

УДК 678.01: 536.495' 539.3 + 678.664'669

ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДЫ) И ПОЛИ(ЭФИР-ИМИДЫ) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ И ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. А. Л. Диденко^{а, *}, А. С. Нестерова^а,

Т. С. Анохина^а, И. Л. Борисов^{а, **}, В. В. Кудрявцев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской Академии Наук, Ленинский пр., д. 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vanilin72@yandex.ru,

**e-mail: boril@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В настоящем обзоре представлены разделительные свойства мембран на основе поли(уретан-имидов) – полимеров, являющихся современными продуктами химической модификации полиимидов и полиуретанов. Обзор мембранных свойств поли(уретан-имидов) основан на принципах их химического дизайна. Рассмотрены мембраны на основе: мультиблочных (сегментных) полимеров, полиимидов, сшитых полиуретанами, гибридных поли(уретан-имидных) материалов, поли(уретан-имидов), подвергнувшихся селективной деструкции уретановых блоков. В рассматриваемых случаях даются представления об основных направлениях синтеза мембранных поли(уретан-имидов), приводятся исходные вещества и условия проведения реакций. Подробно приведены транспортные и разделительные свойства поли(уретан-имидных) мембран в процессах газоразделения, первапорации и ультрафильтрации. Описаны применения, для которых разрабатывались поли(уретан-имидные) мембраны. В целом, дается представление о значимости поли(уретан-имидных) газоразделительных и первапорационных мембран для процессов разделения.

Ключевые слова: поли(уретан-имиды), мембраны, мембранные технологии

DOI: 10.31857/S2218117224010066, **EDN:** OJTLJD

ВВЕДЕНИЕ

Поли(уретан-имиды) представляют собой обширное семейство полимеров, обладающих хорошими пленкообразующими свойствами, высокой механической прочностью, терлостойкостью, устойчивостью к действию органических растворителей и способностью к вариации в широких пределах проницаемости и селективности разделяемых веществ в процессах мембранного разделения как жидкостей, так и газов. Поли(уретан-имидные) блоксополимеры следует относить к сравнительно новому подклассу терлостойких полимеров, являющихся продуктами химической модификации полиимидов с помощью полиуретанов [1–4]. Полиимиды и полиуретаны являются технически значимыми полимерами, производимыми в промышленных масштабах. Разработка

поли(уретан-имидов) обусловлена необходимостью повышения терлостойкости (температуры эксплуатации) и прочностных свойств полиуретанов, с одной стороны, и облегчения условий переработки полиимидов, с другой стороны. По мембранным свойствам полиимидов [5–8] и полиуретанов [9–11] имеется представительная литература, из которой следует в первом приближении, что полиимиды характеризуются высокой селективностью при низкой проницаемости, а полиуретанам, напротив, соответствует высокая проницаемость при пониженной селективности. Поли(уретан-имидные) блоксополимеры интересны для мембранных технологий тем, что благодаря вариациям химического строения имидных и уретановых блоков и относительного содержания этих блоков в объеме полимера можно целенаправленно регулировать показатели селективности и проницаемости

в процессах разделения веществ при сочетании теплостойкости, прочности и биосовместимости полимерного материала, из которого изготовлена мембрана.

Гибкие уретановые и жесткие имидные блоки термодинамически плохо совместимы и в объеме полимера образуют микрофазы. Микрофазовое разделение является характерной особенностью строения поли(уретан-имидов). С этой особенностью физической организации макромолекул поли(уретан-имидов) связано проявление этими полимерами свойств теплостойких высокопрочных эластомеров (температуры стеклования лежат в области отрицательных по шкале Цельсия температур, имеется протяженное в область повышенных температур плато каучукоподобной эластичности, величина деформации при растяжении составляет сотни процентов) и в ряде случаев проявление свойств термоэластопластов (возможна переработка не только из растворов, но и расплавов полимеров на доступном оборудовании) [12]. В процессах мембранного разделения гибкие блоки ответственны преимущественно за транспорт потока разделяемых веществ через мембрану. Жесткие блоки, обеспечивающие образование физических сшивок в полимерной системе, ответственны за сохранение формы мембраны вследствие набухания в наиболее проникающем компоненте (так называемый эффект стенки).

Приготовление поли(уретан-имидов), из которых формируются мембраны того или иного назначения, осуществляется методами поликонденсации по известным в литературе и апробированным многими исследователями методикам, учитывающим закономерности химии полиуретанов и химии полиимидов [13–17]. В процессах поликонденсации при этом используются коммерчески доступные мономеры и растворители, которые применяются при получении соответственно промышленных полиуретанов и полиимидов: алифатические полиэферы или полилактоны, диизоцианаты, ангидриды ароматических тетркарбоновых кислот, ароматические диамины и амидные растворители. По своему химическому составу и строению (архитектуре) поли(уретан-имидные) полимерные системы подразделяют на мультиблочные (сегментные) сополимеры, сшитые полиуретанами полиимиды, статистические сополимеры с имидными и уретан-имидными звеньями и смеси полиимидов с полиуретанами. Разумеется, мембранные свойства указанных систем определяются их структурой. Необходимо отметить, что близкими аналогами поли(уретан-имидов) являются поли(уретан-мочевины), также представляющие интерес как мембранные материалы.

В последние 30–35 лет процессы мембранного разделения активно внедряются в технологическую практику во многих отраслях промышленности.

Технологии, использующие мембранное разделение, вследствие пониженных капитальных затрат и высокой энергоэффективности в сравнении с теми, что используют обычные методы разделения, имеют несомненные преимущества для своего развития. Поли(уретан-имиды) придают мембранам такое сочетание свойств, как высокая производительность, механическая стабильность и высокая энергоэффективность при разделении, возможность использования при наработке поли(уретан-имидов) мономерной базы, созданной для производства полиуретанов и полиимидов соответственно. Относительная простота при формировании поли(уретан-имидов) изделия привлекает внимание как академических исследователей, так и специалистов-технологов. В большинстве случаев мембранное разделение проходит на полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии (т.е. ниже температуры стеклования). Область рабочих температур для поли(уретан-имидных) мембран соответствует высокоэластическому состоянию (выше температуры стеклования уретановых блоков). Это обстоятельство обуславливает дополнительный интерес к исследуемым мембранам. Настоящая обзорная статья имеет своей целью познакомить специалистов с имеющимися в литературе работами, раскрывающими потенциал поли(уретан-имидов) как полимерных материалов для разработки газоразделительных, перерапорационных и фильтрационных мембран.

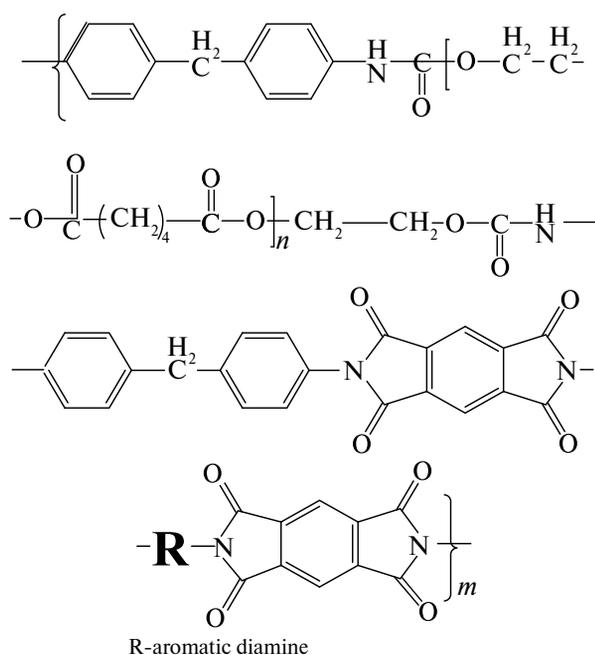
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ (СЕГМЕНТНЫХ) СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ)

По своему строению (архитектуре) мультиблочным (сегментным) сополи(уретан-имидам) соответствует общая формула $[A - (B)_k]_n$. В каждом повторяющемся звене этих сополимеров содержится жесткий блок мономера А (ароматического имида, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок $(B)_k$ алифатического полиэфера, входящего в полиуретан. Как отмечалось, блоки А и $(B)_k$ термодинамически плохо совместимы и образуют в объеме сополимера микрофазы. В общем свойства сополи(уретан-имидов) определяются комбинацией гибкости цепей полиэфирных сегментов, жесткости (уретан-имидных) сегментов, разделением и частичным взаимопроникновением фаз, водородными связями, π-π-взаимодействиями бензольных колец и другими межмолекулярными взаимодействиями. Требуется пояснить, что полиуретаны получают при взаимодействии алифатических полидиолов (т.е. простых или сложных полиэфиров, имеющих концевые гидроксильные группы) с ароматическими диизоцианатами. Детальные прописи синтеза сегментных поли(уретан-имидов) приводятся в работах [18, 19].

Интерес к поли(уретан-имидам) был проявлен в 1990-е годы со стороны нефтехимической промышленности в связи с потребностями в разделении смесей ароматических и насыщенных (алифатических) углеводородов. Использование мембран для этих целей привлекло большое внимание научного и инженерно-технологического сообщества: по сравнению с дистилляцией мембранное разделение обеспечивает значительное снижение энергетических затрат и габаритов оборудования. В патентной литературе отражается интерес к перапорационным мембранам на основе различных представителей класса теплостойких полимеров. Оценка перапорационных возможностей поли(уретан-имидов) и родственных им по структуре полимеров, характеризующихся наивысшими показателями прочности и теплостойкости в ряду исследованных мембран, проведена в патентах и работах, представленных ниже.

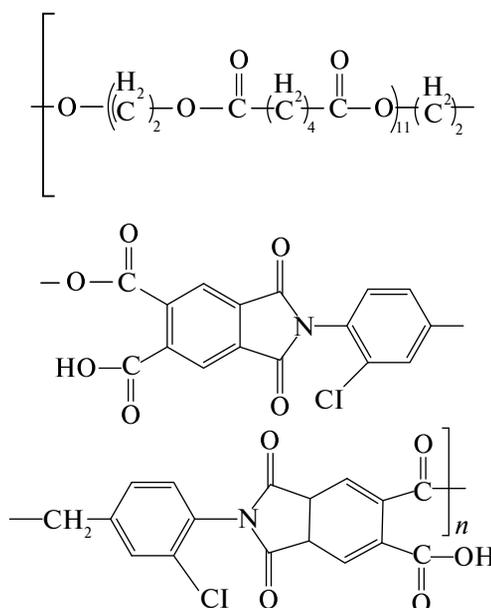
Так, в патенте [20] предлагается использовать поли(уретан-имидную) мембрану для выделения ароматических углеводородов от алифатических в процессах перапорации, перстракции, обратного осмоса или диализа. Пленочную мембрану формируют из раствора поли(уретан-имида) в диметилформамиде, получаемого в результате последовательных операций блокирования концевых гидроксильных групп алифатического полиола ароматическим диизоцианатом и затем роста цепи по реакции с ароматическим ангидридом.

В качестве примера в [20] приводятся свойства перапорационной мембраны, полученной на основе полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$ г/моль), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и пиромеллитового ангидрида. Химической структуре полимера соответствует формула:



В случае перапорации тяжелой каталитической нефти, содержащей 51 об. % ароматических углеводородов, при температуре 140°C в вакууме 10 мбар при потоке 36 кг мкм/(м² сут) достигнута проницаемость (производительность) 2700 кг мкм/(м² сут) при селективности 7.0, причем пермеат содержал 88 об. % ароматических углеводородов. Мембрана стабильна при повышенных (140–160°C) температурах и характеризуется высокой производительностью (выше 2000 кг мкм/(м² · сут)).

Близкими аналогами поли(уретан-имидов) являются поли(эфир-имиды), под которыми следует понимать сегментные сополимеры ароматических полиимидов и алифатических сложных эфиров. В [21] предлагаются мембраны на основе мультиблочного (сегментного) сополи(эфир-имида), в структуру которого в качестве жесткого сегмента входит имид и в качестве гибкого сегмента – алифатический сложный полиэфир (в отсутствие уретановой связи в основной цепи и наличии карбоксильной группы в боковой цепи). Перапорационные свойства приводятся для случаев поли(эфир-имидов), приготовленных с использованием в качестве мономеров полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$, 1000, 500 г/моль) и полиэтиленсукцинатдиола ($M_n = 2000$ г/моль) соответственно, пиромеллитового ангидрида и метилен-ди(орто-хлор)анилина. Химической структуре полимеров на основе полиэтиленадипинатдиола соответствует формула:



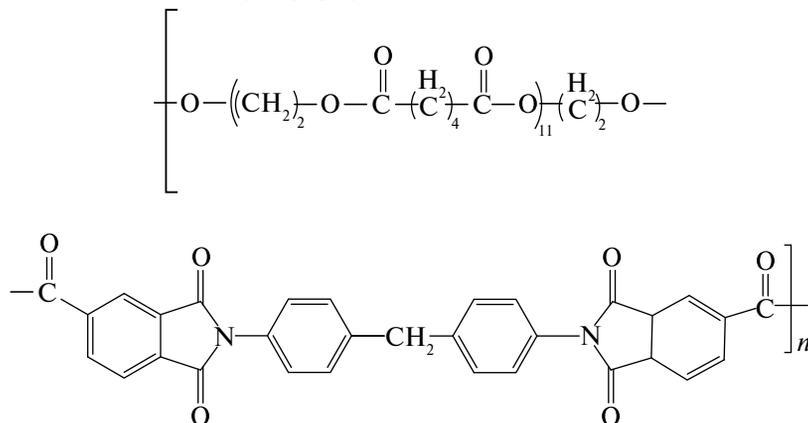
На первой стадии синтеза образцов поли(эфир-имида) осуществляли взаимодействие полиэфирдиола с двукратным молярным избытком пиромеллитового ангидрида, приводящее к образованию преполимера с концевыми ангидридными группами, и на второй стадии синтеза проводили расширение цепи преполимера за счет реакции концевых групп преполимера

с метилен-ди(орто-хлор)анилином с образованием целевого полимера в форме амидокислоты. Синтез проводили в растворе в диметилформамиде. Из реакционного раствора отливали пленки, которые отверждали нагреванием при 260–300°C. В случае мембран на основе полиэтиленадипинатдиола разделяемая смесь содержала по объему 50% толуола и 50% изооктана. В случае мембран на основе полиэтиленсукцинатдиола разделяемая смесь содержала 10% толуола, 40% п-ксилола, 20% изооктана, 30% н-октана. Процесс проводили при температурах 150–200°C.

В ряду исследованных в работе [21] мембран образец на основе полиэтиленсукцинатдиола, приготовленный при мольном соотношении диол/ангидрид/диамин/, составляющем 1/2/1, характеризуется наивысшей величиной селективности, равной 9 при производительности (проницаемости) по нормализованному потоку 600 кг · мкм/(м² · сут). Эта мембрана имеет большую селективность, чем мембрана на основе полиэтиленадипинатдиола (9 против 5), но меньшую проницаемость (600 кг · мкм/(м² · сут) по сравнению с 3000 кг · мкм/(м² · сут)).

В патенте [22] приводятся первапорационные свойства поли(эфир-имидной) мембраны на основе полигексаметиленкарбонатдиола, пиромеллитового ангидрида и метилен-ди(орто-хлор)анилина. Исходная смесь состояла из 50 мас. % толуола и 50 мас. % изооктана. Певапорацию исследовали при 100°C, 120°C, 150°C, 170°C и 190°C. В последовательности указанных температур селективность убывала: 9.1–7.6–7.1–6.3–5.9, но поток пермеата (выраженный в кг·мкм/(м² · сут)) возрастал: 2460–4050–6790–10740–13080.

В патенте [23] предложены первапорационные мембраны на основе поли(эфир-имидов) без боковой карбоксильной группы. Синтез поли(эфир-имид) в этом случае включает стадию терминирования полэфирдиола фтальангидридными группами с помощью двойного молярного избытка хлорангидрида тримеллитовой кислоты и последующую реакцию расширения полимерной цепи с помощью ароматического диамина. Полимеру, приготовленному с использованием в качестве исходных веществ полиэтиленадипинатдиола (M_n = 2000 г/моль), хлорангидрида тримеллитовой кислоты и метилendiанилина, соответствует формула:



Важно отметить, что в цитируемом патенте показано, что первапорационные свойства мембран на основе поли(эфир-имидов) с боковыми карбоксильными группами и аналогами без боковых карбоксильных групп при разделении толуола с н-октаном практически не различаются. В патенте предлагается использовать поли(эфир-имидные) мембраны для разделения смесей ароматических и насыщенных (алифатических) углеводородов в потоках тяжелой каталитической нефти, промежуточной каталитической нефти, потоках легкой ароматики, кипящей в пределах 40–150°C, потоках легких каталитических циклических масел, кипящих в пределах 200–345°C, топлива для реактивных двигателей, кипящего в пределах 140–280°C, дизельного топлива, кипящего в пределах 200–365°C, а также в потоках, содержащих бензол, толуол, ксилены, другие ароматические соединения вместе с насыщенными соединениями в различных комбинациях.

Поли(уретан-имиды) эффективны для дегидратации (осушения) спиртов, как это было показано в недавней работе [24]. Исследовались первапорационные свойства мембраны, приготовленной на основе поликапролактона (M_n = 530 г/моль и 2000 г/моль), 2,4-толуиленизодицианата, пиромеллитового ангидрида и мета-фенилендиамин при разделении смеси изопропиловый спирт/вода при содержании воды 20 мас. %. Как и следовало ожидать, мембраны на основе поли(уретан-имид), содержащего более протяженный поликапролактоновый блок (M_n = 2000 г/моль), характеризуются большей проницаемостью (8.8 кг мкм/(м² сут)) при селективности 179, в то время как аналоги на основе менее протяженного гибкого блока (M_n = 530 г/моль) характеризовались большей селективностью 437 при меньшей проницаемости (5.1 кг · мкм/(м² · сут)).

Соотношение селективность/проницаемость для мембран на основе сегментных поли(уретан-имидов) и поли(эфир-имидов) регулируется их химической структурой и протяженностью гибких и жестких блоков в макромолекулярной цепи. В этой связи представляют интерес эффекты,

проявляющиеся в случае металлополимерных нанокомпозитов, составленных из поли(эфир-имидов) и наночастиц диоксида циркония [25]. В работе [25] на основе пиромеллитового ангидрида, пара-фенилендиамина, а также полибутиленадипатдиола ($M_n = 1000$ г/моль) и полиэтиленадипатдиола ($M_n = 10000$ г/моль), взятых в мольном соотношении 10 : 1, синтезированы исходные образцы мультиблочного поли(эфир-имид) и композиты на основе этого поли(эфир-имид) с наночастицами двух типов: диоксида циркония ZrO_2 , подвергнутого поверхностной обработке γ -аминопропилтриэтоксисиланом, и диоксида циркония, допированного оксидом иттрия ($Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$). Наночастицы вводили в полимерную матрицу на стадии синтеза поли(эфир-имидного) преполимера.

Исследуемый поли(эфир-имид) и нанокомпозиты на его основе были испытаны в качестве непористых пленочных мембран при выделении в условиях первапорации бензола или толуола из их смесей с *n*-октаном или циклогексаном. В случае исходного поли(эфир-имид), при равном содержании ароматического и алифатического углеводорода (50 мас. %) в разделяемых смесях полученный пермеат содержал 92 мас. % толуола и 8 мас. % *n*-октана, 90 мас. % бензола и 10 мас. % циклогексана соответственно. Селективность для смеси толуол/*n*-октан составила 10 при проницаемости 2.3 кг мкм/ч м², а для смеси бензол/циклогексан – 7 при проницаемости 5.2 кг мкм/ч м². При введении наночастиц ($Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$) проницаемость мембраны возросла по бензолу в 2 раза, а по толуолу в 4 раза. Селективность разделения мембраной компонентов смесей при этом закономерно снизилась на фоне общего увеличения производительности мембраны. Селективность при разделении смеси бензола с циклогексаном (50 мас. % бензола и 50 мас. % циклогексана) композиционной пленкой составила 6 при проницаемости 12 кг мкм/ч м². При разделении смеси толуола с *n*-октаном (50 мас. % толуола) селективность была равной 4 при проницаемости 8.3 кг мкм/ч м². При введении в объем полиэфиримид наночастиц ZrO_2 , обработанных γ -аминопропилтриэтоксисиланом, проницаемость мембраны для компонентов разделяемых смесей возрастает в меньшей степени, в ~1.5 раза, селективность практически не изменяется, а производительность мембраны остается высокой, составляя 33 кг/м² ч для смеси толуол/*n*-октан и 60.9 кг/м² ч для смеси бензол/циклогексан.

Таким образом, в работе [25] показано, что основной эффект от введения наночастиц на основе диоксида циркония в объем непористой пленочной мембраны сегментного поли(эфир-имид) состоит в значительном увеличении разделяемого потока при сохранении высокого уровня селективности в процессе первапорационного разделения смесей ароматических и алифатических углеводородов.

Похожий эффект обнаружен в работе [26], где модификация мембран МС-40, модифицированных тонким слоем МФ-4СК, содержащим частицы ZrO_2 или SiO_2 , повышает селективность переноса ионов по числу переноса катионов. Причем на примере введения диоксида циркония в мембрану Nafion-212 показано, что такая модификация приводит к значительному возрастанию механических свойств мембран при незначительном снижении ионной проводимости. Введение 6.0 мас. % ZrO_2 повышает модуль Юнга до 66 ± 4 МПа и предел прочности при растяжении до 15 ± 3 МПа, что почти в три раза превышает аналогичные показатели для немодифицированных мембран. Кроме того, введение ZrO_2 снижает объемное набухание мембран при контакте с растворителем [27].

В синтезе поли(уретан-имидов) и родственных им поли(эфир-имидов) участвуют реакции раскрытия ангидридных колец ароматических ангидридов аминами и гидроксильными группами диолов. Вследствие этого в цепях преполимеров и целевых полимеров могут присутствовать боковые карбоксильные группы.

Полимеры с боковыми карбоксильными группами сшивают, используя реакции взаимодействия карбоксильных групп с диэпоксисоединениями или диизоцианатами.

В патенте [28] предлагаются первапорационные мембраны, изготовленные из сшитых диэпоксидами поли(эфир-имидов), и отмечается, что сшитые мембраны отличаются от несшитых аналогов большей стабильностью к набуханию в потоках ароматических/насыщенных углеводородов. Ниже приводятся транспортные свойства полимерной системы на основе пиромеллитового ангидрида, полиэтиленадипатдиола ($M_n = 2000$) и метилениланилина, сшитой с помощью диэпоксициклооктана. Разделяемая смесь содержала 50 мас. % мезитилена и 50 мас. % *n*-декана. Пervaпорацию проводили при температуре 140°C. Мембрана набухла в указанной смеси в течение 3.3 дня при 140°C. В случае «свежей» селективность при разделении была 4.2 при проницаемости 1100 кг · мкм/(м² · сут), а случае набухшей мембраны селективность была 4.0 при проницаемости 1160 кг · мкм/(м² · сут).

В патенте [29] оцениваются первапорационные свойства сшитой полимерной системы, полученной на основе пиромеллитового ангидрида и полиэтиленадипатдиола ($M_n = 2000$) с применением в качестве сшивающего агента 2,4-толуиленилдиизоцианата. Сшивка в данном случае осуществляется за счет реакции взаимодействия диизоцианата с боковыми карбоксильными группами преполимера, образующимися при раскрытии ангидридных колец полидиолом, что приводит к сшиванию цепей преполимера диаמידными мостиками. Приведены температурные зависимости значений показателей селективности и

проницаемости при разделении системы, которая содержит 50 мас. % толуола и 50 мас. % изооктана, из которой следует, что мембрана характеризуется хорошими селективностью, производительностью и термической стабильностью (около 170°C).

Газоразделительные свойства сегментных сополи(эфир-имидов) представлены в работе [30]. В синтезе сополи(эфир-имидов) использовали бис(3-аминопропил)полиэтиленоксид, бис(3-аминопропил)полипропиленоксид и бис(3-аминопропил)политетрагидрофуран, ароматические диамины и диангидриды. Сополи(эфир-имиды) получали путем совместной конденсации терминированных аминопропильными группами полиэфиров и ароматических диаминов с диангидридами кислот. Сополи(эфир-имид) на основе полиэтиленоксида характеризуется высокими значениями коэффициента пропускания относительно CO_2 ($1.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 (\text{STP}) \text{ см}^2 / (\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{смHg})$) и селективностью CO_2/N_2 (70) при 298 К. В целях сравнения целесообразно указать на работу [31], в которой оценены газотранспортные свойства сегментных полиуретанов с различными гибкими сегментами.

В качестве мембранных материалов интерес представляют сегментные поли(уретан-имиды) со свойствами катиономеров. Синтез и характеристика свойств пленкообразующих поли(уретан-имидных) катиономеров, содержащих в боковых цепях группы четвертичного аммония, представлены в работе [32]. В синтезе в качестве исходных веществ использовали политетраметилениоксид ($M_n = 1000 \text{ г/моль}$), N-метилдиэтаноламин, 4,4'-метилен-бис-фенилдиизоцианат и 4,4'-гексафторизопропилиден-бис-фталевый ангидрид. Использование N-метилдиэтаноламина позволило ввести в полимерные цепи третичные азотные атомы. Далее проведена кватернизация этих атомов с помощью различных алкилирующих агентов, что привело к катионным четвертичным аммониевым группам с такими противоионами, как метилсульфат, тозилат, трифлат, хлорид, бромид, иодид. Синтезированные полимеры интересны тем, что содержат фиксированные катионные группы с преимущественно подвижными анионами. Свойства кватернизованных полимеров в растворе и твердом состоянии были исследованы с учетом использования синтезированных полимеров в дальнейшем в процессах мембранного разделения.

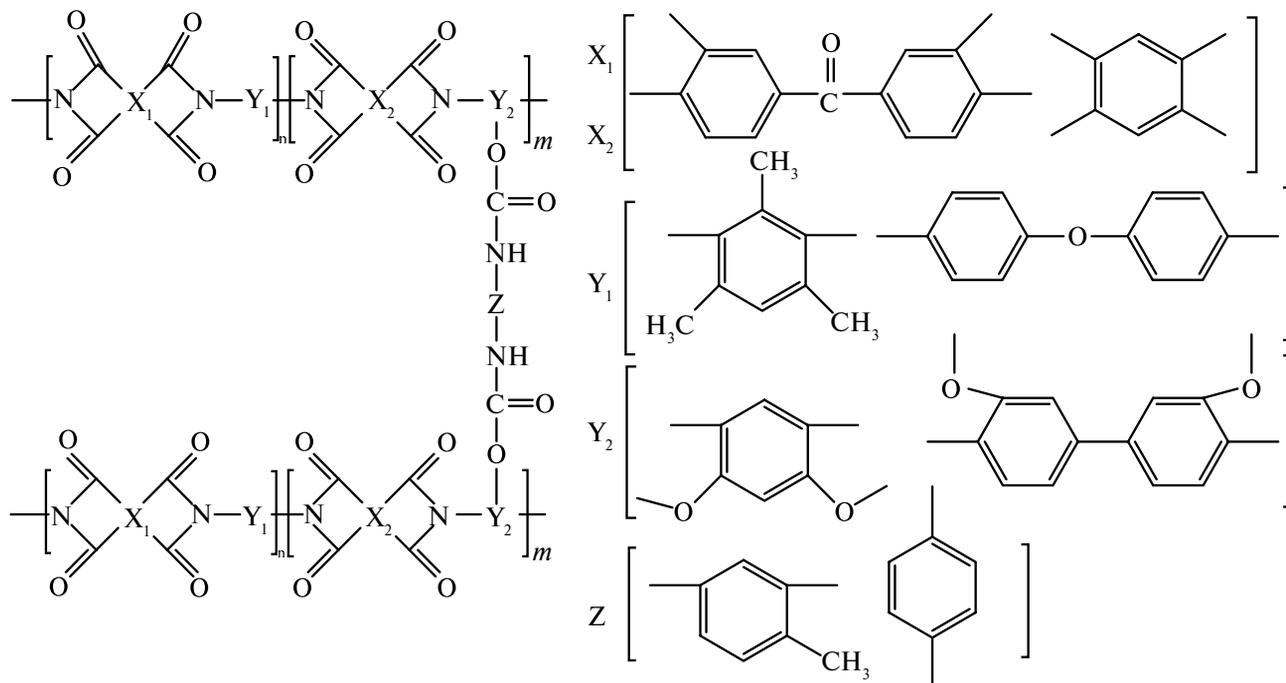
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ, СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНАМИ

По вопросам сшивки поли(уретан-имидов) и свойствам сшитых продуктов имеется обширная литература [33]. Полиимиды, сшитые полиуретанами, имеют свою архитектуру.

Дизайн химически сшитых полиуретанами полиимидов предполагает использование в синтезе полиимидов диаминов, содержащих оксигруппы, что позволяет получить полиимиды с боковыми гидроксильными группами и осуществить сшивание полиимидных цепей за счет реакций боковых гидроксильных групп с диизоцианатами или полиэфирдиолами, терминированными диизоцианатами. В статье [34] предложен метод синтеза поли(уретан-имидов) посредством взаимодействия реакционноспособных полиуретановых преполимеров с растворимыми полиимидами, содержащими боковые гидроксильные группы. В результате поликонденсации диангидрида 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминобифенила получали раствор полиимидного преполимера (полиамидокислоты) в диметилацетамиде. Полиуретановый преполимер готовили путем реакции в амидном растворителе полиэфирдиола с двойным молярным избытком 2,4-толуилендиизоцианата с последующей защитой изоцианатных концевых групп с помощью фенола. Оба раствора смешивали и из общего раствора отливали пленки. Пленки подвергали термообработке, в ходе которой осуществлялось отверждение (имидизация) и сшивание полимеров. Благодаря вариациям в соотношении уретановой и имидной составляющих поли(уретан-имидные) пленки приобретали различные свойства: от теплостойких термопластов до теплостойких эластомеров.

В случае полиимидов, сшитых диизоцианатами, целесообразнее использовать термин поли(имид-уретаны). Синтез сшитых поли(имид-уретанов) отвечает острой потребности технологической практики в разработке новых высокоселективных и при этом устойчивых к пластикации в условиях продолжительной эксплуатации материалов для газоразделительных мембран. Следует заметить, что процессы разделения газов, способных к конденсации, осложняются пластикацией полимерной матрицы сорбированными молекулами таких пенетрантов, как, например, CO_2 или C_3H_8 . Пластикация проявляется набуханием структуры мембраны, что приводит к возрастанию проницаемости разделяемых газов и нежелательному снижению селективности при эксплуатации мембраны.

В патенте [35] приводится способ синтеза сшитого поли(имид-уретана), полученного на основе диангидрида 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминобифенила и сшитого с помощью 2,4-толуилендиизоцианата. Мембраны для испытаний в виде непористых пленок готовили при использовании образцов полимеров, полученных при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 5/4 и 4/1 соответственно. Ниже приводится формула, отражающая химическое строение узлов сшивки полимеров (структуры радикалов представлены выборочно):



В случае поли(имид-уретана), синтезированного при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 5/4, мембраны характеризовались следующими показателями: при разделении смеси He/CH_4 проницаемость по He была 14.8 Баррер и селективность He/CH_4 составила 651; при разделении смеси H_2/CH_4 проницаемость по H_2 была 8.2 Баррер и селективность H_2/CH_4 составила 263. В случае поли(имид-уретана), синтезированного при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 4/1, при разделении смеси CO_2/CH_4 проницаемость мембраны по CO_2 была 4.84 Баррер и селективность CO_2/CH_4 составила 34.6. Мембраны показали высокую стабильность по отношению к растворителям, высокую устойчивость к пластикации углеводородами, высокую селективность при разделении He/CH_4 и H_2/CH_4 . Полученные результаты позволяют полагать, что поли(имид-уретановые) мембраны найдут применение в процессах разделения смесей других газов: O_2/N_2 , CO_2/N_2 , олефин/парафин (например, пропилен/пропан), изо/нормальный парафин, ксилолы, полярные молекулы, такие как H_2O , H_2S и NH_3 /смеси с CH_4 , N_2 , H_2 .

В [35] указывается, что разработанные высокоселективные сшитые поли(имид-уретановые) мембраны могут быть также использованы при разделении жидких сред, например, при опреснении воды посредством обратного осмоса или для отделения протеинов и других температурно-нестабильных соединений, т.е. в фармацевтической и биотехнологической индустрии. Эти мембраны могут найти применение в ферментаторах и биореакторах для транспорта газов в реакционный

сосуд и переноса клеточной культуральной среды из этого сосуда. Кроме того, сшитые поли(имид-уретановые) мембраны могут быть использованы в целях удаления микроорганизмов из воздушных и водяных потоков, очистки воды, в производстве этанола в непрерывной системе ферментация/переваривания через мембрану, для определения и удаления соединений или солей металлов в воздушных и водяных потоках.

В статье [36] проведена оценка транспортных свойств изотропных непористых мембран на основе термостойких полиамидоимидов, сшитых полиэтиленадипинатом ($M_n = 1300$ г/моль), в отношении смесей насыщенных паров органических соединений (бензола, толуола и метилового спирта) и газов (азота, кислорода и углекислого газа). Мембранные материалы получали, сшивая полиамидокислоту, приготовленную на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-оксианилина, по реакции боковых карбоксильных групп с концевыми группами полиэтиленадипината, терминированного 2,4'-толуилеидиизоцианатом, при этом мольное соотношение реагирующих групп варьировалось. Было определено, что мембраны с большей плотностью сшивки полиэтиленадипинатом имеют проницаемость органических паров по величине на 23 порядка выше, чем у газов. Отмеченное обстоятельство указывает на перспективность предложенных мембран для извлечения паров органических веществ, например, из промышленных горячих воздушных потоков.

Представляют интерес газоразделительные мембраны на основе поли(уретан-имидов) с

архитектурой взаимопроникающих сеток, представленные в статье [37]. Поли(уретан-имиды) указанной структуры готовили путем смешения полиуретанового преполимера с полиимидным преполимером-полиамидокислотой, которые брали в различных соотношениях. Полиуретановый преполимер синтезировали в двухстадийном процессе на основе гидрокситерминированного полибутадиена, 4,4'-дициклогександиизоцианата и 1,4-бутандиола. Полиамидокислоту получали по реакции диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-оксианилина в растворе в амидном растворителе. Растворы преполимеров смешивали, из них отливали пленки, которые высушивали и подвергали термообработке. Полимерные взаимопроникающие сетки формировались за счет реакций между полиуретановым преполимером и полиамидокислотой и реакций между двойными связями в радикалах полибутадиена.

В [37] показано, что газоразделительные характеристики мембран при разделении смеси O_2/N_2 зависят от их структуры, контролируемой исходными соотношениями преполимеров. Полиуретановая мембрана на основе гидрокситерминированного полибутадиена характеризовалась высокой проницаемостью по O_2 (22.8 Баррер) и низкой селективностью O_2/N_2 (1.92), в то время как характеристики полиимидной мембраны имели противоположную направленность: проницаемость по O_2 (0.16 Баррер) и селективность O_2/N_2 (7.62). Полагается, что газы в основном проникают через гибкие сегменты полимерных цепей в случае полиуретанов и в случае полиимидов между карбоксильными группами имидных циклов и сквозь кислородные мостики между бензольными кольцами. Разумеется, с усложнением архитектуры полимеров газоразделительные характеристики мембран изменяются. Оптимальное соотношение проницаемости и селективности наблюдается для образца, полученного в результате смешения преполимеров в весовой пропорции 0.5/0.5. В указанном случае нашли проницаемость по O_2 (3.65 Баррер) и селективность O_2/N_2 (3.41). Важно отметить, что проницаемость исследованного образца была в 12 раз выше, чем образца полиимиды.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДНЫХ) МАТЕРИАЛОВ

По определению, к гибридным относят материалы, полученные в результате взаимодействия химически различных составляющих, чаще всего органических и неорганических компонентов. В литературе [38, 39] приводятся характеристики мембран на основе гибридных полимеров, составленных из имидных, полисилоксановых и силсеквиоксановых блоков, соединенных

уретановыми и мочевиновыми мостиковыми группами. Интерес к таким мембранам связан прежде всего с экологическими проблемами.

Как отмечается в работе [38], синтез так называемых гибридных поли(уретан-имидов)-ПОСС обусловлен экологической проблемой выделения и утилизации углекислого газа. Газоразделительные поли(уретан-имидные)-ПОСС мембраны представлены в [38, 39]. Синтез полимеров для изготовления мембран проводили путем конденсации полиимидного преполимера, имеющего концевые ангидридные группы, с полиуретановым преполимером, имеющим концевые изоцианатные группы. Полиимидный преполимер получали в результате взаимодействия гексаметилендиизоцианата с диангидридом 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана, взятым с молярным избытком. Полиуретановый преполимер получали на основе полидиметилсилоксана (Mn 5600) с гидроксилальными концевыми группами, гексаметилендиизоцианата и специально наработанного гептациклопентилтрициклогептасилоксантриола (Су-POSS). При получении целевых мембранных материалов полиимидный и полиуретановый преполимеры смешивали в весовых соотношениях 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 100/0. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Измеряли проницаемость мембран по газам O_2 , N_2 , CO_2 и селективность для пар газов O_2/N_2 и CO_2/N_2 . Измерения проводили при 30°C и переменных давлениях 1–4 атм.

Проницаемость газов повышается с возрастанием давления в питающем потоке. По данным [38], в случае исследованных полиуретановых (PU) мембран наблюдается увеличение значения проницаемости от 290 до 341 Баррер для O_2 , от 183 до 222 Баррер для N_2 и от 1.610 до 1.913 Баррер для CO_2 . В случае полимера, содержащего 10 мас. % имидной составляющей (PU-10), значения проницаемости для газов O_2 , N_2 , CO_2 возрастают от 301 до 364 Баррер, от 205 до 234 Баррер и от 1.722 до 2.033 Баррер соответственно. Увеличение значений проницаемости для газов O_2 , N_2 , CO_2 от 322 до 408 Баррер, от 218 до 258 Баррер и от 1.801 до 2.178 Баррер соответственно, для случая полимера, содержащего 20 мас. % имидной составляющей (PU-20). Значения селективности мембран на основе PU, PU-10 и PU-20 лежат в пределах 1.47–1.53, 1.49–1.51 и 1.50–1.55 для пары газов O_2/N_2 и 8.12–8.30, 8.36–8.79 и 8.33–8.81 для пары газов CO_2/N_2 соответственно. Селективность для пары газов O_2/N_2 в случае полиуретановой мембраны ниже, чем для гибридных мембран. Разумеется, транспорт газов через мембраны зависит от относительного содержания и взаимного влияния в объеме полимеров фторсодержащих имидных, полисилоксановых, неорганических силсеквиоксановых

блоков, агрегации уретановых и имидных функциональных групп.

Выделение CO_2 является новой технологией, которая используется для снижения воздействия на окружающую среду последствий сгорания ископаемого топлива. Газоразделительные поли(уретан-имидные)-ПОСС мембраны [38, 39] демонстрируют в указанном отношении очень высокую проницаемость и приемлемую селективность. ПОСС блоки усиливают проницаемость газовых молекул, что обуславливает отличные газотранспортные свойства мембран. Что касается выделения O_2 , то предложенные мембраны перспективны для обогащения кислородом вдыхаемого больными воздуха в технологиях, исключающих применение кислородных баллонов.

Синтез поли(мочевина-уретан-имидных)-ПОСС мембран [40] связан с необходимостью разработки нетоксичных антифоулингов (средств против обрастания биологическими субстанциями работающих в воде аппаратов и конструкций). Синтез гибридного полимера проводили путем конденсации полиимидного преполимера, имеющего концевые ангидридные группы, с полиуретановым преполимером, имеющим концевые изоцианатные группы. Полиимидный преполимер получали в результате взаимодействия 2,4-толуилنديизоцианата с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, взятым с молярным избытком. Поли(мочевина-уретановый) преполимер получали на основе полидиметилсилоксана ($M_n = 2500$ г/моль) с концевыми аминопропильными группами, 2,4-толуилنديизоцианата и специально наработанного гептациклопентилтрициклогептасилоксантриола (Су-POSS). При получении целевых мембранных материалов полиимидный и полиуретановый преполимеры смешивали в весовых соотношениях 0/100, 10/90, 20/80. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран.

Молекулярная структура поли(мочевина-уретан-имидных) сополимеров была охарактеризована с помощью метода ИК-спектроскопии. Влияние имидных блоков на поверхностную шероховатость исследовано методом атомно-силовой спектроскопии (AFM). Гидрофобность поверхности мембран определена при измерении контактных углов. Антимикробная активность мембран и ингибирование прикрепления к ним бактерий исследовались диск-диффузионным методом относительно золотистого стафилококка и кишечной палочки. Было показано, что повышенная гидрофобность мембран и низкая шероховатость их поверхности обуславливают высокую устойчивость мембраны к фоулингу (обрастанию). Поли(мочевина-уретановые) и поли(мочевина-уретан-имидные) мембраны показали отличные антифоулинговые свойства (устойчивость к закреплению бактерий на поверхности) вследствие того, что поверхность

мембран в большей степени покрыта силоксановыми и силсеквиоксановыми блоками.

Следует указать на работу [41], в которой предложена композитная обратноосмотическая мембрана с антифоулинговым скин-слоем из поли(амидо-уретан-имид), модифицированного наночастицами серебра. Сополимер составлен исключительно из ароматических звеньев и притом включает звенья линейного имиды, т.е. находится за рамками обсуждаемых в настоящем обзоре структур.

В завершение обзора следует сказать, что корректное сопоставление транспортных свойств полиимидов и полиуретанов на количественном уровне представляет собой трудно разрешаемую задачу. В указанном отношении привлекает внимание работа [42], в которой исследовались газоразделительные свойства ряда ароматических полиимидов и близких им по химической структуре сополимеров этих же полиимидов с сегментными поли(уретан-имидами), содержащими в макроцепях радикалы полиэтиленоксида. Определялись проницаемости для газов: He, O_2 , N_2 , CO_2 при давлении подачи 6 бар и температуре 30°C . Полиимид на основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира характеризовался проницаемостью по N_2 (0.028 Баррер), O_2 (0.199 Баррер), He (2.89 Баррер) и CO_2 (0.56 Баррер), селективность составила для случая O_2/N_2 (7.11), He/ N_2 (103.2), CO_2/N_2 (20.0). Статистический сополи(уретан-имид), содержащий блоки полиэтиленоксида, в цитируемой работе [] получали путем сополиконденсации диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с двумя диаминами: 4,4'-диаминодифениловым эфиром и бис(2-аминопропил)поли(этиленоксидом) (Jeffamine ED-2003 с молекулярной массой M_n 2000), взятым в молярном соотношении 1 : 3. Указанный сополи(уретан-имид) характеризовался проницаемостью по N_2 (0.816 Баррер), O_2 (2.32 Баррер), He (4.61 Баррер) и CO_2 (51.6 Баррер), селективность составила для случая O_2/N_2 (2.84), He/ N_2 (5.6), CO_2/N_2 (63.2). Авторы [42] обратили внимание на то обстоятельство, что в случае рассматриваемого полиимиды наблюдаемые значения проницаемости газов располагаются в ряд He > CO_2 > O_2 > N_2 , что соответствует порядку повышения кинетического диаметра газов, и отметили, что такое поведение типично для большинства полиимидов и других стеклообразных полимеров, когда диффузия контролирует проницаемость. В случае сегментного сополи(уретан-имиды) имеет место иной порядок расположения значений проницаемости газов: CO_2 > He > O_2 > N_2 . Наблюдаемое повышенное значение проницаемости по CO_2 по сравнению с He, несмотря на больший размер молекулы CO_2 , указывает, что в случае сегментного сополи(уретан-имиды) проницаемость CO_2

определяется главным образом фактором растворимости. Увеличение вклада растворимости в величину проницаемости CO_2 обусловлено благоприятными взаимодействиями между молекулами CO_2 и полярными сегментами полиэтиленоксида. Следует отметить, что рассматриваемый сополи(уретан-имид) с проницаемостью 52 Баррер по CO_2 и селективностью 63 по паре CO_2/N_2 находится среди лучших мембранных материалов данного типа, описанных в литературе.

Что касается газоразделительных свойств полиуретановых мембран, то в первом грубом приближении можно составить о них представление на основании работы [43], в которой приведены свойства полиуретановых мембран, отвечающих требованиям “зеленых” технологий и “работающих” при низких давлениях при комнатной температуре. Выбранная в качестве примера мембрана характеризовалась при давлении подачи 4 бар величинами проницаемости по CO_2 (58.8 Баррер), N_2 (1.6 Баррер), CH_4 (6.8 Баррер), O_2 (6.0 Баррер) при селективности по парам газов CO_2/N_2 (36.1), CO_2/CH_4 (8.7), CO_2/O_2 (9.8), CH_4/O_2 (1.1), O_2/N_2 (3.7). Как поли(уретан-имидные), так и полиуретановые мембраны относятся к числу эластомеров и “работают” в высокоэластическом состоянии, т.е. их транспортные свойства определяются строением гибких блоков. При сравнении полиимидных, поли(уретан-имидных) и полиуретановых мембран необходимо учитывать не в меньшей степени механические и термические свойства матричных полимеров, непременно входящих в перечень эксплуатационных свойств мембран.

Пористые полиимидные материалы на основе поли(уретан-имидов), подвергнувшихся селективной деструкции уретановых блоков. С учетом экологических требований к разрабатываемым полимерным материалам всегда возникают вопросы об утилизации и возможности рециклинга матричных полимеров (разложения до мономеров и повторном использовании мономеров). В случае сополи(уретан-имидов) возможности положительного решения этих вопросов определяются термической и химической устойчивостью уретановых и имидных связей [44, 45]. Известна большая термическая стабильность имидных связей по сравнению с уретановыми, а также большая устойчивость циклических имидов в сравнении с уретанами в кислых агрессивных средах. Указанные обстоятельства наводят на мысль об управляемой селективной деструкции сополи(уретан-имидов) в целях получения целевых полиимидных материалов.

Известно, что одним из путей получения пористых полимерных материалов является разложение термически лабильных доменов в фазоворазделенных блоксополимерах и графтсополимерах, составленных из термостабильных и термически лабильных блоков, поскольку при пиролизе

лабильных блоков в объеме сополимера формируются поры [46]. В работах [46, 47] был подтвержден тот факт, что термообработка поли(уретан-имидных) пленок в температурной области 200–400°C вызывает практически полный распад лишь уретановых блоков, что приводит к пористым полиимидным пленкам.

В [47] проводили пиролиз поли(уретан-имидов), полимидов и сополимерных систем полиимид/полиуретан, результате которого получали мембраны. Полученные мембраны исследовали методом адсорбции азота и с помощью теста на пропускание через мембрану воды. Результаты показали, что уретановые блоки разлагаются при 200–300°C, в то время как имидные блоки разлагаются при 500–700°C. Макропоры и микропоры формируются в процессе пиролиза в термически лабильном уретановом компоненте и термически стабильном имидном компоненте соответственно. В случае образца, приготовленного при использовании исходных полиуретанового преполимера, полиимидного преполимера и технического углерода в весовом отношении 20 : 75 : 5, общая удельная поверхность пор (определенная по методу БЭТ) составила 555.6 м²/г, поверхность микропор 503.7 м²/г, общий удельный объем пор 0.265 см³/г и объем микропор 0.235 см³/г. Образец нагревали в токе аргона в течение 2 ч при 300°C и 1 ч при 900°C. Усадка полимеров возрастает с увеличением содержания в исходных полимерах уретановых блоков или снижением содержания имидных блоков. Размер пор мембран можно регулировать в широких пределах путем изменения соотношения уретановых и имидных блоков. Присадки технического углерода могут эффективно снизить усадку и повысить удельную поверхность и объем пор.

Следует сказать, что вопрос о формировании полиимидных ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран для биологических и фармацевтических технологий является весьма актуальным, имеет богатую литературную историю и привлекает внимание исследователей и практиков. Современные потребительные методы формирования таких мембран (TIPS, NIPS, MSDM) основаны на механизме разделения фаз [48–50]. В рамках настоящего обзора рационально указать на возможность дополнить известные механизмы приготовления ультрафильтрационных полиимидных мембран механизмом селективной деструкции уретановых блоков в сополи(уретан-имидных).

В работах [51, 52] показано, что полиуретановые блоки, присутствующие в сополи(уретан-имидных) полимерных системах, можно удалять в результате химической деструкции полиуретановых блоков в кислых средах, не затрагивая имидные блоки. В результате последовательных реакций термоллиза и гидролиза уретановых блоков в

поли(уретан-имидном) сополимере, содержащем 10 мол. % уретановых звеньев и 90 мол. % звеньев поли(оксидифениленпиромеллитимида), исходная пленка растворимого сополи(уретан-имида) была конвертирована в пористую пленку нерастворимого поли(оксидифенилен)пиромеллитимида. Отожженная при 170°C исходная пленка с низкой степенью разложения уретановых блоков демонстрировала свойства ультрафильтрационной мембраны. Пленка стабильна в растворителе в диметилформамиде и характеризовалась коэффициентом задержания 95% красителя Remazol Brilliant Blue. После гидролиза термообработанной пленки в кислой среде появились ультрафильтрационные поры размером 66–82 нм, что привело к возрастанию потока пермеата более чем на два порядка по величине. Это обстоятельство указывает на возможность управления структурой полимера для дальнейшей оптимизации эксплуатационных характеристик фильтрационных мембран на его основе. В работах [51, 52] при формировании пористой структуры фильтрационных мембран отсутствуют стадии циклизации амидокислотных структур и исключается использование в больших объемах растворителей и осадителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поли(уретан-имида) – это сравнительно новый класс конденсационных полимеров, возможности применения которых в различных современных технологиях раскрыты далеко не полностью, в том числе и в мембранных технологиях. Настоящий обзор свидетельствует об интересе, проявленном академической наукой и технологией к поли(уретан-имидным) мембранам. Приведенные характеристики известных поли(уретан-имидных) мембран, в которых сочетаются высокая производительность с высокой селективностью разделения, указывают на их большие потенциальные возможности при решении актуальных задач в экологии, фармацевтике и биотехнологии, а также в нефтехимии и нефтепереработке. Несомненным преимуществом поли(уретан-имидов) является доступность сырьевой базы, опора на достижения в технологии производства и переработки полиимидов и полиуретанов, повышенные механические свойства наряду с высокой теплостойкостью, устойчивость по отношению к растворителям. Вариации в методах синтеза поли(уретан-имидов) позволяют получать полимеры с различной химической и надмолекулярной структурой и тем самым регулировать их физические свойства. Имеются все основания полагать, что исследования поли(уретан-имидных) мембран входят в число актуальных задач современного полимерного мембранного материаловедения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-19-00831.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ueda T., Inoue S.-I. // *Organic Polymer Materials*. 2018. № 8. P. 11. DOI: 10.4236/ojopm.2018.81001
2. Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C., Wang M., Barth D., Roizard D., Doillon-Halmenschlager J.-R., Poncot M., Royaud I., Alcouffe P., David L., Jonqueres A. // *Polymer*. 2017. 131. P. 56. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.10.007
3. Sang X., Wang R., Chen X., Zhang L., An M., Shen Y. // *Advanced Materials Research*. 2011. 284–286. P. 1746. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1746
4. Sendjarevic A., Seminaries V., Frisch K.C., Koruga-Lazarevic B., Torlic E. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1990. V. 28. P. 3603–3615.
5. Костина Ю.В. // Влияние структурных особенностей ароматических полиимидов на их транспортные свойства, 2006, кандидатская диссертация, <https://www.disserscat.com/content/vliyanie-strukturnykh-osobennostei-aromaticheskikh-poliimidov-na-ikh-transportnye-svoistva>.
6. Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Казакова Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566–1573.
7. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. // *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*; Kodansha Inc.: New-York. NY. USA. 1996. P. 314.
8. Kim T.-E., Koros W.J., Husk G.R. // *Separation Science and Technology*. 1988. V. 23 (12&13), P. 1611–1626. DOI:10.1080/01496398808075652
9. Nasrollahi N., Yousefpoor M., Khataee A., Vatanpour V. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. V. 116. 25. P. 99–119. DOI:10.1016/j.jiec.2022.09.038
10. Santos G.H.G., Rodrigues M.A., Ferraz H.C., Moura L.C., Miranda J.L. // *Materials Science Forum*. 2018. V. 965. P. 125–132. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.965.125
11. Georg G., Bhoria N., Mittal V. // *Polymers in oil and gas industry*. 2018. 7. P. 165–201. Central West Publishing, Australia. <https://centralwestpublishing.com/wp-content/uploads/2018/02/Sample-Chapter-Polymers-in-Oil-and-Gas-Industry.pdf>.
12. Диденко А.Л., Иванов А.Г., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. // *Пластические массы*. 2022. № 9. 10. С. 20–24. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-20-24
13. Sonnenschein M.F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; John Wiley & Sons

- International Right. Inc.: Hoboken. NJ. USA. 2014. P. 439. DOI: 10.1002/9781118901274
14. Holden G., Kricheldorf H., Quirk R. Thermoplastic Elastomers, 3rd ed.; Hanser Publication: Cincinnati, OH, USA. 2004. P. 540.
 15. Sroog, C.E. // Polyimides. Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561–694. DOI: 10.1016/0079-6700(91)90010-I
 16. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius, L.A. Polyimides Thermally Stable Polymers; Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1987. P. 318.
 17. Mittal, K.L. (Ed.) Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications; Plenum Press: New York, NY, USA, 1984. V. 1.
 18. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E., Bogdanov E.A., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Kobylkhno I.A., Vasil'eva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M. // J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1240–1259. DOI: 10.1134/S107042722109007X
 19. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E., Popova E.N., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 369–377. DOI: 10.1007/s11172-020-2769-8
 20. US patent# 4,929,358 от May 29, 1990, Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics.
 21. US patent# 4,944,880 от Jul. 31, 1990, Polyimide/aliphatic polyester copolymers without pendent carboxylic acid groups (C-266).
 22. US patent# 5,756,643 от May. 7, 1996, Polyimide copolymers containing polycarbonate soft segments.
 23. US patent# 5,241,039 от Aug. 31, 1993, Polyimide/aliphatic polyester copolymers.
 24. Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A., Smirnov A.V., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka A.M. // Polymers. 2018. V. 10. P. 1222. DOI:10.3390/polym10111222
 25. Юдин В.Е., Бугров А.Н., Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Гофман И.В., Кононова С.В., Кремнев Р.В., Попова Е.Н., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. № 6. С. 1–8. DOI: 10.7868/S2308113914060163
 26. Karavanova Y.A., Kas'kova Z.M., Veresov A.G., & Yaroslavtsev A.B. // Russian journal of inorganic chemistry. 2010. V. 55. P. 479–483. DOI:10.1134/s0036023610040017
 27. Voropaeva, D., Merkel, A., & Yaroslavtsev, A. // Solid State Ionics. 2022. V. 386. 116055. DOI:10.1016/j.ssi.2022.116055
 28. US patent# 5,550,199 от Aug. 27, 1996, Diepoxide crosslinked/esterified polyimide-aliphatic polyester copolymers.
 29. US patent# 4,997,906 от Mar. 5, 1991, Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides.
 30. Okamoto K-I., Fujii M., Okamoto S., Suzuki H., Tanaka K., Kita H. // Macromolecules, 1995, V. 28, P. 6950–6956. DOI:10.1021/ma00124a035
 31. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A. // Separation and Purification Technology. 2007. V. 57. P.413–417. DOI:10.1016/j.seppur.2006.03.025
 32. Awkal M., Jonquieres A., Clement R., Lochon P. // Polymer. 2006. V. 47. P. 5724–5735. DOI:10.1016/j.polymer.2006.05.058
 33. Zhou C. // New Polymers for Special Applications, Chapter 8. P. 225–250. DOI:10.5772/48282
 34. Zuo M., Takeichi T. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5153–5160. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00726-5
 35. WO patent# 2019/204152 A1 от 24 October 2019, High selectivity poly(imide-urethane) membranes for gas separations.
 36. Šindelář V., Sysel P., Hynek V., Friess K., Šípek M., Castaneda N. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2001. V. 66. P. 533–540. DOI: 10.1135 / ccccc20010533
 37. Tsai M.-H., Huang S.-L., Liu S.-J., Chen C.-J., Chen P.-J., Chen S.-H. // Desalination. 2008. V. 233. P. 191–200. DOI:10.1016/j.desal.2007.09.042
 38. Gnanasekaran D., Reddy B.S.R. // Clean Techn Environ Policy. 2013. V. 15. P.383–389. DOI 10.1007/s10098-012-0500-7
 39. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R. // Separation and Purification Technology. 2013. V. 111. P. 108–118. DOI:/10.1016/j.seppur.2013.03.035
 40. Walter P.A., Muthukumar T., Reddy B.S.R. // Letters in Applied Microbiology. 2015. V. 61. P. 274–282. DOI:10.1111/lam.12457
 41. Liu L.-F., Wu H., Li R.-H., Yu C.-Y., Zhao X.-T., Gao C.-J // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 37817–37827. DOI: 10.1039/c8ra04906h
 42. Jankowski A., Grabiec E., Nocon'-Szmajda K., Marcinkowski A., Wolin'ska-Grabczyk H.J.A. // Membranes. 2021. V. 11. P. 74. DOI: 10.3390/membranes11040274
 43. Santos G. H.G., Rodrigues M.A., Ferraz, H.C. Moura L.C., Miranda J.L. // Materials Science Forum. 2019. V. 965. P. 125–132. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.965.125
 44. Кнелъц К.Ф., Зимин Ю.Б., Геращенко З.В., Блинов В.Ф., Гуревич Е.Я., Солодарь Л.С., Добищук А.В., Купцов В.А., Слободянюк Д.С., Бригидер Ю.З. //А.С. 590317 СССР, МКл.2 С 08J 11/00, № 2354720/23-05; Заявл. 29.04.1976; Оpubл. 30.01.1978.
 45. Галлямов А.А., диссертация: Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами. 2016. С. 1–161.
 46. Krishnan P.S.G., Cheng C.Z., Cheng Y C., Cheng J.W.C. // Macromol. Mater. Eng. 2003. V. 288. № 9. P. 730–736. DOI: 10.1002/mame.200300030

47. Li Z., Liu J., Zheng K-s. // *New Carbon Materials*, 2009, V. 24, № 2, 1007–8827,02-0178-05.
48. S. Hirai, P. Phantong, T. Wakabayashi, S. Yao // *Chemistry Open*. 2021. V. 10. P. 352–359. DOI: 10.1002/open.202000299
49. G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E.M.V. Hoek // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 3798–3817. DOI: 10.1021/ie101928r
50. Kim J.F., Kim Ji H., Lee Y.M., Drioli E. // *Advances in Materials. Separations: Materials, Devices and Processes*. 2016. V. 62. № 2. P461–490. DOI:10.1002/aic.15076
51. Sukhanova T.E., Didenko A.L., Borisov I.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G, Nesterova A.S., Kobykhno I.A., Yushkin A.A, Kudryavtsev V.V., Volkov A.V. // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 1235. DOI: 10.3390/membranes12121235
52. Didenko A.L., Borisov I.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G, Smirnova V.E., Vaganov G.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Kudryavtsev V.V. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4130.

Poly(urethane-imides) as Perspective Materials for the Development of Gas Separation, Pervaporation and Filtration Membranes

A. L. Didenko^{1,*}, A. S. Nesterova¹, T. S. Anokhina¹, I. L. Borisov^{1,**}, V. V. Kudryavtsev¹

¹A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis

Russian Academy of Sciences, ave. Leninsky, 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail:vanilin72@yandex.ru

**e-mail:boril@ips.ac.ru

This review presents the separation properties of membranes based on poly(urethane-imides), polymers that are modern products of the chemical modification of polyimides and polyurethanes. An overview of the membrane properties of poly(urethane-imides) is based on the principles of their chemical design. The following membranes are considered: multiblock (segment) polymers, polyimides crosslinked with polyurethanes, hybrid poly(urethane-imide) materials, poly(urethane-imides) subjected to selective destruction of urethane blocks. In the cases under consideration, ideas are given about the main directions in the synthesis of membrane poly(urethane-imides), reagents and reaction conditions are given. The transport and separation properties of poly(urethane-imide) membranes in the processes of gas separation, pervaporation and ultrafiltration are given in detail. Applications for which poly(urethane-imide) membranes have been developed are described. In general, an idea is given about the importance of poly(urethane-imide) gas separation, pervaporation and filtration membranes for separation processes.

Keywords: poly(urethane-imides), membranes, membrane technologies