирто-водных растворов, которые содержали 8, 10 и 12 мас% соли ПАК, составляли 451, 562 и 1012 нм соответственно. Увеличение диаметра волокон при электроформовании более концентрированных растворов соли ПАК обусловлено повышением как вязкости, так и поверхностного натяжения раствора [24].

Волоконный мат, полученный на основе соли ПАК (ПМ–ДАДФЭ)– Et_3N , подвергали термообработке, в результате которой происходила циклизация амидных и солевых групп (рис. 3) и образование имидного волокнистого материала (рис. 1, б).

Следует отметить, что после термической имидизации наблюдается снижение среднего диаметра волокон на 20–40% в зависимости от концентрации используемой соли ПАК (табл. 2). Вероятно, данный факт связан с удалением остаточного растворителя и триэтиламина в процессе термообработки.

Полученные полиимидные нетканые материалы были охарактеризованы методами термического анализа. На основе данных термогравиметрического

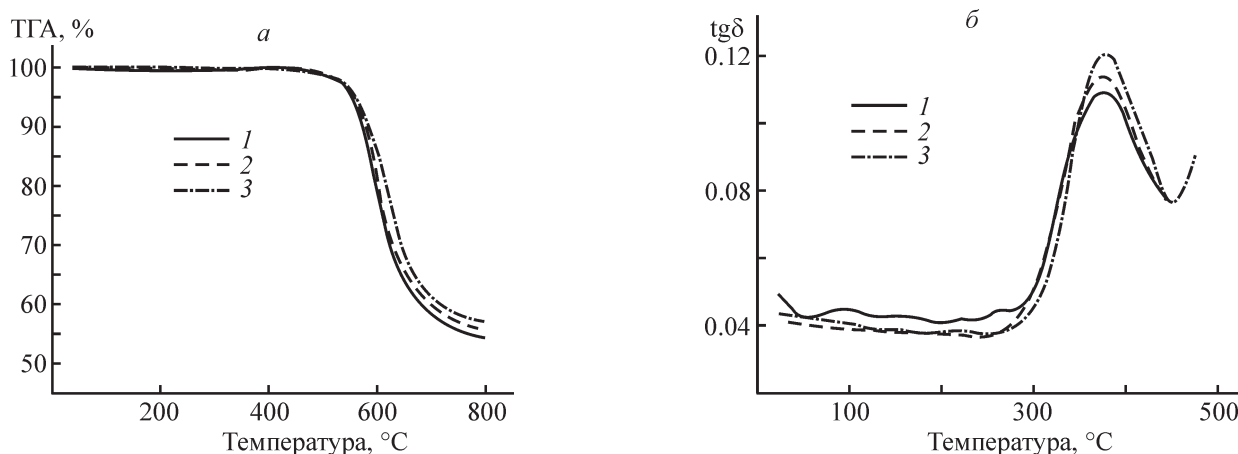


Рис. 6. Термогравиметрический (а) и динамический механический (б) анализ образцов полиимидного нетканого материала, полученных методом электроформования спирто-водного раствора триэтиламмонийной соли полиаминокислоты концентрацией 8 (1), 10 (2), 12 мас% (3).

Таблица 3

Механические характеристики нетканых материалов на основе соли полиамидокислоты и полиимиды при различных используемых концентрациях

Образец нетканого материала	Концентрация спирто-водного раствора соли полиамидокислоты, %	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрыве, %
Соль полиамидокислоты	8	99 ± 13	6.5 ± 0.4	17.9 ± 1.6
	10	119 ± 18	8.7 ± 0.4	19.7 ± 1.4
	12	128 ± 12	7.9 ± 0.6	17 ± 2
Полиимид	8	141 ± 13	13.8 ± 1.8	17 ± 2
	10	159 ± 5	22.1 ± 1.5	26 ± 3
	12	134 ± 6	15.6 ± 0.9	21.3 ± 1.4

анализа (рис. 6, а) можно сделать вывод, что исследуемые образцы полиимидного нетканого материала характеризуются высокой термостойкостью. Материал стабилен до температуры ~556°C (температура потери образцом 5% массы). Температура стеклования полиимидного нетканого образца, соответствующая максимуму тангенса угла механических потерь на кривых ДМА (рис. 6, б), составляла ~376°C, что согласуется с литературными данными [25].

Исследование механических характеристик нетканого материала из соли ПАК показало, что в результате термической имидизации прочность при растяжении волоконного мата в зависимости от концентрации формируемого раствора увеличивается в 2–2.5 раза, а модуль упругости — на 5–30% (табл. 3). Такое повышение прочности связано, вероятно, с превращением ПАК в полиимид. Увеличение концентрации ПАК в растворе при электроформовании с 8 до 10 мас% приводит к существенному повышению механических характеристик полиимидного нетканого материала. Так, прочность при растяжении возрастает в 1.6 раза (с 13.8 до 22.1 МПа), деформация при разрыве увеличивается с 17 до 26%, а модуль упругости повышается на 15% (табл. 3). При дальнейшем повышении концентрации ПАК наблюдается снижение прочности при растяжении и деформации до разрыва. Таким образом, оптимальной концентрацией соли ПАК в спирто-водном растворе для получения полиимидного нетканого материала является 10 мас%.

Выводы

В результате исследования реологических свойств водных и спирто-водных растворов соли полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и триэтиламина, а также изучения процесса электроформования установлены диапазоны вязкости, поверхностного

натяжения и концентрации растворов, в пределах которых могут быть получены нетканые материалы из бездефектных волокон со средним диаметром от 0.2 до 1.2 мкм. Показано, что после термической имидизации нетканого материала на основе соли полиамидокислоты наблюдается уменьшение среднего диаметра полиимидных волокон на 15–30% и повышение механических свойств полиимидного материала. Наиболее высокие деформационно-прочностные характеристики были получены на образцах, сформированных из 10%-ного раствора соли полиамидокислоты. Полученный материал стабилен до температуры ~556°C, температура стеклования полиимидного нетканого образца составляла ~376°C. Полученные полиимидные нетканые материалы электроформованием спирто-водных растворов соли полиамидокислоты благодаря экологичности метода, высоким термическим и механическим свойствам могут применяться как при создании термостойких волокнистых композиционных материалов, так и для различных медицинских приложений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00568_a.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Светличный Валентин Михайлович, д.х.н., г.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>

Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н., с.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Мягкова Людмила Аркадьевна, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3906-6261>

Бугров Александр Николаевич, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1052-4919>

Чирятьева Александра Евгеньевна, лаборант,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4796-7406>

Власова Елена Николаевна, н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4644-0445>

Иванькова Елена Михайловна, к.ф.-м.н., с.н.с.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4823-0695>

Елоховский Владимир Юрьевич, вед. инженер,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9123-4926>

Попова Елена Николаевна, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>

Смирнова Валентина Евгеньевна, к.ф.-м.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-3083>

Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н., проф., г.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

Список литературы

- [1] Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. С. 3–221.
- [2] Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Sci. and Technol.* 2003. V. 63. N 15. P. 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- [3] Teo W. E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. N 14. P. 89–106. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/R01>
- [4] Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 101–164.
- [5] Mittal K. L. Polyimides: synthesis, characterization, and applications. Springer Science & Business Media, 2013. V. 1. Part 1. P. 3–189.
- [6] Dine-Hart R., Wright W. Preparation and fabrication of aromatic polyimides // *J. Appl. Polym. Sci.* 1967. V. 11. N 5. P. 609–627. <https://doi.org/10.1002/app.1967.070110501>
- [7] Miao Y.-E., Zhu G.-N., Hou H., Xia Y.-Y., Liu T. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. V. 226. P. 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.027>
- [8] Bader G., Swaidan R., Litwiller E., Pinnau I. Ultramicroporous triptycene-based polyimide membranes for high-performance gas separation // *Advanced Mater.* 2014. V. 26. N 22. P. 3688–3692. <https://doi.org/10.1002/adma.201306229>
- [9] Peculyte L., Rutkaite R., Zemaitaitis A., Ignatova M., Rashkov I., Manolova N. Thermal imidization peculiarities of electrospun BPDA-PDA/ODA copolyamic acid nanofibers // *Macromol. Res.* 2013. V. 21. N 4. P. 419–426. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1032-7>
- [10] Yang S.-Y. Advanced polyimide materials: Synthesis, characterization, and applications. Elsevier, 2018. Chapter 2. Advanced polyimide fibers. P. 67–92.
- [11] Cai D., Su J., Huang M., Liu Y., Wang J., Dai L. Synthesis, characterization and hydrolytic stability of poly (amic acid) ammonium salt // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. N 12. P. 2174–2180. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.008>
- [12] Zhang Q.-H., Dai M., Ding M.-X., Chen D.-J., Gao L.-X. Mechanical properties of BPDA–ODA polyimide fibers // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. N 11. P. 2487–2493. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.020>
- [13] Xu H., Jiang S., Ding C., Zhu Y., Li J., Hou H. High strength and high breaking load of single electrospun polyimide microfiber from water soluble precursor // *Mater. Lett.* 2017. V. 201. N 15. P. 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.019>
- [14] Jirsak O., Sysel P., Sanetrik F., Hruza J., Chaloupek J. Polyamic acid nanofibers produced by needleless electrospinning // *J. Nanomater.* 2010. Article ID 842831. <https://doi.org/10.1155/2010/842831>
- [15] Ding Y., Bikson B., Nelson J. K. Polyimide membranes derived from poly(amic acid) salt precursor polymers. 2. Composite membrane preparation // *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 12. P. 912–916. <https://doi.org/10.1021/ma011611u>
- [16] Maekawa Y., Miwa T., Horie K., Yamashita T. Solution properties of polyamic acids and their amine salts // *Reactive & Functional Polymers.* 1996. V. 30. P. 71–73. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00129-8](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00129-8)
- [17] Clemenson P. I., Pandiman D., Pearson J. T., Lavery A. J. Synthesis and characterization of new water-soluble precursors of polyimides // *Polym. Eng. & Sci.* 1997. V. 37. N 6. P. 966–977. <https://doi.org/10.1002/pen.11741>
- [18] Jiang S., Hou H., Agarwal S., Greiner A. Polyimide nanofibers by «Green» electrospinning via aqueous solution for filtration applications // *ACS Sustainable Chem. & Eng.* 2016. V. 4, N 9. P. 4797–4804. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01031>
- [19] Ding Y., Bikson B., Nelson J. K. Polyimide membranes derived from poly (amic acid) salt precursor polymers. 1. Synthesis and characterization // *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 3. P. 905–911. <https://doi.org/10.1021/ma0116102>
- [20] Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силицкая И. Г. О влиянии природы амидного растворителя на молекулярные

- характеристики поли (4,4-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. № 3. С. 532–535.
- [21] *Liu Y., He J. H., Yu J. Y., Zeng H. M.* Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers // *Polym. Int.* 2008. V. 57. N 4. P. 632–636. <https://doi.org/10.1002/pi.2387>
- [22] *Tan S. H., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S.* Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process // *Polymer.* 2005. V. 46. N 16. P. 6128–6134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.068>
- [23] *Sampson S. L., Saraiva L., Gustafsson K., Jayasinghe S. N., Robertson B. D.* Cell electrospinning: An in vitro and in vivo study // *Small.* 2014. V. 10. N 1. P. 78–82. <https://doi.org/10.1002/smll.201300804>
- [24] *Tamura T., Kawakami H.* Aligned electrospun nanofiber composite membranes for fuel cell electrolytes // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 4. P. 1324–1328. <https://doi.org/10.1021/nl1007079>
- [25] *Miao Y.-E., Zhu G.-N., Hou H., Xia Y.-Y., Liu T.* Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. V. 226. P. 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.027>
-