

ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СОПОЛИИМИДОВ

А.Н. Иванкин✉, А.Н. Зарубина, А.С. Кулезнев

ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

aivankin@inbox.ru

Описана методология получения термостойких органорастворимых и термоплавких сополиимидов для последующего использования в качестве укрепляющих связующих компонентов в технологии получения композиционных материалов на основе целлюлозосодержащих компонентов древесного происхождения. Показано, что в качестве сырья для получения сополиимидов в составе композиционных материалов возможно использование 3,6-диаминоакридина; 9,9-бис-(*п*-аминофенил)флуорена, диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида. Представлена оптимальная методика синтеза сополиимидов различного состава с молекулярной массой 20...180 кДа. Показано, что для получения древесно-полимерных композитов с удовлетворительными свойствами в матрицу полученных сополиимидов целесообразно вносить древесную пыль с частицами средним диаметром 0,5...1,1 мм с последующим получением целевого продукта в виде пленок, которые можно формировать методом полива из раствора. Определена растворимость полученных полимерных материалов в тетрагидрофуране, циклогексаноне, хлороформе, дихлорэтано, тетрагидроэтано, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, толуоле, нитрометане и ацетонитриле. Физико-механические испытания показали, что величина разрушающего напряжения при растяжении полученных пленок находилась в пределах от 140 МПа для пленки толщиной 0,2 мм до 210 МПа для пленки толщиной 0,5 мм, а относительное удлинение при разрыве составляло 5...36 %. Термомеханические испытания показали достаточно высокую термостойкость полученных сополиимидов и композитов на их основе. Установлено, что рабочий температурный интервал полученных продуктов без нарушений формы и внутренней структуры материала сохранялся до температуры 300...320 °С. Синтезированные сополимеры и композиты на их основе могут быть использованы в качестве термо-теплостойких материалов.

Ключевые слова: сополиимиды, термостойкие полимеры, композиционные материалы

Ссылка для цитирования: Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Кулезнев А.С. Древесно-полимерные композиты на основе поликонденсационных сополиимидов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2025. Т. 29. № 4. С. 104–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2025-4-104-113

Древесно-полимерные композиты в настоящее время являются одним из наиболее перспективных классов современных материалов, отличающихся экономичностью производства, технологичностью переработки, а также высокими эксплуатационными характеристиками с широким диапазоном применения [1].

Распространение технологий получения древесно-полимерных композитов связано в первую очередь с перспективами деревянного домостроения, для которого необходимы экологичные материалы, не требующие дополнительной обработки и имеющие более длительный срок службы, чем древесина. При использовании таких материалов решается задача сохранения леса от вырубки за счет более

эффективного использования древесных отходов и получения продукта, который минимизирует вред окружающей среде [2].

Современные технологии получения древесно-полимерных композитов постепенно вытесняют деловую древесину даже в уличном строительстве, а относительная дешевизна таких материалов позволяет, например, изготавливать из них сваи и опоры для причалов и пирсов, находящихся в агрессивной морской воде. Распространение технологий получения древесно-полимерных композитов в значительной степени связано с развитием экструзионных и экстрактивных технологий переработки синтетических полимеров, позволяющих формировать продукт с равномерно диспергированным наполнителем в связующей полимерной матрице [3, 4].

Фактически древесно-полимерные композиты представляют собой материал, в котором

измельченные компоненты древесины диспергированы в полимерном связующем. Свойства такого материала во многом зависят от полимерной матрицы. Относительно дешевые первоначально используемые полимеры типа фенол- или мочевиноформальдегидные смолы по многим характеристикам не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым в частности к экологичности материалов. В настоящее время успехи химии высокомолекулярных соединений дают возможность получать новые полимеры, которые можно использовать в качестве связующих древесных отходов. В качестве таких перспективных материалов можно рассматривать растворимые и термопластичные сополиимиды [5–7].

Термопласты — важный класс полимеров, используемых для создания композитных материалов, поскольку технологии переработки экструзией или литьем под давлением позволяют создавать детали сложной формы из рецептур с диспергированным наполнителем в условиях минимальной обработки при реализации конструктивных задач [8, 9].

Полиимиды как гетероциклические термопластичные высокомолекулярные соединения, относятся к сверхтермостойким полимерам, поэтому их применение в составе древесно-полимерных композитов может существенно расширить температурный интервал эксплуатации целлюлозосодержащих компонентов. Благодаря своим эксплуатационным характеристикам, термопластичные полиимиды являются наиболее перспективными термопластами для различного рода композитов. В сравнении с уже имеющимися крупнотоннажными промышленными полимерами типа полистирола они обладают повышенными показателями термостойкости, улучшенными механическими свойствами, сохраняющимися даже при высоких температурах, а также высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред, в том числе кислот, щелочей, а также воздействию излучений [10–12].

Полиимиды можно рассматривать как достаточно термостойкие полимеры, которые имеют термореактивную полимерную матрицу с очень низкой ползучестью и высокой прочностью на растяжение, причем эти базовые свойства сохраняются при длительном использовании при температурах до 230...250 °C, а при кратковременных температурных воздействиях могут сохраняться даже при 500...700 °C. Такие температуры не достижимы при использовании обычных древесных материалов.

К полиимидам относятся полимерные соединения, имеющие имидные циклы. Моле-

кулярные цепи полиимидов кроме имидных звеньев содержат также ароматические ядра, связанные гетероатомом или атомом углерода, что в ряде случаев придает уникальность их физико-химическим свойствам. Синтез и исследование новых полиимидов представляют повышенный интерес, в частности, особое внимание привлекает синтез сополиимидов, поскольку нерегулярность строения полимерной цепи, придающая полимеру аморфное строение, присутствие полярных ответвлений и наличие подвижных шарнирных групп в строении мономеров, например простой эфирной связи или кето-группы, повышают растворимость полиимидов, а также снижают рабочие температуры переработки, что по сравнению с жесткоцепными полиимидами может существенно уменьшить затраты на получение материалов на основе таких сополимеров. Это становится существенным преимуществом при их производстве в промышленном масштабе [13–15].

Важной проблемой использования полиимидов для получения высокодисперсных композиционных материалов является их перерабатываемость в изделия из раствора или расплава, так как рассматриваемые соединения относятся к полимерам с высокой жесткостью цепи и сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных групп [16–19].

Известно, что для осуществления эффективной переработки полимерных систем молекулярная масса составляющего полимера не может быть слишком высокой, а для сохранения базовых свойств полимера не должно происходить серьезного снижения молекулярной массы при переработке. В связи с этим актуальной задачей в области получения современных композитов является создание легкоперерабатываемых полиимидов. Такие полиимиды должны обладать хорошей растворимостью в органических растворителях, относительно небольшой температурой плавления, а также термической устойчивостью при длительном нагревании [20, 21].

В настоящее время известно несколько торговых марок промышленных полиимидов, в частности, Ultem, Kapton, P84 и некоторые другие. Из этих промышленных полиимидов изготавливают высокопрочные и термостойкие пленки, волокна, электроизоляцию, конструкционные детали и фильтрационные мембраны [22–26].

Свойств выпускаемых промышленных полиимидов недостаточно для получения специальных полимерных материалов. Поэтому повышенный интерес вызывают сополиимиды с нерегулярным статистическим распределением звеньев различной химической природы,

поскольку нерегулярность строения полимерной цепи придает сополимеру аморфное строение, а присутствие полярных ответвлений и наличие подвижных шарнирных групп в строении исходных мономеров, например простой эфирной связи или кетонных групп, повышают растворимость полимерного продукта, а также снижают рабочие значения температуры переработки, что по сравнению с классическими жесткоцепными полиимидами может существенно уменьшить затраты на получение материалов на основе полиимидов с улучшенными свойствами [27, 28].

Отметим, что наличие молекулярных, так называемых «шарнирных» групп, только в диангидридном фрагменте в структуре сополиимида может лишь несколько повысить эластичность полимера, слабо влияя на жесткость и хрупкость, а введение «молекулярных шарниров» только в диаминные фрагменты позволяет получать прочные и эластичные пленки, у которых отсутствует определенный интервал температуры размягчения. В связи с этим для получения легкоперерабатываемых полиимидов целесообразно применять различные мономеры, содержащие в себе «шарнирные» группы и в диангидриде, и в диамине, что может существенно увеличить гибкость молекулярной цепи, которая оказывает влияние на растворимость и прочность полимера. Используя различные диангидриды и диамины и получая таким образом сополиимиды, можно в большей степени влиять на показатели растворимости, прочности и другие физико-химические свойства полиимидов, а также получать материалы с более низкой плотностью.

Последние исследования показывают, что перспективными являются сополиимиды, имеющие в своем строении большое количество шарнирных групп или имеющие «подвески» на ароматических ядрах, которые при наличии реакционноспособных групп могут подвергаться модификации для повышения растворимости и последующего использования при упрочнении каркасных композитов. Синтез таких полиимидов представляет определенный интерес [29].

Цель работы

Цель работы — разработка методологии получения термостойких органорастворимых и термопластичных сополиимидов для последующего использования в качестве укрепляющих связующих компонентов в технологии получения композиционных материалов на основе целлюлозосодержащих компонентов древесного происхождения.

Материалы и методы

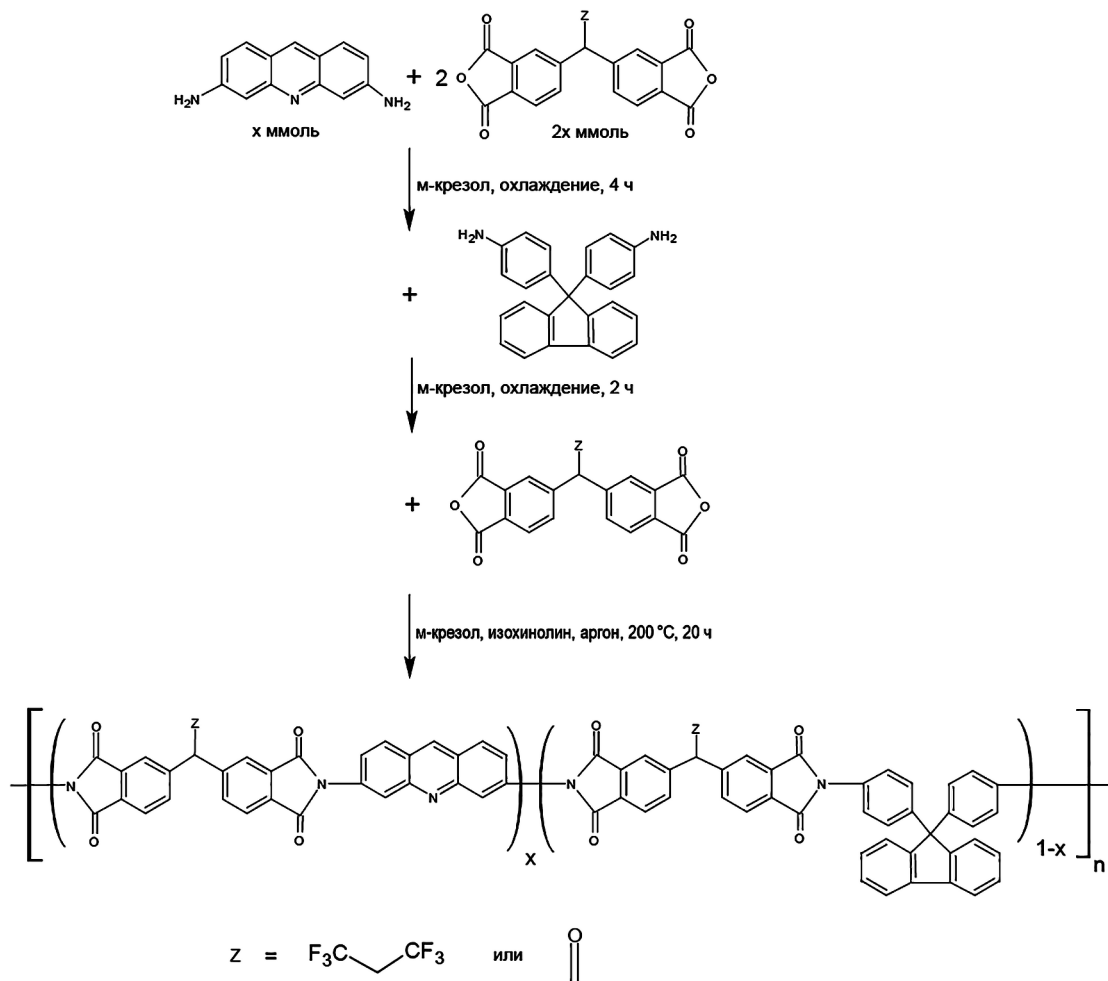
В качестве реактивов использовали следующие соединения: 3,6-диаминоакридин (акридин); 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорен (FDPA); диангидрид 2,2-бис-(3,4-дикарбокси-фенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (6FDA); диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (BTDA) м-крезол; изохинолин; N-метил-2-пирролидон; N,N-диметилформамид; N,N-диметилацетамид; диметилсульфоксид; хлороформ; циклогексанон; тетрагидрофуран; дихлорэтан; 1,1,2,2-тетрахлорэтан; толуол; нитрометан; ацетонитрил квалификации ч.д.а. производства компаний Merck и Serva (Germany).

Синтез полиамидокислот проводили в инертной атмосфере при пониженной температуре в различных органических растворителях, поскольку при нормальной и более высокой температуре полиамидокислоты нестабильны, а процесс дальнейшей циклизации проводили при повышенной температуре в течение нескольких часов.

Сополиимиды в виде сополимеров (СПЛ) были синтезированы поликонденсацией двух диаминов: акридина и FDPA с диангидридом 6FDA или BTDA (рисунок).

Молярное количество диангидрида 6FDA (или BTDA) поддерживали постоянным, а количества двух диаминов акридина и FDPA варьировали, сохраняя при этом общее молярное число двух диаминов равным количеству диангидрида. Сополиимиды, полученные из различных сомономеров, были названы как AFF_x (сополиимиды акридин-FDPA-6FDA) и AFB_x (сополиимиды акридин-FBPA-BTDA), где *x* (*x* = 0; 1; 3; 5; 10; 15 и 20) — молярный процент содержания акридина от суммы количества двух диаминов.

Например, сополимер СПИ-5 марки AFF5 синтезировали в трехгорлой колбе вместимостью 50 мл, оснащенной магнитной мешалкой, термометром и трубкой для подачи аргона. Вводили акридин в количестве 10,5 мг (0,05 ммоль) и 2 мл м-крезола. После полного растворения диаминов добавляли 44,4 мг (0,10 ммоль) 6FDA. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 330,8 мг (0,95 ммоль) FDPA и реакционную смесь перемешивали еще 2 ч. Наконец, загружали 6FDA в количестве 399,8 мг (0,90 ммоль), добавляли 4 мл м-крезола и 0,2 мл изохинолина. Реакционную смесь перемешивали, нагревали до 200 °С и продували слабым током аргона в течение примерно 20 ч, затем постепенно (в течение 1 ч) охлаждали до ком-



Общая схема процесса получения сополиимида
General process scheme for obtaining copolyimide

натной температуры. Во время охлаждения смесь разбавляли м-крезолом для сохранения реакционной смеси в приемлемом текучем состоянии. Полимерный продукт выделяли путем осаждения, добавляя 300 мл метанола. Осадок отфильтровывали и подвергали экстрагированию метанолом в экстракционном аппарате Сокслета в течение 24 ч. После сушки в вакууме при температуре 80 °C в течение 4 ч и при температуре 260 °C в течение 6 ч, сополиимид СПИ-5 был получен в виде серого порошка с выходом 93,5 %.

Другие сополиимиды AFFx и AFBx с индексами $x = 0; 1; 3; 5; 10; 15$ и 20 (табл. 1) были получены по методике, описанной для получения сополиимида СПИ-5, путем изменения молярных соотношений акридина с FDPA от 1:99 до 20:80. Выход продукта по реакции поликонденсации составлял 90...95 %. С увеличением содержания акридина в полиимидах цвет продуктов изменялся от бело-серого до коричневого.

Растворимость полученных сополиимидов изучали в среде N-метил-2-пирролидона, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида, диметилсульфоксида, хлороформа, циклогексанона, тетрагидрофурана, дихлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, толуола, нитрометана и ацетонитрила.

Пленки из сополиимидов получали поливом из растворов с последующей сушкой до постоянной массы, с толщиной после высушивания до 0,5 мм.

Древесно-полимерные композиты получали путем смешения 10...50 % по отношению к массе СПЛ древесной пыли с частицами измельченной древесины средним диаметром 0,5...1,1 мм с последующим формованием пленок различной толщины поливом из суспензионного раствора.

Прочностные характеристики полученных образцов пленок размером 15×250 мм и средней толщиной 0,2 мм изучали с использованием разрывной машины Instron 3369 (USA) по стандартной методике [27].

Т а б л и ц а 1

Растворимость сополиимидов, полученных на основе диангидридов карбоновых кислот в органических растворителях

Solubility of copolyimides based on dianhydrides of carboxylic acids in organic solvents

Растворитель	Растворимость									
	FF0	AFF1	AFF5	AFF10	AFF20	AFB0	AFB1	AFB5	AFB10	AFB20
Тетрагидрофуран	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±
Циклогексанон	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±
Хлороформ	+	+	+	+	+	+	+	±	±	±
Дихлорэтан	+	+	+	+	+	+	+	+	±	±
Тетрахлорэтан	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Диметилформамид	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Диметилацетамид	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Диметилсульфоксид	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Толуол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нитрометан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ацетонитрил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. + растворяется; — не растворяется; ± растворяется частично.

Молекулярную массу СПЛ оценивали вискозиметрически из 1 % раствора в диметилформамиде по уравнению Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$ [30].

Термические свойства сополиимидов определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термическую стабильность сополиимидов оценивали с помощью измерений ТГА кривых в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °С/мин.

Результаты и обсуждение

На схеме (см. рисунок) представлен общий алгоритм синтеза полимерных продуктов. Как видно из схемы, акридин взаимодействует с диангидридом BTDA, затем в среде м-крезола протекает поликонденсация с FDPA. В результате сложного механизма сополиконденсации образуется продукт — сополиимид, представляющий собой СПЛ с большим содержанием ароматических звеньев. Для синтеза целевых продуктов, содержащих смесь диангидридов тетракарбоновых кислот, была использована методика получения продукта с применением одного из двух диангидридов, однако с поправками на количественный состав смеси диангидридов, взятых в различных соотношениях, описанные в литературе [31–35].

Результаты вискозиметрических испытаний для оценки величины молекулярной массы полученных полимеров показали, что синтезированные полимерные продукты имели молекулярную массу в интервале от 20 до 180 кДа в зависимости от времени выдержки реакционной смеси при температуре 200 °С

в токе инертного газа. Минимальное значение указанной молекулярной массы было характерно для соответствующей выдержки в течение менее 2...4 ч, в то время как прогрев реакционной смеси и ведение процесса сополиконденсации в течение 20 ч позволяло получать продукты с максимальным значением молекулярной массы сополиимидов.

Благодаря наличию полярных фторированных группировок (см. табл. 1), полученный продукт стал полностью растворяться в тех растворителях, в которых ранее проявлялась только частичная растворимость, независимо от соотношения диаминных фрагментов. Из-за такого эффекта появляется возможность формования и исследования пленок полученных сополиимидов.

Процесс получения пленок из суспензии СПЛ с древесным наполнителем путем высушивания имеет свои особенности. Свойства получаемой пленки после испарения растворителя можно варьировать за счет изменения концентрации компонентов, типа растворителя и температуры сушки. При этом появляется возможность регулирования физико-механических и электрохимических свойств продукта.

Полиимиды, так же, как и сополиимиды, относятся к классу термостойких СПЛ. По устойчивости к воздействию высоких температур они превосходят многие синтетические полимеры (табл. 2).

Полиимиды позиционируются среди известных полимерных материалов как достаточно термостойкие соединения, значительно превосходящие природные биополимеры. Термогравиметрические испытания показали, что для полученных сополиимидов можно заключить, что рабочий температурный интервал без нару-

Т а б л и ц а 2

**Температуры плавления и воспламенения
основных природных и синтетических
полимеров**

**Melting and ignition temperatures of the main natural
and synthetic polymers**

Полимерный материал	Температура плавления, °С	Температура воспламенения, °С
ABS-пластик	88...125	416
Акрилат	91...125	560
Целлюлоза	49...121	475...540
Нейлон	160...275	424...532
Поликарбонат	140...150	580
Полиэфир	220...268	432...488
Полиэтилен низкого давления	107...124	349
Полиэтилен высокого давления	122...137	350
Полипропилен	158...168	570
Полистирол	100...120	488...496
Полиуретан	85...121	416
Политетрафторэтилен (фторопласт F4)	327	530
Полиимид	170... 410	450...560
Поливинилхлорид	75...110	435...557
Шерсть	–	228...230
Хлопок	–	250
Резина	–	260...316

шений формы и внутренней структуры полимеров находится без изменений до температуры 300...320 °С, что может быть использовано при создании соответствующих композитов, работающих в условиях повышенных тепловых нагрузок.

При более высоких значениях температуры у полученных сополиимидов наблюдался эффект размягчающего плавления и перехода в высокоэластическое состояние, что позволяет осуществлять их переработку методом экструзии или вальцевания.

Температурная устойчивость является важной характеристикой СПЛ, которая во многом определяет пути возможного использования полимера. Так, определение разрушающего напряжения при растяжении σ_p пленок полученных полимеров, в зависимости от толщины пленки находилось в пределах от $\sigma_p = 140$ МПа для пленки толщиной 0,2 мм до $\sigma_p = 210$ МПа для пленки толщиной 0,5 мм, а относительное удлинение при разрыве составляло 5...36 %. На величину значений данных физико-механических параметров в значительной степени влияло то, из какого растворителя приготавливали пленки, тем самым потенциально варьируя

микропористость полимерной системы. Наличие частиц древесного наполнителя в составе древесно-полимерного композита приводило к общему упрочнению системы, при этом значение разрушающего напряжения при растяжении σ_p для таких композиционных пленок, в зависимости от состава системы, на 5...58 % превышало значения σ_p , наблюдаемые для аналогов исходных СПЛ без наполнителя.

Содержание наполнителя в количестве до 35 % практически никак не сказывалось на термостойкости композита по сравнению с базовым СПЛ.

Выводы

Полученные древесно-полимерные композиты можно рассматривать как перспективную основу для организации защитных пленочных покрытий, а также их использования в качестве конструкционных материалов для изготовления электронных печатных плат и корпусов, например, электрохимических устройств.

Список литературы

- [1] Глухих В.В., Мухин Н.М., Шкуро А.Е., Бурындин В.Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами. Екатеринбург: Изд-во УГЛТУ, 2014. 85 с.
- [2] Schwarzkopf M.J., Burnard M.D. Wood-plastic composites-performance and environmental impacts // Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts. Book VII, Springer, 2016, pp. 19–43. DOI: 10.1007/978-981-10-0655-5_2
- [3] Abeykoon C. Sensing technologies for process monitoring in polymer extrusion: A comprehensive review on past, present and future aspects // Measurement: Sensors, 2022, v. 22, no. 8, 100381. DOI: doi.org/10.1016/j.measen.2022.100381
- [4] Nguyen B.K., Abeykoon C., McMillan A., Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, v. 147, no. 9, 111219. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2021.111219
- [5] Sasthav J.R., Harris F.W. Internal plasticization of polyimides with alkyl 3,5-diaminobenzoate compounds // Polymer, 2021, v. 36, no. 26, pp. 4911–4917. DOI: doi.org/10.1016/0032-3861(96)81615-6
- [6] Rozhanskii I., Okuyama K., Goto K. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides // Polymer, 2000, v. 41, no. 19, pp. 7057–7065. DOI: doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00068-9
- [7] Lia D.J., Wang K.L., Huang Y.C., Lee K.R., Lai J.Y., Ha C.D. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Progress in Polymer Science, 2012, v. 37, no. 7, pp. 907–974. DOI: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005

- [8] Mustafa C., Emre A. Characterization of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermosetting polyimide matrix composites manufactured by using various synthesized PI precursor resins // *Composites. Part B: Engineering*, 2022, v. 231, no. 12, 109559. DOI: doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109559
- [9] Wenli Y., Wu W., Hu X., Lin G., Guo J., Qu H., Zhao L. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance // *Composites Science and Technology*, 2019, v. 182, no. 9, 107671. DOI: doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.028
- [10] Zuo H., Chen Y., Qian G., Yao F., Li H., Dong J., Zhao X., Zhang Q. Effect of simultaneously introduced bulky pendent group and amide unit on optical transparency and dimensional stability of polyimide film // *European Polymer Journal*, 2022, v. 173, no. 6, 111317. DOI: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111317
- [11] Storozhuk I.P., Pavlyukovich N.G., Kotyukova A.L., Polezhaev A.V. Application of polybutadiene-poly(tetramethyleneoxide) block copolymers to modify adhesive compositions // *Polymer Science D*, 2021, v. 14, no. 4, pp. 504–507.
- [12] Ramgobin A., Fontaine G., Bourbigot S. Investigation of the thermal stability and fire behavior of high performance polymer: A case study of polyimide // *Fire Safety J.*, 2021, v. 120, no. 3, 103060. DOI: doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103060
- [13] Hatami M. Production of polyimide ceria nanocomposites by development of molecular hook technology in nano-sonochemistry // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, v. 44, no. 6, pp. 261–271. DOI: doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.032
- [14] Al Dawhi Z.A., Bin Sharfan I.I., Abdulhamid M.A. Carboxyl-functionalized polyimides for efficient bisphenol A removal: Influence of wettability and porosity on adsorption capacity // *Chemosphere*, 2023, v. 313, no. 2, 137347. DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137347
- [15] Storozhuk I.P., Pavlukovich N.G., Korobkina A.V., Kagramanov G.G. Polyarylate-poly(ethylene oxide) block copolymers for membrane separation of carbon dioxide from gas mixtures // *Membranes and Membrane Technologies*, 2020, v. 2, no. 2, pp. 71–75.
- [16] Рыбин Б.М. Технология и оборудование для защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов. М: МГУЛ, 2003. 568 с.
- [17] Bejan A.C., Constantin C.P., Damaceanu M.D. Evidence of diimide structure variation on overall performance of electro(fluoro)chromic devices integrating versatile triphenylamine-based polyimides // *Materials today: Chemistry*, 2022, v. 26, no. 12, 101100. DOI: doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101100
- [18] Pietsch M., Rodlmeier T., Schliske S., Zimmermann J., Romero-Nieto C., Hernandez-Sosa G. Inkjet-printed polymer-based electrochromic and electrofluorochromic dual-mode displays // *J. of Materials Chemistry*, 2019, v. 7, no. 23, pp. 7121–7127. DOI: doi.org/10.1039/C9TC01344J
- [19] Yen H.J., Liou G.S. Electrofluorochromic devices with the highest contrast ratio based on aggregation-enhanced emission (AEE)-Active cyanotriphenylamine-based polymers // *Chemical Communications*, 2013, v. 49, no. 84, p. 9797. DOI: doi.org/10.1039/c3cc45838e
- [20] Lin D., Jiang M., Qi S., Wu D. Macromolecular structural evolution of polyimide chains during large-ratio uniaxial fiber orientation process revealed by molecular dynamics simulation // *Chemical Physics Letters*, 2020, v. 756, no. 10, 137847. DOI: doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137847
- [21] Ivankin A.N., Zarubina A.N., Kuleznev A.S., Kochetkov V.A., Ustyugov A.V. A polyelectrolyte sealant for fuel cells based on grafted fluorocopolymers // *Polymer Science D*, 2022, v. 15, no. 4, pp. 608–612.
- [22] Liu F., Huang S., Yang B. Direct fabrication of single-phase multiferroic films on polyimide substrates for flexible memory // *Thin Solid Films*, 2022, v. 758, no. 9, 139424. DOI: doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139424
- [23] Lee T.H., Lee B.K., Jun C.Y. Interface engineering in MOF-crosslinked polyimide mixed matrix membranes for enhanced propylene/propane separation performance and plasticization resistance // *J. of Membrane Science*, 2023, v. 667, no. 2, 121182. DOI: doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121182
- [24] Topuz F., Abdulhamid M.A., Szekeley G. Superoleophilic oil-adsorbing membranes based on porous and nonporous fluorinated polyimides for the rapid remediation of oil spills // *Chemical Engineering J.*, 2022, v. 449, no. 12, 137821. DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2022.137821
- [25] Shah S.A., Idrees R., Saeed S. A critical review on polyimide derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes // *J. of Energy Storage*, 2022, v. 55C, no. 11, 105667. DOI: doi.org/10.1016/j.est.2022.105667
- [26] Luo Y., Ni L., Shen L., Sun T., Liang M., Liu P., Zou H., Zhou S. Fabrication of rigid polyimide foams by adopting active crosslinking strategy // *Polymer*, 2022, v. 256(11), 125220. DOI: doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125220
- [27] Gorbacheva G.A., Ivankin A.N., Sanaev V.G., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Badamshina E.R. Surface modification of cellulose-containing materials with solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2017, v. 90, no. 8, pp. 1365–1371. DOI: doi.org/10.1134/S1070427217080286
- [28] Butnaru I., Constantin C.P., Damaceanu M.D. Optimization of triphenylamine-based polyimide structure towards molecular sensors for selective detection of heavy/transition metal ions // *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, v. 435, no. 2, 114271. DOI: doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114271
- [29] Neluyb V.A., Malysheva G.V., Komarov I.A. New technologies for producing multifunctional reinforced carbon plastics // *Materials Science Forum*, 2021, no. 1037, pp. 196–202.
- [30] Korshak V.V., Pavlova S.A., Boiko L.V., Babchinitser T.M., Vinogradova S.V., Vygodskii Y.S., Golubeva N.A. Viscometric and electron-microscope study of the polypyromellitimide of anilinephthalein // *Polymer Science U.S.S.R.*, 1970, v. 12, no. 1, pp. 63–72. DOI: doi.org/10.1016/0032-3950(70)90277-7
- [31] Shahrivari S., Kowsari E., Shockravi A., Ehsani A. Synthesis of different new copolyimides and influence of different molar ratios of diamines and dianhydride on pseudocapacitance performance of p-type conductive polymer // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, v. 837, no. 3, pp. 123–136. DOI: doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.024

- [32] Zhang F., Li N., Zhang S., Li S. Ionomers based on multisulfonated perylene dianhydride: Synthesis and properties of water resistant sulfonated polyimides // *Journal of Power Sources*, 2010, v. 195, no. 8, pp. 2159–2165. DOI: doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.026
- [33] Wu G., Qi S., Tian G., Wu D. Preparation and characterization of low thermoplastic copolyimide resins based on the structural design of block sequence // *European Polymer Journal*. 2023, v. 195, no. 8, 112249. DOI: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112249
- [34] Choi M., Do J.Y. Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition // *Reactive and Functional Polymers*, 2014, v. 84, no. 11, pp. 37–44. DOI: doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.
- [35] Chuchalov A.V., Bayminov B.B., Folomin A.D., Zabegeeva O.N., Godovikov I.A., Kononova E.G., Kosolapov A.F., Semjonov S.L., Vygodskii Y.S., Sapozhnikov D.A. Autocatalytic one-step high-temperature synthesis of carboxylated polyimides for in-situ high performance applications // *Chemical Engineering Journal*, 2023, v. 472, no. 7, 144902. DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2023.144902

Сведения об авторах

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, академик МАН ВШ, профессор, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), aivankin@inbox.ru

Зарубина Анжелла Николаевна — канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой химии и химических технологий лесного комплекса, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), zarubina@bmstu.ru

Кулезнев Алексей Сергеевич — магистрант, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), kuleznev00@bmstu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024.

Одобрено после рецензирования 20.11.2024.

Принята к публикации 25.03.2025.

WOOD-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYCONDENSATION COPOLYIMIDES

A.N. Ivankin[✉], A.N. Zarubina, A.S. Kuleznev

BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

aivankin@inbox.ru

The paper describes a methodology for obtaining heat-resistant organosoluble and hot-melt copolyimides for subsequent use as reinforcing binders in the technology of obtaining composite materials based on cellulose-containing components of wood origin. It is shown that 3,6-diaminoacridine; 9,9-bis-(p-aminophenyl) fluorene, 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane dianhydride and 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyl oxide dianhydride can be used as raw materials for obtaining copolyimides in composite materials. An optimal method for synthesizing copolyimides of various compositions with a molecular weight of 20...180 kDa is presented. It is shown that in order to obtain wood-polymer composites with satisfactory properties, it is advisable to add wood dust with particles of an average diameter of 0,5...1,1 mm to the matrix of the obtained copolyimides, followed by obtaining the target product in the form of films that can be formed by casting from a solution. The solubility of the obtained polymeric materials in tetrahydrofuran, cyclohexanone, chloroform, dichloroethane, tetrachloroethane, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethylsulfoxide, toluene, nitromethane and acetonitrile was determined. Physicomechanical tests showed that the magnitude of the tensile stress at break of the obtained films was in the range from 140 MPa for a film 0,2 mm thick to 210 MPa for a film 0,5 mm thick, and the relative elongation at break was 5...36 %. Thermomechanical tests showed a sufficiently high heat resistance of the obtained copolyimides and composites based on them. It was established that the working temperature range of the obtained products was maintained without any damage to the shape and internal structure of the material up to a temperature of 300...320 °C. The synthesized copolymers and composites based on them can be used as heat-resistant materials.

Keywords: copolyimides, heat-resistant polymers, composite materials

Suggested citation: Ivankin A.N., Zarubina A.N., Kuleznev A.S. *Drevesno-polimernye kompozity na osnove polikondensatsionnykh sopoliimidov* [Wood-polymer composites based on polycondensation copolyimides]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2025, vol. 29, no. 4, pp. 104–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2025-4-104-113

References

- [1] Glukhikh V.V., Mukhin N.M., Shkuro A.E., Buryndin V.G. *Poluchenie i primeneniye izdeliy iz drevsesno-polimernykh kompozitov s termoplastichnymi polimernymi matritsami* [Obtaining and application of products from wood-polymer composites with thermoplastic polymer matrices]. Ekaterinburg: Ural State Forest Engineering University Publ., 2014, 85 p.
- [2] Schwarzkopf M.J., Burnard M.D. Wood-plastic composites-performance and environmental impacts. *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts*. Book VII, Springer, 2016, pp. 19–43. DOI: 10.1007/978-981-10-0655-5_2
- [3] Abeykoon C. Sensing technologies for process monitoring in polymer extrusion: A comprehensive review on past, present and future aspects. *Measurement: Sensors*, 2022, v. 22, no. 8, p. 100381. DOI: doi.org/10.1016/j.measen.2022.100381
- [4] Nguyen B.K., Abeykoon C., McMillan A., Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, v. 147, no. 9, 111219. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2021.111219
- [5] Sasthav J.R., Harris F.W. Internal plasticization of polyimides with alkyl 3,5-diaminobenzoate compounds. *Polymer*, 2021, v. 36, no. 26, pp. 4911–4917. DOI: doi.org/10.1016/0032-3861(96)81615-6
- [6] Rozhanskii I., Okuyama K., Goto K. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides. *Polymer*, 2000, v. 41, no. 19, pp. 7057–7065. DOI: doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00068-9
- [7] Lia D.J., Wang K.L., Huang Y.C., Lee K.R., Lai J.Y., Ha C.D. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 2012, v. 37, no. 7, pp. 907–974. DOI: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005
- [8] Mustafa C., Emre A. Characterization of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermosetting polyimide matrix composites manufactured by using various synthesized PI precursor resins. *Composites. Part B: Engineering*, 2022, v. 231, no. 12, p. 109559. DOI: doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109559
- [9] Wenli Y., Wu W., Hu X., Lin G., Guo J., Qu H., Zhao L. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance. *Composites Science and Technology*, 2019, v. 182, no. 9, p. 107671. DOI: doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.028
- [10] Zuo H., Chen Y., Qian G., Yao F., Li H., Dong J., Zhao X., Zhang Q. Effect of simultaneously introduced bulky pendent group and amide unit on optical transparency and dimensional stability of polyimide film. *European Polymer Journal*, 2022, v. 173, no. 6, 111317. DOI: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111317
- [11] Storozhuk I.P., Pavlyukovich N.G., Kotyukova A.L., Polezhaev A.V. Application of polybutadiene–poly(tetramethyleneoxide) block copolymers to modify adhesive compositions. *Polymer Science D*, 2021, v. 14, no. 4, pp. 504–507.
- [12] Ramgobin A., Fontaine G., Bourbigot S. Investigation of the thermal stability and fire behavior of high performance polymer: A case study of polyimide. *Fire Safety J.*, 2021, v. 120, no. 3, 103060. DOI: doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103060
- [13] Hatami M. Production of polyimide ceria nanocomposites by development of molecular hook technology in nano-sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, v. 44, no. 6, pp. 261–271. DOI: doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.032
- [14] Al Dawhi Z.A., Bin Sharfan I.I., Abdulhamid M.A. Carboxyl-functionalized polyimides for efficient bisphenol A removal: Influence of wettability and porosity on adsorption capacity. *Chemosphere*, 2023, v. 313, no. 2, 137347. DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137347
- [15] Storozhuk I.P., Pavlyukovich N.G., Korobkina A.V., Kagramanov G.G. Polyarylate–poly(ethylene oxide) block copolymers for membrane separation of carbon dioxide from gas mixtures. *Membranes and Membrane Technologies*, 2020, v. 2, no. 2, pp. 71–75.
- [16] Rybin B.M. *Tekhnologiya i oborudovaniye dlya zashchitno-dekorativnykh pokrytiy drevsesiny i drevsesnykh materialov* [Technology and equipment for protective and decorative coatings of wood and wood materials]. Moscow: MSFU, 2003, 568 p.
- [17] Bejan A.C., Constantin C.P., Damaceanu M.D. Evidence of diimide structure variation on overall performance of electro(fluoro)chromic devices integrating versatile triphenylamine-based polyimides. *Materialstoday: Chemistry*, 2022, v. 26, no. 12, 101100. DOI: doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101100
- [18] Pietsch M., Rodlmeier T., Schlisske S., Zimmermann J., Romero-Nieto C., Hernandez-Sosa G. Inkjet-printed polymer-based electrochromic and electrofluoro-chromic dual-mode displays. *J. of Materials Chemistry*, 2019, v. 7, no. 23, pp. 7121–7127. DOI: doi.org/10.1039/C9TC01344J
- [19] Yen H.J., Liou G.S. Electrofluoro-chromic devices with the highest contrast ratio based on aggregation-enhanced emission (AEE)-Active cyanotriphenylamine-based polymers. *Chemical Communications*, 2013, v. 49, no. 84, 9797. DOI: doi.org/10.1039/c3cc45838e
- [20] Lin D., Jiang M., Qi S., Wu D. Macromolecular structural evolution of polyimide chains during large-ratio uniaxial fiber orientation process revealed by molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 2020, v. 756, no. 10, 137847. DOI: doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137847
- [21] Ivankin A.N., Zarubina A.N., Kulezenov A.S., Kochetkov V.A., Ustyugov A.V. A polyelectrolyte sealant for fuel cells based on grafted fluorocopolymers. *Polymer Science D*, 2022, v. 15, no. 4, pp. 608–612.
- [22] Liu F., Huang S., Yang B. Direct fabrication of single-phase multiferroic films on polyimide substrates for flexible memory. *Thin Solid Films*, 2022, v. 758, no. 9, 139424. DOI: doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139424

- [23] Lee T.H., Lee B.K., Jun C.Y. Interface engineering in MOF-crosslinked polyimide mixed matrix membranes for enhanced propylene/propane separation performance and plasticization resistance. *J. of Membrane Science*, 2023, v. 667, no. 2, 121182. DOI: doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121182
- [24] Topuz F., Abdulhamid M.A., Szekely G. Superoleophilic oil-adsorbing membranes based on porous and nonporous fluorinated polyimides for the rapid remediation of oil spills. *Chemical Engineering J.*, 2022, v. 449, no. 12, 137821. DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2022.137821
- [25] Shah S.A., Idrees R., Saeed S. A critical review on polyimide derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes. *J. of Energy Storage*, 2022, v. 55C, no. 11, 105667. DOI: doi.org/10.1016/j.est.2022.105667
- [26] Luo Y., Ni L., Shen L., Sun T., Liang M., Liu P., Zou H., Zhou S. Fabrication of rigid polyimide foams by adopting active crosslinking strategy. *Polymer*, 2022, v. 256(11), 125220. DOI: doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125220
- [27] Gorbacheva G.A., Ivankin A.N., Sanaev V.G., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Badamshina E.R. Surface modification of cellulose-containing materials with solutions of tetrafluoroethylene telomers. *Russian J. of Applied Chemistry*, 2017, v. 90, no. 8, pp. 1365–1371. DOI: doi.org/10.1134/S1070427217080286
- [28] Butnaru I., Constantin C.P., Damaceanu M.D. Optimization of triphenylamine-based polyimide structure towards molecular sensors for selective detection of heavy/transition metal ions. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, v. 435, no. 2, 114271. DOI: doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114271
- [29] Neluyb V.A., Malysheva G.V., Komarov I.A. New technologies for producing multifunctional reinforced carbon plastics. *Materials Science Forum*, 2021, no. 1037, pp. 196–202.
- [30] Korshak V.V., Pavlova S.A., Boiko L.V., Babchinitser T.M., Vinogradova S.V., Vygodskii Y.S., Golubeva N.A. Viscometric and electron-microscope study of the polypyromellitimide of anilinephthalein. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1970, v. 12, no. 1, pp. 63–72. DOI: doi.org/10.1016/0032-3950(70)90277-7
- [31] Shahrivari S., Kowsari E., Shockravi A., Ehsani A. Synthesis of different new copolyimides and influence of different molar ratios of diamines and dianhydride on pseudocapacitance performance of p-type conductive polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, v.837, no. 3, pp. 123–136. DOI: doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.024
- [32] Zhang F., Li N., Zhang S., Li S. Ionomers based on multisulfonated perylene dianhydride: Synthesis and properties of water resistant sulfonated polyimides. *Journal of Power Sources*, 2010, v. 195, no. 8, pp. 2159–2165. DOI: doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.026
- [33] Wu G., Qi S., Tian G., Wu D. Preparation and characterization of low thermoplastic copolyimide resins based on the structural design of block sequence. *European Polymer Journal*. 2023, v. 195, no. 8, 112249. DOI: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112249
- [34] Choi M., Do J.Y. Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, v. 84, no. 11, pp. 37–44. DOI: doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.
- [35] Chuchalov A.V., Bayminov B.B., Folomin A.D., Zabegaeva O.N., Godovikov I.A., Kononova E.G., Kosolapov A.F., Semjonov S.L., Vygodskii Y.S., Sapozhnikov D.A. Autocatalytic one-step high-temperature synthesis of carboxylated polyimides for in-situ high performance applications. *Chemical Engineering Journal*, 2023, v. 472, no. 7, 144902. DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2023.144902

Authors' information

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@inbox.ru

Zarubina Angella Nikolaevna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of the BMSTU (Mytishchi branch), zarubina@bmstu.ru

Kuleznev Aleksey Sergeevich — student of the BMSTU (Mytishchi branch), kuleznev00@bmstu.ru

Received 27.03.2024.

Approved after review 20.11.2024.

Accepted for publication 25.03.2025.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest