

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© Г. В. Ваганов^{1,2}, А. Л. Диденко¹, Е. М. Иванькова^{1,2}, Е. Н. Попова¹,
В. Ю. Елоховский¹, А. В. Волков³, В. Е. Юдин^{1,2}

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

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
19991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2019 г.

После доработки 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 21 октября 2019 г.

Синтезированы полиамидокислоты на основе диамина 4,4'-бис(4-аминофенокси)дифенила и диангидрида 1,3-бис(3',4'-дикарбокси-фенокси)бензола в двух амидных растворителях: диметилформамиде и N-метилпирролидоне. Коагуляционным методом получены волокна с различной степенью фильерной вытяжки. Путем термообработки эти волокна превращены в полиимидные. Исследовано влияние используемого растворителя при синтезе полиамидокислоты и степени фильерной вытяжки на структуру и свойства полиимидных волокон. Повышение фильерной вытяжки волокон от 1 до 2 приводит к росту прочности и деформации до разрыва полиимидных волокон.

Ключевые слова: полиимидные волокна; частично-кристаллический полиимид; фильерная вытяжка; пористость; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461820010089

Полиимидные волокна помимо высоких показателей прочности и модуля упругости обладают хорошей устойчивостью к воздействию повышенных температур, радиационному облучению, имеют низкий коэффициент линейного термического расширения, а также высокую химическую стойкость. Столь благоприятное сочетание свойств позволяет использовать полиимидные волокна для решения ряда технических проблем в различных отраслях промышленности. Поэтому понятен повышенный интерес, который предьявляется к полиимидным материалам и, в частности, к волокнам [1, 2]. Определенный интерес

представляет использование полиимидных материалов в качестве высокотемпературных фильтрующих элементов. Например, полиимидные волокна могут служить основой для получения полволоконных пористых мембран для процессов газоразделения и фильтрации жидкостей [3, 4].

Наиболее широко для получения полиимидных волокон применяется метод мокрого формования (коагуляционный метод). Различают одностадийный и двухстадийный процесс мокрого формования [5, 6]. В одностадийном методе формования, как правило, образуются волокна с высокой прочностью и модулем

упругости. Однако существуют и ограничения, связанные с узким выбором мономеров для синтеза растворимых полиимидов и токсичностью фенольных растворителей, используемых в процессе формования волокна. Этим недостатком лишен двустадийный метод. В последнем формируются полиимидные волокна с заданными эксплуатационными характеристиками, которые могут варьироваться за счет подбора используемых для синтеза полиамидокислоты (ПАК) пар мономеров диангидрид/диамин и их соотношения. С помощью двустадийного метода возможно создание нерастворимых частично кристаллических полиимидных волокон. Этот метод также не лишен недостатков, а именно при получении волокна велика вероятность образования дефектов в виде пор как в процессе формования волокна, так и при последующем удалении воды из полиамидокислотного волокна в процессе его имидизации при термообработке. Данное обстоятельство может негативно сказываться на прочностных свойствах полиимидного волокна [7]. Наряду с этим наличие пористости в полиимидных волокнах может сыграть определенную положительную роль, например, при решении задачи получения фильтрующих элементов в виде полволоконных мембран [8].

Целью работы было получение полиимидных волокон на основе диамина 4,4'-бис(4-аминофенокси)дифенила (диамин ОДФО) и диангидрида 1,3-бис(3',4-дикарбокси-фенокси)бензола (Р) в двух амидных растворителях: диметилформамиде (ДМФА) и N-метилпирролидоне (МП) — и исследование их структуры и свойств. Особенность данного термопластичного полиимида Р-ОДФО заключается в способности к управляемой кристаллизации и рекристаллизации, что неоднократно было показано [9–11] на примере пленок, покрытий и связующих для композиционных материалов. Представляется перспективным получение волокон на основе частично кристаллического полиимида Р-ОДФО, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения композиционных гибридных материалов волоконных структур [12] и служить основой для изготовления пористых полволоконных мембран [8].

Экспериментальная часть

В качестве мономеров использовали: диангидрид 1,3-бис(3',4-дикарбокси-фенокси)бензола (диангидрид Р), температура плавления $T_{пл} = 163–165^{\circ}\text{C}$ (ООО «ТехХимПром»), высушенный при 140°C в вакууме; диамин 4,4-бис(аминофенокси)дифенил (ОДФО), $T_{пл} = 198–199^{\circ}\text{C}$, (VWR International), вы-

сушенный при 140°C в вакууме. Для ограничения роста цепи при поликонденсации был выбран фталевый ангидрид, $T_{пл} = 131–134^{\circ}\text{C}$ (Sigma-Aldrich Co. LLC). Растворителями служили специально подготовленные, осушенные (над CaH_2) и перегнанные: N-метил-2-пирролидон, температура кипения 202°C , плотность $d_4^{20} 1.024 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, показатель преломления $n_D^{20} 1.4684$ и N,N-диметилформамид, температура кипения 153°C , $d_4^{20} 0.945 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $n_D^{20} 1.43$ фирмы Sigma-Aldrich Co. LLC (Сент-Луис, США).

Вязкость растворов полиамидокислот в метилпирролидоне и диметилформамиде перед формированием волокон контролировали с помощью реометра Physica MCR301 фирмы Anton Paar в измерительном узле конус–плоскость CP25-2 (диаметр 25 мм, угол 2° , зазор между конусом и плоскостью 0.05 мм) при температуре 20°C . Испытания полученных образцов проводили в сдвиговом режиме при изменении скорости сдвига от 10 до 0.01 с^{-1} .

Из раствора полиамидокислот формовали волокна по мокрому способу на установке ПИФВ-01 (ИВС РАН), используя коагуляционную ванну на основе смеси этиленгликоля и этанола при их объемном соотношении 1:1 по схеме, описанной в [12]. Формование моноволокон проводили через фильеру диаметром 0.15 мм с различной степенью фильерной вытяжки (от 0 до 100%). Сформированное волокно промывали в дистиллированной воде, затем сушили при температуре 50°C в течение 3 мин. Полученные полиамидокислотные волокна были превращены в полиимид путем термической обработки при 100, 200 и 300°C в течение 1 ч для каждой температуры.

Для определения температур фазовых переходов (плавление и стеклование) полученных полиимидных волокон использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), прибор DSC 204 F1 (Netzsch). Испытания волокон методом ДСК проводили в интервале температур $30–400^{\circ}\text{C}$ в инертной среде (аргон), скорость подъема температуры $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Программное обеспечение Netzsch Proteus® использовалось для определения температуры стеклования T_c , температуры плавления $T_{пл}$ и энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$. При определении температур термодеструкции полиимидных волокон использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА) с применением прибора TG 209 F1 (Netzsch, Германия). Испытания волокон проводили в интервале температур $30–700^{\circ}\text{C}$ при скорости подъема температуры $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в инертной среде (аргон).

Исследование морфологии и структуры полиимидных волокон осуществляли на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP (Carl Zeiss,

Германия). Для анализа структуры полиимидного волокна делали его поперечный скол в жидком азоте. Перед помещением образцов внутрь камеры микроскопа на их поверхность напылялся тонкий проводящий слой платины. Ускоряющее напряжение составляло 3–5 кВ.

Механические свойства полиимидных волокон определяли при комнатной температуре с использованием универсальной разрывной машины INSTRON 5943. Скорость растяжения волокон составляла $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$, базовая длина образцов волокон — 30 мм. Для определения средних значений модуля упругости, прочности и деформации при разрыве использовали не менее 10 образцов полиимидных волокон каждого типа.

Обсуждение результатов

Синтез полиамидокислот осуществляли путем взаимодействия диангида P с диамином ОДФО в растворе амидного растворителя метилпирролидона или в диметилформамиде. При синтезе строго соблюдали эквимолярное соотношение реагентов. Полиамидокислоту перемешивали в течение 2 ч в инертной среде аргона. В целях сравнения был получен образец полиамидокислоты в метилпирролидоне при молярном соотношении реагентов диангидрид : димин = 0,97:1. Для этого образца с целью обрыва роста цепи в раствор полиамидокислоты вводили рассчитанное количество фталевого ангидрида [13]. Полученные растворы полиамидокислот фильтровали и вакуумировали. Концентрация полиамидокислоты для формования волокон в растворе метилпирролидона составляла 18 мас%, в диметилформамиде — 20 мас%.

Средняя молекулярная масса полиамидокислоты, полученной при эквимолярных соотношениях диангида и диамина, при синтезе в метилпирролидоне составляла $M_w \sim 70\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, в диметилформамиде $M_w \sim 57\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молекулярная масса раствора полиамидокислоты в метилпирролидоне при молярном соотношении диангида и диамина 0,97:1 составляла $M_w \sim 32\,000$ [14, 15]. В ИК-спектре полиимидных волокон присутствовали полосы, соответствующие пятичленному имидному циклу: дублет в области $1720\text{--}1780 \text{ см}^{-1}$ и полоса у 720 см^{-1} . Полосы, соответствующие полиамидокислотным звеньям, не обнаружены. Таким образом, после термической имидизации полиамидокислота полностью переходит в полиимид.

Важной характеристикой при формовании волокон методом коагуляции является вязкость прядильных растворов полимеров. При формовании волокна

прядильные растворы подвергаются воздействию напряжения сдвига и скоростей деформации в большом диапазоне их изменений. В связи с этим была исследована зависимость вязкости растворов полиамидокислот от скорости их сдвига. Анализ реологических данных показывает, что на вязкость раствора полиамидокислот Р–ОДФО сильное влияние оказывает природа растворителя. Было установлено, что значение вязкости растворов полиамидокислот, полученных в диметилформамиде, значительно ниже вязкости растворов полиамидокислот, полученных в метилпирролидоне (рис. 1). Такие существенные различия в вязкостях растворов, возможно, связаны как с изменением молекулярной массы полиамидокислоты, полученной в различных растворителях, так и с их термодинамическими свойствами. Метилпирролидон, являясь термодинамически хорошим растворителем для полиамидокислоты Р–ОДФО, способствует разворачиванию макромолекул полиамидокислоты и, кроме того, способен образовывать комплексы полимер–растворитель. Все вышперечисленное влияет на повышенное значение вязкости раствора полиамидокислоты в метилпирролидоне. Напротив, в диметилформамиде макромолекулы полиамидокислоты Р–ОДФО в большей степени склонны сворачиваться в клубок, что приводит к значительно более низкой вязкости раствора полиамидокислоты по сравнению с полиамидокислотой, полученной в метилпирролидоне (рис. 1, кривая 3) [16]. Известно [17], что для процесса мокрого формования волокна коагуляционным методом вязкость раствора не должна превышать $50 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Вязкость 20%-ного раствора полиамидокислоты в метилпирролидоне (при $M_w \sim 70\,000$ соотношение диангида и диамина 1:1) значительно выше предельно допустимой вязкости раствора ($\sim 600 \text{ Па} \cdot \text{с}$ при скорости сдвига 1 с^{-1}), что не позволяет получать волокна коагуляционным методом с использованием шприцевой фильеры. В связи с этим концентрация раствора полиамидокислоты в метилпирролидоне была снижена с 20 до 18%, что привело к снижению вязкости раствора до $23 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (при скорости сдвига 1 с^{-1}). Такое значение вязкости раствора полиамидокислоты является приемлемым для формования волокна (рис. 1, кривая 2). Резкое снижение вязкости растворов полиамидокислоты при растворении, возможно, объясняется не только разбавлением системы, но и разрушением комплексов полимера и метилпирролидона [18]. При снижении молекулярной массы полиамидокислоты до 32 000 (при соотношении диангида и диамина 0,97:1) наблюдается заметное снижение вязкости раствора до $\sim 11 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (рис. 1, кривая 4).

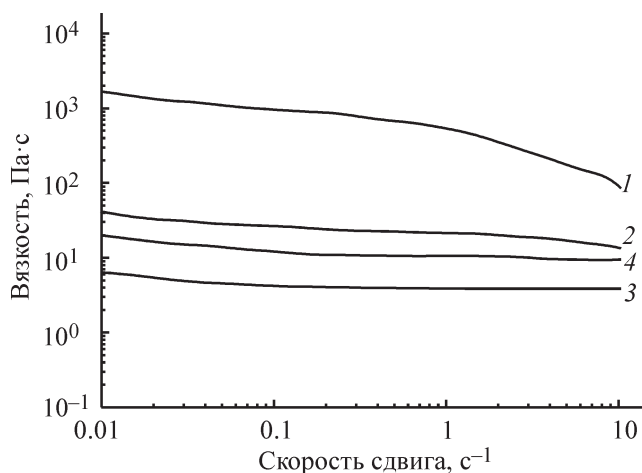


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости раствора полиамидокислоты от скорости сдвига.

1 — 20%-ный раствор полиамидокислоты в метилпирролидоне с соотношением диангидрид:диамин = 1:1, 2 — 18%-ный раствор полиамидокислоты в метилпирролидоне с соотношением 1:1, 3 — 20%-ный раствор полиамидокислоты в диметилформамиде с соотношением 1:1, 4 — 20%-ный раствор полиамидокислоты в метилпирролидоне с соотношением 0.97:1.

Структуру и морфологию поверхности волокон исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для полиимидного волокна, полученного из раствора полиамидокислоты в диметилформамиде, характерна пористая сотовая структура с размерами микропор от 0.5 до 3.5 мкм (рис. 2). Волокно имеет круглое сечение и довольно ровную гладкую поверхность (рис. 2, а, б). При увеличении кратности фильерной вытяжки до $\lambda = 2$ наблюдается снижение диаметра волокна с 80 до 43 мкм (рис. 2, в), сохранение внутренней пористости волокна и уменьшение размера микропор до 0.2–1.2 мкм (рис. 2, г). Уменьшение размера пор при дополнительной вытяжке, вероятно, обусловлено тем, что снижается диаметр волокна и соответственно облегчается массообмен растворителя с осадителем. При этом на поверхности волокна становятся заметны продольные полосы вдоль оси вытяжки волокна (рис. 2, в).

Морфология поверхности полиимидного волокна, полученного из полиамидокислоты в растворе метилпирролидона, отличается от волокон, полученных из раствора в диметилформамиде. Волокно имеет развитую шероховатую пористую поверхность (рис. 3, а).

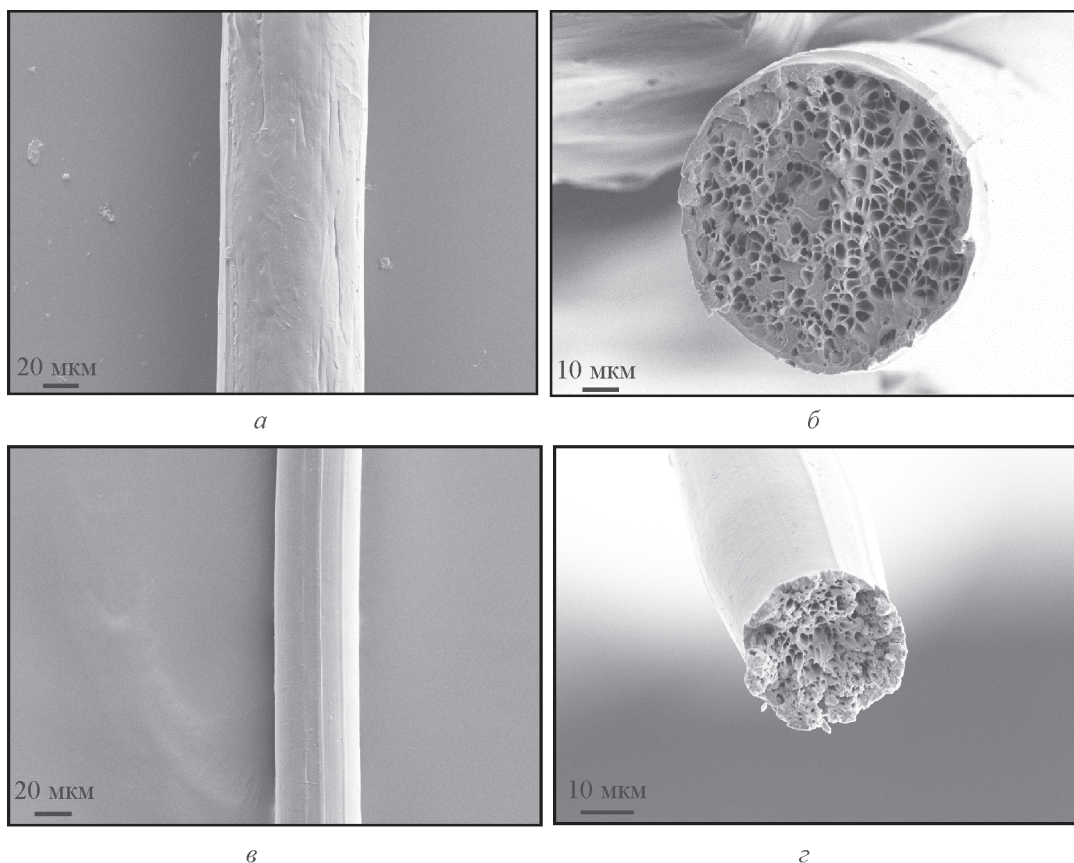


Рис. 2. СЭМ-микротографии полиимидных волокон, полученных из полиамидокислоты в диметилформамиде. Поверхность и срез полиимидного волокна при фильерной вытяжке λ : а, б — 1; в, г — 2.

На поперечном сколе волокна видно, что микропористость обнаруживается в основном в приповерхностных слоях волокна. Внутренняя структура волокна довольно плотная, без видимых пор (рис. 3, б). При увеличении степени фильерной вытяжки волокна его диаметр снижается с 65 до 46 мкм и уменьшается дефектность поверхности волокна (рис. 3, в, з). Такое различие в структуре волокна в зависимости от используемого растворителя при синтезе полиамидокислоты, видимо, обусловлено разной скоростью диффузии растворителей в коагуляционную ванну. Для полиамидокислоты, полученной в диметилформамиде, по сравнению с метилпирролидоном быстрее и легче происходит массообмен с раствором осадительной ванны, что и приводит к образованию уплотненного слоя на поверхности волокна с его пористой внутренней структурой. При использовании в синтезе полиамидокислоты метилпирролидона, который имеет большее сродство к полиамидокислоте Р-ОДФО, диффузия растворителя в коагуляционную ванну замедлена, и создаются более мягкие условия для формирования волокна, что в итоге приводит к образованию более плотных внутренних слоев волокна. Однако часть метилпирролидона, возможно,

остается в приповерхностных слоях полученного полиимидного волокна, что влияет на формирование шероховатого слоя на его поверхности.

Данные о влиянии фильерной вытяжки волокна на его деформационно-прочностные характеристики приведены на рис. 4. Анализ механических свойств полиимидных волокон показал, что они не зависят от химической природы амидного растворителя, в котором были синтезированы. Наблюдается рост прочности волокон с повышением степени фильерной вытяжки при использовании как метилпирролидона, так и диметилформамида (рис. 4, а). Так, для полиимидного волокна, полученного из полиамидокислоты в диметилформамиде, прочность волокна возрастает с 110 до 169 МПа при изменении фильерной вытяжки с $\lambda = 1$ до $\lambda = 2$. С одновременным ростом прочности наблюдается значительное повышение деформации до разрыва с 24 до 129%. Такой существенный рост деформации до разрыва, вероятно, связан с тем, что при повышении фильерной вытяжки образуется более плотное волокно с меньшим размером пор (рис. 2, з). В процессе вытяжки происходит снижение диаметра волокна (табл. 1), что приводит к облегчению процесса диффузии растворителя в осадитель-

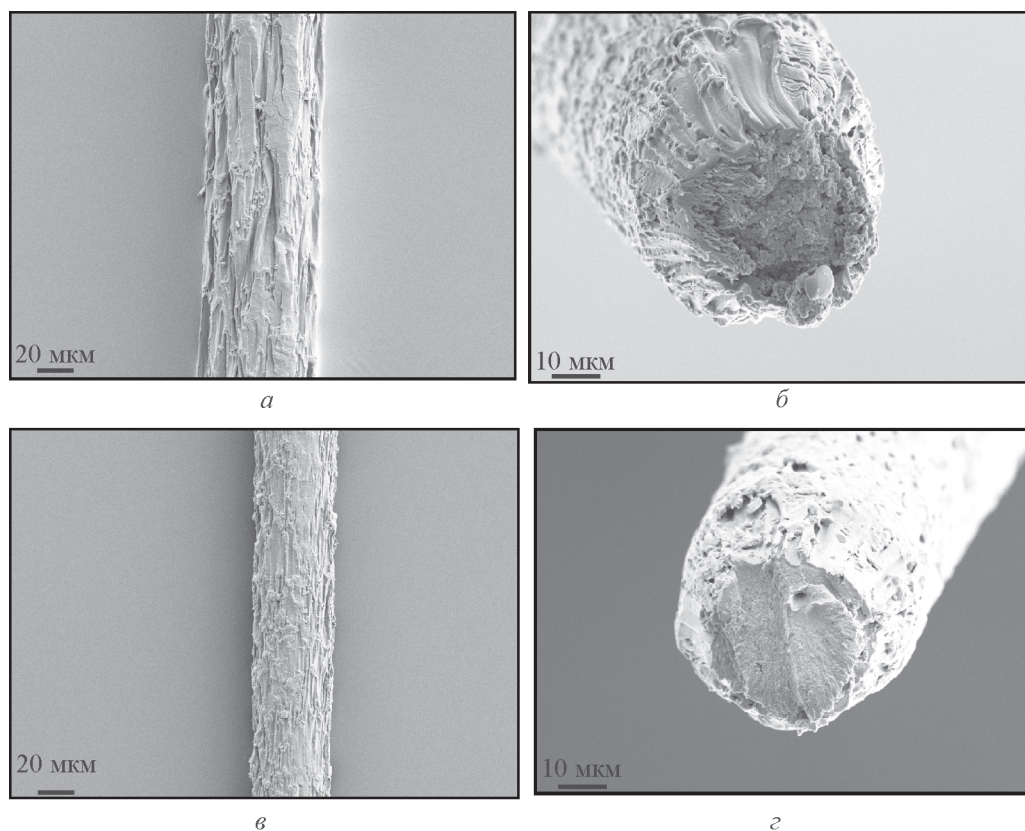


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии полиимидных волокон, полученных из полиамидокислоты в метилпирролидоне. Поверхность и скол полиимидного волокна при фильерной вытяжке λ : а, б — 1; в, з — 2.

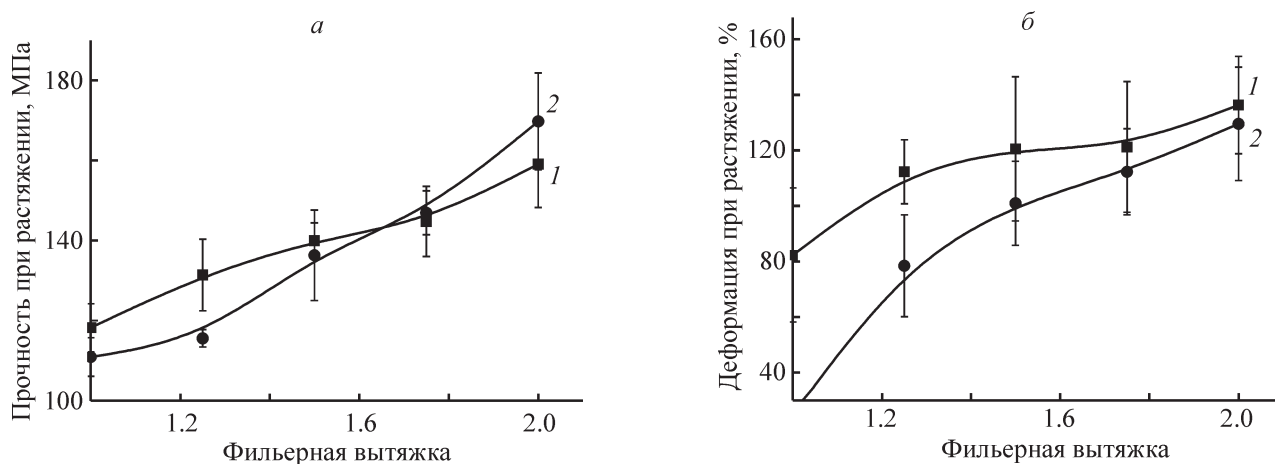


Рис. 4. Зависимость прочности (а) и деформации (б) при растяжении полиимидных волокон от степени фильерной вытяжки, сформованных из 18%-ного раствора полиамидокислоты в метилпирролидоне (1), 20%-ного раствора полиамидокислоты в диметилформамиде (2).

ную ванну и, следовательно, формированию более плотного волокна. В случае полиимидного волокна, сформованного из полиамидокислоты в метилпирролидоне, также происходит возрастание деформации до разрыва при повышении фильерной вытяжки. Однако данное повышение не так значительно (от 82 до 120%) по сравнению с полиимидным волокном, сформированным из полиамидокислоты, синтезированной в диметилформамиде. Модуль упругости практически не изменяется в зависимости от степени фильерной вытяжки и применяемого растворителя для синтеза полиамидокислоты (табл. 1).

При нарушении стехиометрического соотношения исходных мономеров Р-ОДФО от 1:1 до 0.97:1 в ходе синтеза полимера происходит снижение молекулярной массы полиамидокислоты и как результат изме-

нение механических характеристик волокна (табл. 1). Полиимидные волокна, сформованные из полиамидокислоты Р-ОДФО при соотношении диангирида и диамина 0.97:1, получают хрупкими с достаточно низкими прочностными характеристиками (прочность при растяжении составляет 78 МПа) по сравнению с волокнами, полученными при эквимольном (1:1) соотношении реагентов (табл. 1).

Кривые ДСК полиимидных волокон, сформованных из полиамидокислот в диметилформамиде и метилпирролидоне при разной степени фильерной вытяжки, приведены на рис. 5. Для полиимидных волокон характерны эндотермические пики плавления в интервале температур 306–317°C, что свидетельствует о наличии кристаллической фазы в исследуемых полиимидных волокнах. С повышением кратности

Таблица 1

Механические свойства полиимидных волокон Р-ОДФО

Образец	Соотношение диангидрид:диамин	Диаметр волокон, мкм	Степень фильерной вытяжки	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Деформация при растяжении, %
Полиимид из ПАК в МП	1:1	65	1.0	118.2 ± 6.0	3116 ± 110	82.35 ± 14.17
Полиимид из ПАК в МП	1:1	46	2.0	159.1 ± 10.9	3164 ± 353	120.58 ± 23.55
Полиимид из ПАК в ДМФА	1:1	80	1.0	110.9 ± 4.8	3237 ± 84	24.18 ± 8.95
Полиимид из ПАК в ДМФА	1:1	43	2.0	169.8 ± 12.1	3222 ± 168	129.57 ± 20.46
Полиимид из ПАК в МП	0.97:1	82	1.0	78.2 ± 5.9	2948 ± 155	4.10 ± 0.19

Таблица 2
Термические характеристики полиимидных волокон Р–ОДФО

Образец	Соотношение диангидрид:диамин	Степень фильерной вытяжки	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Степень кристалличности, %	Температура деструкции, °С
Полиимид из ПАК в МП	1:1	1.0	212	309	28.4	489
Полиимид из ПАК в МП	1:1	2.0	208	312	27.2	491
Полиимид из ПАК в ДМФА	1:1	1.0	208	306	36.1	495
Полиимид из ПАК в ДМФА	1:1	2.0	210	317	35.6	487
Полиимид из ПАК в МП	0.97:1	1.0	206	307	41.8	487

вытяжки при формовании волокна с $\lambda = 1$ до $\lambda = 2$ наблюдается незначительное повышение температуры плавления (рис. 5, табл. 2), по всей видимости, за счет предполагаемого увеличения продольного размера кристаллитов, причем данное явление в большей степени характерно для полиимидного волокна, сформированного из полиамидокислоты в диметилформамиде. Для расчета степени кристалличности полиимидных волокон использовали энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$, определенную ранее [10] для Р–ОДФО со степенью кристалличности 100%, которая составляла $90 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Это позволяет предположить, что степень кристалличности полиимидных волокон, полученных из полиамидокислоты в метилпирролидоне, составляет $\sim 28\%$, а из полиамидокислоты в диметилформамиде — $\sim 36\%$ (табл. 2). Степень фильерной вытяжки практически не оказывает влияния на данный показатель. Образец полиимидного волокна, полученного из полиамидной кислоты с соотношением диангидрида и диамина 0.97:1, закономерно показывает самую высокую степень кристалличности среди исследуемых полиимидных волокон, которая составляет 42%, поскольку более короткие макромолекулы могут легче упаковаться с образованием кристаллической фазы в волокне. Температуры стеклования волокон были определены лишь при их повторном нагреве (2-й скан ДСК). При повторном сканировании волокон на кривых ДСК уже отсутствуют эндотермические пики плавления (рис. 5), так как образцы полиимидных волокон не успевают закристаллизоваться в процессе охлаждения и повторного нагрева образца полиимида Р–ОДФО со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и остаются аморфными. Известно, что для кристаллизации полиимида Р–ОДФО необходима его дополнительная

термообработка при температуре 280°C в течение 1 ч [19]. Температура стеклования практически не зависит от степени вытяжки волокна и применяемого растворителя при синтезе полиамидокислоты и изменяется в интервале $208\text{--}212^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Выводы

С использованием двустадийного коагуляционного метода получены частично кристаллические полиимидные волокна на основе Р–ОДФО. Проведенные исследования морфологии полученных полиимидных волокон позволяют сделать заключение о возможности регулировать пористость волокна в зависимости от используемого при синтезе полиамидокислоты Р–ОДФО растворителя и степени фильерной вытяжки волокон. Повышение фильерной вытяжки полиамидокислотных волокон способствует росту их прочности на 50% и деформации до разрушения волокна в 5 раз.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-17040 мк.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0210-7456>

Диденко Андрей Леонидович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>

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

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

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

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

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

Список литературы

- [1] Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 301–304.
- [2] Liaw D. J., Wang K. L., Huang Y. C., Lee K. R., Lai J. Y., Ha C. S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // *Progress Polym. Sci.* 2012. V. 37. N 6. P. 907–974. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>
- [3] Zhang Q.-H., Dong J., Wu D.-Z. n. Advanced polyimide fibers // *Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization and Applications.* 2018. V. 2. P. 67–92. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812640-0.00002-0>
- [4] Li Y., Cao B., Li P. Fabrication of PMDA–ODA hollow fibers with regular cross-section morphologies and study on the formation mechanism // *J. Membrane Sci.* 2017. V. 544. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.070>
- [5] Dong J., Yin C., Luo W., Zhang Q. Synthesis of organosoluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 7594–7602. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7576-2>
- [6] Dong J., Xu Y., Xia Q., Yin C., Zhang Q. Investigation on cyclization process of co-polyimides containing 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole units // *High Performance Polym.* 2014. V. 26. P. 517–525. <https://doi.org/10.1177/0954008314520790>
- [7] Niu H., Qi S., Han E., Tian G., Wang X., Wu D. Fabrication of high-performance copolyimide fibers from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, p-phenylenediamine and 2-(4-aminophenyl)-6-amino-4(3H)-quinazolinone // *Mater. Lett.* 2012. V. 89. P. 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.088>
- [8] Peng N., Widjojo N., Sukitpaneemit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T.-S., Lai J.-Yi. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future // *Progress Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 1401–1424. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001>
- [9] Yudin V. E., Svetlichnyi V. M., Gubanova G. N., Didenko A. L., Suchanova T. E., Kudryavtsev V. V. Semicrystalline polyimide matrices for composites: crystallization and properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. N 13. P. 2873–2882. <https://doi.org/10.1002/app.10277>
- [10] Yudin V. E., Svetlichnyi V. M., Gubanova G. N., Didenko A. L., Popova E. N., Suchanova T. E., Grigoriev A. I., Kostereva T. A., Arbel I., Maron G. Influence of crystallinity of R-BAPB-type polyimide matrix on thermal and mechanical properties of carbon-fiber-reinforced composites // *Polyimides and other high temperature polymers: Synthesis, Characterization and Applications.* 2005. V. 3. P. 299–316. <https://doi.org/10.1201/b12194-19>
- [11] Smirnova V., Gofman I. V., Yudin V. E., Dobrovolskaya I. P., Shumakov A. N., Didenko A. L., Svetlichnyi V. M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G. Orientated crystallization in drawn thermoplastic polyimide modified by carbon nanofibers // *Polym. Eng. and Sci.* 2009. V. 49. N 2. P. 217–222. <https://doi.org/10.1002/pen.21241>
- [12] Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Михайлов Г. М., Боброва Н. В., Бронников С. В., Панов Ю. Н., Калинина И. В., Сидорович А. В., Кудашева О. В., Юдин В. Е. Структура и свойства плавких полиэфиримидов в ориентированном состоянии // *Высокомолекуляр. соединения.* 1995. Т. 37А. № 6. С. 984–989.
- [13] Нестеров В. В., Кудрявцев В. В., Светличный В. М., Газдина Н. В., Бельникевич Н. Г., Куренбин О. И., Жуков Т. И. Исследование с помощью эксклюзивной жидкостной хроматографии некоторых растворимых полиамидоксилот и полиэфиримидов // *Высокомолекуляр. соединения.* 1997. Т. 39А. № 8. С. 1387–1391 [Nesterov V. V., Kudryavtsev V. V., Svetlichnyi V. M., Gazdina N. V., Belnikovich N. G., Kurenbin O. I., Zhukova T. I. Study of soluble poly(amic acid)s and poly(ester imide)s by methods of exclusion liquid chromatography // *Polym. Sci. Ser. A.* 1997. V. 39. P. 953–956].
- [14] Окатова О. В., Диденко А. Л., Светличный В. М., Павлов Г. М. Гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики молекул поли-[4,4'-бис-(4"-п-феноксидифенилсульфон)-имида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола в растворах // *Высокомолекуляр. соединения.* 2016. Т. 58А. № 1. С. 15–20. <https://doi.org/10.7868/S2308112016010089> [Okatova O. V., Didenko A. L., Svetlichnyi V. M., Pavlov G. M. Hydrodynamic, molecular, and conformational characteristics of poly[1,3-bis(3',4'-dicarboxyphenoxy)benzene 4,4'-bis(4"-N-phenoxy)-diphenylsulfone]imide in solutions // *Polym. Sci. Ser. A.* 2016. V. 58. P. 12–18.

- <https://doi.org/10.1002/pen.21241> 10.1134/S0965545X16010089].
- [15] *Силинская И. Г., Светличный В. М., Калинина Н. А., Диденко А. Л., Филиппов А. Л., Кудрявцев В. В.* Влияние условий синтеза на молекулярные характеристики и свойства растворов форполимеров некоторых полиимидов // *Высокомолекуляр. соединения.* 2006. Т. 48А. № 8. С. 1383–1390 [*Silinskaya I. G., Svetlichnyi V. M., Kalinina N. A., Didenko A. L., Filippov A. P., Kudryavtsev V. V.* Molecular characteristics and solution behavior of prepolymers of several polyimides: Effect of synthesis conditions // *Polym. Sci. Ser. A.* 2006. V. 48. N 8. P. 787–792. <https://doi.org/10.1134/s0965545x06080037>].
- [16] *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Науч. мир, 2007. С. 317–352.
- [17] *Шиповская А. Б.* Реологические свойства растворов и расплавов волокнообразующих полимеров. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2015. С. 3–4.
- [18] *Магарик С. Я.* Структура макромолекул полиамидокислот и полиимидов // *Высокомолекуляр. соединения.* 1998. Т. 40Б. № 4. С. 685–703 [*Magarik S. Ya.* Macromolecular structure of poly(amic acid)s and polyimides // *Polym. Sci. Ser. B.* 1998. V. 40. N 3–4. P. 134–151].
- [19] *Юдин В. Е., Светличный В. М.* Углеродные пластики на основе термопластичных полиимидных связей, модифицированных наночастицами // *Высокомолекуляр. соединения.* 2016. Т. 58С. № 1. С. 19–28. <https://doi.org/10.7868/S230811471601012X> [*Yudin V. E., Svetlichnyi V. M.* Carbon plastics based on thermoplastic polyimide binders modified with nanoparticles // *Polym. Sci. Ser. C.* 2016. V. 58. N 1. P. 16–25. <https://doi.org/10.1134/s1811238216010124>].
-