УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

Селективная деструкция в растворах щелочи имидных и уретановых блоков в термолизованных образцах пленок сополи(уретан-имидов)

Selective destruction in alkali solutions of imide and urethane blocks in thermolized samples of copoly(urethane-imide) films

А.Л. ДИДЕНКО[1], А.С. НЕСТЕРОВА[1], А.М. КАМАЛОВ[2,3], Е.Н. ПОПОВА[2], Г.В. ВАГАНОВ[2], И.А. КОБЫХНО[3], Н.Н. МАМАЕВ[3], Т.С. АНОХИНА[1], А.О. МАЛАХОВ[1], И.Л. БОРИСОВ[1], В.В. КУДРЯВЦЕВ[1]

A.L. DIDENKO[1], A.S. NESTEROVA[1], A.M. KAMALOV[2,3], E.N. POPOVA[2], G.V. VAGANOV[2], I.A. KOBYKHNO[3], N.N. MAMAEV[3], T.S. ANOKHINA[1], A.O. MALAHOV[1], I.L. BORISOV[1], V.V. KUDRYAVTSEV[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

1 A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia

2 Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

3 Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University (SPbPU), Saint Petersburg, Russia

vanilin72@yandex.ru

Исследована селективная деструкция уретановых и имидных звеньев в сополи(уретан-имиде), полученном на основе пиромеллитового ангидрида, диаминодифенилового эфира, толуилендиизоцианата, поликапролактона, содержащем повышенную долю имидных звеньев. Проводили последовательную деструкцию, включающую предварительный термолиз образцов с последующим гидролизом пленки в растворах гидрата окиси калия. Показано, что в процессе хемодеструкции звенья имида более лабильны по сравнению со звеньями уретана (на основе поликапролактона). В результате хемодеструкции в конечных образцах, близких по химической структуре к поли(оксидифенилен) пиромеллитимиду, сохраняются в остаточных количествах блоки уретана. Характеристика конечных пленок получена с помощью методов ТГА, ДСК, ДМА, АСМ. Деформационно-прочностные свойства образцов остаются практически постоянными в ходе деструкционных процессов сополи(уретан-имида). Полученные результаты представляют интерес в свете разработки пористых мембранных материалов на основе поли(оксидифенилен)пиромеллитимида.

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), термолиз, гидролиз, пленки, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА), деформационно-прочностные свойства, атомно-силовая микроскопия (АСМ)

The selective destruction of urethane and imide units in a copoly(urethane-imide) obtained on the basis of pyromellitic anhydride, 4,4′-oxydianiline, toluene-2,4-diisocyanate, polycaprolactone and containing an increased proportion of imide units was investigated. A sequential destruction was carried out, including preliminary thermolysis of the samples followed by hydrolysis of the film in solutions of potassium oxide hydrate. It is shown that in the process of chemodestruction, imide units are more labile compared to urethane units (based on polycaprolactone). As a result of chemodestruction, in the final samples, which are similar in chemical structure to poly(oxydiphenylene)pyromellitimide, urethane blocks remain in residual quantities. The characterization of the final films was carried out using the methods of TGA, DSC, DMA, AFM. The deformation-strength properties of the samples remain almost constant during the destruction processes of the copoly(urethane-imide). The results obtained are of interest in the light of the development of porous membrane materials.

Keywords: copoly(urethane-imide), thermolysis, hydrolysis, films, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), deformation and strength properties, atomic force microscopy (AFM)

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-6-9

Введение

Семейство поли(уретан-имидов) включает в себя как смеси полиуретанов и полиимидов, так и сополимеры с уретановыми и имидными звеньями. Эти полимерные системы интересны тем, что содержат в своей структуре плохо термодинамически совместимые блоки ароматических имидов и алифатических полиуретанов. Как следствие фазового разделения блоков, сополи(уретан-имиды) проявляют, с одной стороны, свойства высокотеплостойких эластомеров, и свойства мембран для разделения газов и жидкостей, с другой стороны [1–5].

Полиимиды и полиуретаны различаются по своей устойчивости к действию повышенных температур, а также кислот и оснований [6, 7]. Вопрос о селективной термической деструкции полиуретановых и полиимидных блоков в механических смесях поли(оксидифенилен)пиромеллитимида с полиуретаном, полученным на основе полиэтиленадипината и гексаметилендиизоцината, был поднят в работе [8]. Авторы в целях получения пористого углеродного материала использовали термические превращения в фазово разделенной поли(уретан-имидной) системе, включающей термоустойчивый полиимид и термически лабильный полиуретан.

Термообработкой поли(уретан-имидных) пленок при 300–400ºС были получены пористые полиимидные пленки, которые в результате пиролиза при 900ºС дали пористые углеродные пленки. Увеличение содержания полиуретана в исходной смеси обусловило получение пленок с большими макропорами. Средний размер макропор в полиимидной пленке был в пределах 0,6–10 нм. Аналогичные результаты получены в работе [9]. Пиролиз поли(уретан-имида) исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия), снабженного отражательной приставкой МНПВО (Pike Technologies, США). Показано, что уретановые группы разлагаются при 200–300ºС, в то время как имидные группы деструктируют при 500–700ºС. Целевые углеродные мембраны характеризовались с помощью методов СЭМ, адсорбции азота и теста на водопроницаемость. Размер пор в углеродной пленке можно варьировать изменением содержания уретановых блоков в исходной системе. Результаты работ [8, 9] показали, что селективная термодеструкция уретановых и имидных блоков, содержащихся в поли(уретан-имидных) смесях, может быть использована для приготовления пористых полимерных пленок. В более поздних работах [10, 11] селективная деструкция фазово разделенных уретановых и имидных блоков была препаративно использована для получения пористых пленок поли(оксидифенилен)пиромеллитмида, исходя из пленок сополи(уретан-имида), приготовленного на основе пиромеллитового ангидрида, диаминодифенилового эфира, толуилендиизоцианата и поликапролактона. Содержание имидных блоков в исходном сополимере было повышенным по сравнению с содержанием уретановых блоков, так что удаление из объема полимера уретановых блоков не нарушало целостности пористого материала. Новым обстоятельством в работах [10, 11] было то, что термодеструкция уретановых и имидных блоков сочеталась с их хемодеструкцией: остаточное после термообработки сополи(уретановой) пленки количество уретановых блоков удалялось из объема полимера путем выдержки в ваннах, содержащих водные растворы кислот. При этом учитывалась стабильность в кислых средах имидных связей и лабильность уретановых связей. В результате проведенных последовательно термо- и хемодеструкционных процессов в пленках сополи(уретан-имида) были получены пористые пленки поли(оксидифенилен)пиромеллитимида, обладающие свойствами ультрафильтрационных мембран. Открытым остался вопрос о свойствах пористых пленок поли(оксидифенилен)пиромеллитимида, которые можно приготовить в результате селективного деструкционного процесса сополи(уретан-имида), приготовленного ранее [10, 11] в условиях, последовательно сочетающих термодеструкцию с хемодеструкцией полимера в основных средах. В задачу данной работы входит исследование термических, механических и поверхностных свойств пористых пленок поли(оксидифенилен)-пиромеллитимида, полученных в условиях, сочетающих термодеструкцию исходного сополи(уретан-имида) с хемодеструкцией в основных средах, а также сопоставление свойств этих пленок с пленками, приготовленными при сочетании термодеструкции с хемодеструкцией в кислых средах. Такое сопоставление позволит расширить представления о способах получения ультрафильтрационных мембран на основе поли(оксидифенилен)пиромеллитимида, являющегося важнейшим представителем термостойких полимеров класса полиимидов.

Объект исследования

В качестве объекта исследований был выбран поли(уретан-имидный) статистический сополимер типа $[(имид)_n\text{-}(уретан)]_m$, включающий жесткие блоки (4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида и гибкие («мягкие») блоки бисуретана на основе поликапролактона. Сополимер был получен при условиях, описанных в работах [10, 11], с использованием в качестве мономеров пиромеллитового ангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира, 2,4-толуилендиизоцианата и поликапролактона (M_n = 2000). Исходному сополимеру соответствует структурная формула [10, 11]:

Экспериментальная часть

Образцы пленок исследуемого сополи(уретан-имида) изготавливали поливом полученного в результате проведенного синтеза раствора полимера на стеклянные гидрофобизованные подложки и высушивали при 170ºС при условиях, указанных в работах [10, 11]. Предварительную термическую деструкцию (термолиз) образцов проводили в термостате в воздушной атмосфере при температуре 300 и 350ºС в течение заданного времени (табл. 1). Последующую химическую деструкцию исходных (высушенных при 170ºС) и термолизованных образцов проводили, выдерживая в течение заданного времени в ваннах с двух-, одно- и 0,5- нормальными водными растворами (табл. 1).

После выдержки в ваннах образцы промывали водой и высушивали на воздухе. Исследование свойств полимеров методами ТГА, ДСК, ДМА и АСМ проводилось по методикам, изложенным в [10, 11].

Результаты и обсуждение

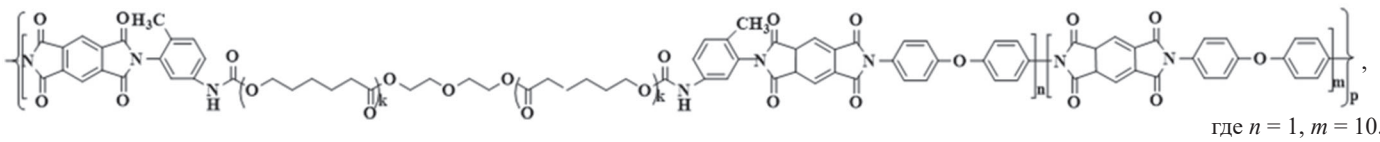
Как и в цитируемых работах [10, 11], в представленной статье проводился термолиз исходного сополи(уретан-имида) и последующий гидролиз (хемодеструкция) термолизованных образцов с целью разрушить мягкие полиуретановые блоки и удалить их из объема полимера. С той разницей, что в [10, 11] хемодеструкцию проводили в кислых средах, а в представленной статье проводили в основной. Полное удаление уретановых блоков осуществляется при температурах, при которых нарушается целостность образцов, что обусловливает необходимость дополнительной их хемодеструкции. При обсуждении результатов проведенного исследования следует учесть то обстоятельство, что как имидная, так и уретановая связь разрываются в водных растворах оснований [6, 7], но имидная связь представляется более мобильной. В работах [10, 11] рассмотрен обратный порядок устойчивости указанных связей в случае кислых сред. Образцы пленки исходного сополимера после их прогрева (термолиза) в воздушной среде при температурах 170ºС, 300ºС и 350ºС были подвергнуты щелочному гидролизу. Результаты исследования образцов пленок сополи(уретан-имида) методами ТГА и ДСК представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования образцов пленок сополи(уретан-имида) методами ТГА и ДСК.

Режим прогрева, нормальность раствора КОН и время выдержки в нем	Остаточная масса при 800°С, %	τ_5, ºС	ΔH, Дж/г	$T_{пл}$ (1 скан), ºС	$T_{ст}$ (2 скан), ºС
170ºС, 0,5 н, 24 ч	43,9	342	10,1[1]; 8,1[2]	70[1]; 195[2]	5,1
170ºС, 1 н, 6 ч	46,1	328	6,4[1]; 5,5[2]	83[1]; 199[2]	3,8
170ºС, 1 н, 30 ч	46,1	324	5,9[1]; 5,7[2]	75[1]; 199[2]	0,1
170ºС, 2 н, 6 ч	45,8	327	8,6[1]; 5,8[2]	70[1]; 199[2]	4,8
170ºС, 2 н, 12 ч	46,1	326	7,2[1]; 6,1[2]	70[1]; 198[2]	3,7
300ºС, 2 н, 24 ч	49,0	372	4,1	66,6	5,0
300ºС, 2 н, 48 ч	48,7	364	3,3	64,9	–
350ºС, 2 н, 24 ч	48,3	376	5,0	66,8	1,1
350ºС, 2 н, 48 ч	49,8	376	6,08	65,3	3,9

Следует отметить, что поли(оксидифениленоксид)пиралемитимид (полиимид ПМ) деструктирует, практически не размягчаясь. На кривых ДСК обнаружены температуры и энтальпии плавления алифатической (уретановой) фазы (индекс [1]) и смешанной ароматико-алифатической фазы (имидной фазы, обогащенной уретановой) – индекс [2].

Представляется целесообразным сопоставить данные по хемодеструкции (табл. 1), относящиеся к полимерам, не подвергнувшимся предварительному термолизу (прогретых при 170ºС), и



где n = 1, m = 10.

прошедшим стадию предварительного термолиза (прогретых при 350ºС). Как видно из табл. 1, во втором случае не обнаруживается присутствие в объеме полимеров смешанной фазы, но присутствует в следовых количествах алифатическая фаза. Т.е. в условиях, сочетающих термолиз и хемодеструкцию в основных средах, полное удаление уретановых блоков из структуры сополи(уретан-имида) не наблюдается. В случае хемодеструкции в кислых средах [10, 11] алифатические блоки из структуры исходного сополи(уретан-имида) удаляются практически полностью. Результаты исследований селективной деструкции образцов сополи(уретан-имида), полученные с помощью метода ДСК, согласуются с данными исследований с помощью метода ДМА (рис. 1).

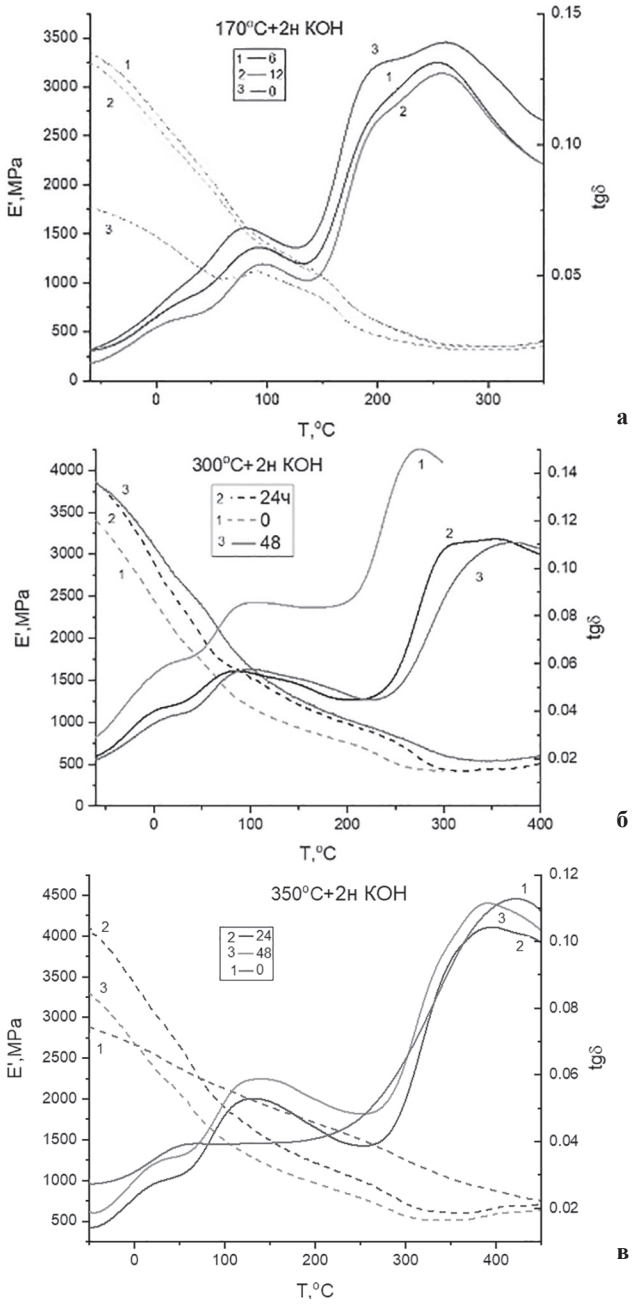


Рис. 1. Кривые ДМА образцов сополи(уретан-имидов) после прогрева и щелочного гидролиза с различным временем экспонирования в растворе 2н КОН: а) 170ºС (0; 6 и 12 ч), б) 300ºС (0; 24 и 48 ч) и в) 350ºС (0; 24 и 48 ч). Отнесение кривых показано цифрами на вставках в рисунки.

На рис. 1 представлены температурные зависимости динамического модуля *E*' и тангенса потерь tgδ для исследованных случаев деструкции. Рис. 1а относится к случаю хемодеструкции образцов, прогретых предварительно при 170ºС. На рис. 1а прослеживается заметное смещение максимумов на кривых tgδ в область более высоких температур (примерно на 10ºС в низкотемпературной области и на 30ºС в высокотемпературной области) по мере увеличения продолжительности времени пребывания образцов в деструкционной ванне. При этом из хода кривых температурной зависимости модуля *E*' следует значительное возрастание значения модуля. Указанные обстоятельства, весьма вероятно, обусловлены увеличением в объеме полимеров доли имидных блоков за счет гидролитических превращений уретановых блоков. Рис. 1б и 1в относятся к случаям хемодеструкции образцов, предварительно термолизованных при температуре 300ºС и 350ºС соответственно. Ход температурных зависимостей динамического модуля *E*' и тангенса потерь tgδ в этих случаях имеет особенности по сравнению с кривыми на рис. 1а. Более выраженно проявляются перегибы на кривых tgδ в низкотемпературной области (50–160ºС), что, весьма вероятно, отражает процессы стеклования и плавления остаточных алифатических (уретановых) блоков. В области умеренных температур (200–370ºС) наблюдается возрастание и затем спад значений tgδ. Разумно полагать, что при нагревании исследуемых образцов имеет место имидизация амидокислотных звеньев, неизбежно появляющихся в результате раскрытия имидных циклов под действием щелочи. Согласно данным ДСК, в указанной температурной области не обнаруживается присутствие в образцах смешанной ароматико-алифатической фазы. Обращает на себя внимание отображенный на рис. 1в случай хемодерсорбции при выдержке образца в ванне в течение 48 ч. Ход кривой tgδ свидетельствует о практически полном отсутствии в объеме образца уретановых блоков. Необходимо отметить, что во всех исследованных случаях деструкционных процессов испытуемые образцы пленок не теряли целостности. Пленки, подвергнувшиеся деструкции в максимально сложных условиях (выдержка в ванне с 2 н раствором гидрата окиси калия в течение 48 ч после термолиза образца при температуре 350ºС), характеризовались разрывной прочностью σ = 82,5 МПа, удлинением при разрыве ε = 22,8%, модулем упругости *E* = 1707 МПа. В аналогичных случаях хемодеструкции в кислых средах [10, 11] целостность пленочных образцов нарушалась. Характеристика пор, образовавшихся в пленках в результате проведенной в работе селективной деструкции сополи(уретан-имида), не входит в задачу работы. Однако уместно заметить, что процесс хемодеструкции – деструкции термолизованных образцов сополи-(уретан-имида) в использованной нами основной среде протекает более интенсивно по сравнению со случаем кислых сред [10, 11]. В качестве примера на рис. 2 приводятся АСМ изображения поверхности пленки, подвергнутой щелочному гидролизу, проведенному после термолиза при 300ºС.

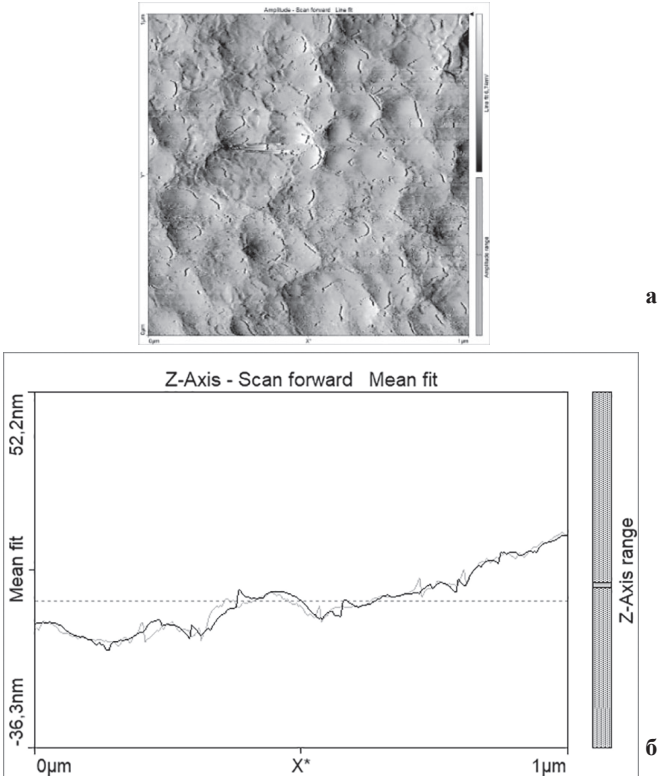


Рис. 2. АСМ-изображение свободной поверхности сополимера, термолизованого до 300°С и выдержанного в двухнормальном растворе щелочи 48 часов: амплитуды (а), профиль выбранной площади поверхности (б).

Обращает на себя внимание развитая шероховатость поверхности образца, характерная для пленочных образцов с пористой структурой.

Заключение

В заключение следует сказать, что выполненное исследование связано с проблемой разработки пористых полимерных пленок, перспективных для изготовления ультра- и нанофильтрационных мембран в различных технологических применениях. Более конкретно – с задачей изготовления мембранных материалов на основе освоенного промышленностью производства полиимида ПМ. Результаты работы позволяют оценить различия хемодеструкционных процессов с использованием кислых и основных сред.

Благодарности

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

Литература

1. Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M. A., Smirnov A.V., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka E.M., Effect of domain structure of segmented poly(urethane-imide) membranes with polycaprolactone soft blocks on dehydration of n-propanol via pervaporation // Polymers. 2018. 10(11). P.1222 DOI:10.3390/polym10111222.
2. Liu Li-F., Cai Zhi-B, Shen J.-N., Wu Li-X., Hoek E. M.V., Gao C.-J., Fabrication and characterization of a novel poly(amide-urethane-imide) TFC reverse osmosis membrane with chlorine-tolerant property// Journal of Membrane Science. 2014. v. 469. P. 397–409 DOI:10.1016/j. memsci.2014.06.029.
3. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R., Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroimide-containing poly(urethane-imide) hybrid membranes: Synthesis, characterization and gas-transport properties//Separation and Purification Technology. 2013, vol. 111, P. 108–118 DOI:10.1016/j.seppur.2013.03.035.
4. Ye H., Li J., Lin Y., Chen J., Chen C., Preparation and pervaporation performances of pea-based polyurethaneurea and polyurethaneimide membranes to benzene/cyclohexane mixture//Journal of Macromolecular Science^{w}, 2008. Part A: Pure and Applied Chemistry vol. 45, P. 563–571. DOI: 10.1080/10601320802100697.
5. US Patent #4,929,358. May 29,1990, Koenitzer B.A. Polyurethane-imide membranes and ther use for the separation of aromatics from non-aromatics.
6. Gallyamov A.A., Structure, properties and application of polyurethane destruction by amines – de-amines and polyamines, 2017, https://elar.usfeu.ru/handle/123456789/5334.
7. Bykova E.N., Gofman I.V., Ivankova E.M., Nikolaeva A.L., Yakimansky A.V., Ivanova O.S., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Influence of nanoparticles of various types as fillers on resistance to hydrolysis of films of heat-resistant polyimide//Nanosystems. Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. P. 10, 6, 666 – 673 DOI:10.17586/2220-8054-2019-10-6-666-673.
8. Takeichi T., Yamazaki Y., Zuo M., Ito A., Matsumoto A., Inagaki M., Preparation of porous carbon films by the pyrolysis of poly(urethane-imide) films and their pore characteristics // Carbon. 2001. vol. 39, P. 257–265 DOI:10.1016/s0008-6223(00)00117-2.
9. Li Z., Liu J., Zheng K.-S., Preparation of carbon membranes from poly(urethane–imide) and poly-imide copolymers. //New Carbon Materials, 2009. vol.47(12), P. 2943–2944 DOI:10.1016/j.carbon.2009.06.016.
10. Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Anokhina T.S., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V., Kudryavtsev V.V., Selective destruction of soluble polyurethaneimide as novel approach for fabrication of insoluble polyimide films //Polymers. 2022. vol. 14(19). P. 4130. DOI:10.3390/polym14194130 - 02 Oct 2022.
11. Sukhanova T.E., Didenko A.L., Borisov Il.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G., Nesterova A.S., Kobykhno I.A., Kudryavtsev V.V., Volkov A.V. Morphological analysis of poly(4,4′-oxydiphenylene-pyromellitimide)-based organic solvent nanofiltration membranes formed by the solution method // Membranes. 2022. vol. 12(12), P. 1235 DOI:10.3390/membranes12121235.