

УДК 541(64+61+127)

**КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ
ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ**

Китаев Г. А., Крупина Т. Л.

Рассматриваются результаты исследования процессов набухания и растворения в водных щелочных растворах полиимидных пленок на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Экспериментальные данные обобщены в форме кинетических уравнений, количественно описывающих взаимосвязанные процессы набухания и растворения, что существенно дополняет и расширяет представления о щелочном гидролизе полиимидов, развитые в работах других исследователей.

Высокая термическая стойкость в сочетании с хорошими механическими и диэлектрическими характеристиками обусловили широкое применение полипиромеллитимидных (ППИ) материалов во многих отраслях промышленности [1]. К сожалению, эти материалы имеют невысокую химическую стойкость по отношению к агрессивным средам, особенно к водным растворам щелочей [2–4]. Один из вариантов количественной оценки химической устойчивости состоит в использовании физико-химических закономерностей процессов набухания и растворения.

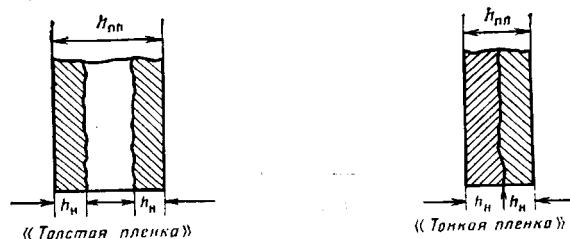
Объектами исследования служили полиимидные пленки марки ПМ-1 толщиной 40 и 90 мкм. Образцы пленок размером $4 \times 1 \text{ см}^2$ (общая площадь поверхности образца $S_{\text{пл}}=8 \text{ см}^2$ с обеих сторон) загружали в стеклянные пробирки, заполненные водным раствором щелочи, $V_p=10 \text{ см}^3$, после чего пробирки помещали в терmostat. Через заданные интервалы времени определяли массу образца m_t взвешиванием на аналитических весах, а также содержание полиимida в щелочном растворе путем его фотометрирования на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Использовали кварцевые кюветы толщиной 0,5 см. Растворами сравнения служили растворы едкого натра, которые применяли для травления.

Известно, что в результате щелочного гидролиза ППИ конечными продуктами являются пиромеллитовая кислота (ПК) и диаминодифениловый эфир (ДЭ) [4]. По нашим данным (рис. 1), максимумы поглощения индивидуальных кислоты и эфира лежат при $\lambda=222, 257 \text{ нм}$, а мольные коэффициенты экстинкции $\varepsilon_{222}=13330$ и $\varepsilon_{257}=13086 \text{ л/см}\cdot\text{моль}$.

Для определения концентраций кислоты c_k и эфира c_a были построены градуировочные графики по данным измерения оптической плотности D_{222} для определения c_k и D_{257} для определения c_a при одновременном содержании в растворе мономеров в равных концентрациях, так как в твердом полиимиде отношение $(c_a : c_k)_{\text{ППИ}}$ приблизительно равно единице. Закон Ламберта – Бера выполняется до $c_k = c_a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Количество растворителя, поглощенного образцом пленки ППИ, рассчитывали, зная массу образца до опыта ко времени t и массу полиимida, перешедшего в объем растворителя за время t , равную $m_p = m_k + m_a = c_k V_p M_k + c_a V_p M_a$, где M_k и M_a – молекулярные массы ПК и ДЭ.

В выполнении нами исследований внимание сосредоточено на изменении массы образца ПИ и на контроле количества ПК и ДЭ, перешедших в раствор гидроксида натрия. Начнем обсуждение с рассмотрения процесса набухания, который для образцов в форме пленок можно представить схемой



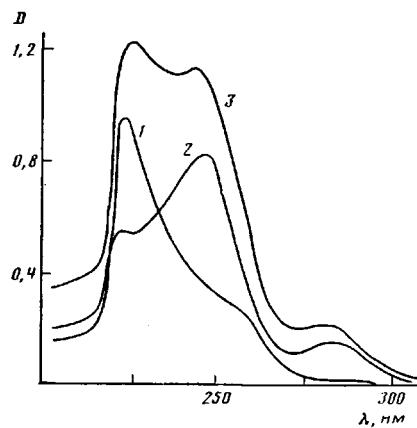


Рис. 1

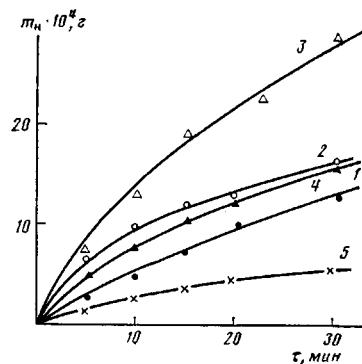


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения ПК (1), ДЭ (2) и их эквимольной смеси (3) в водном растворе NaOH с концентрацией 0,25 моль/л; $c_K=c_3=10^{-4}$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые набухания пленок ПМ-1 толщиной 40 (1-3) и 90 мкм (4, 5) в растворе NaOH с концентрацией 0,25 (1, 2, 5) и 10,0 моль/л (3, 4). $T=313$ (1, 3, 4, 5) и 323 К (2)

При контакте образца пленки с водными растворами начинается процесс набухания, в результате которого с обеих сторон пленки формируется слой набухшего полимера толщиной h_n . Скорость процесса набухания выражается уравнением

$$\frac{dm_n}{d\tau} = k_n \frac{S_{pl}}{V_p} (m_{n\infty} - m_n) (h_{pl} - 2h_n), \quad (1)$$

где k_n — наблюдаемая константа скорости набухания; S_{pl}/V_p — плотность загрузки; $m_{n\infty}$ — предельная масса поглощенного растворителя. Множитель $(h_{pl} - 2h_n)$ учитывает естественное ограничение, накладывающееся на процесс набухания. Очевидно, что масса поглощенного за время τ растворителя $m_n = S_{pl} h_n \rho_n$. Поэтому уравнение (1) примет вид

$$\frac{dm_n}{d\tau} = \frac{k_n 2}{V_p \rho_n} (m_{n\infty} - m_n) (0,5 S_{pl} h_{pl} \rho_n - m_n) \quad (2)$$

Здесь ρ_n — плотность растворителя в объеме полимера, значение которой неизвестно. Применим уравнение (2) к процессу набухания толстых пле-

Таблица 1

Термодинамические и кинетические параметры процесса набухания полимида ПМ-1 в водных растворах гидроокиси натрия с концентрацией 0,25 и 10 моль/л

Толщина пленки, мкм	[NaOH], моль/л	ΔH_n , кДж/моль	$m_{n\infty}^* \cdot 10^3$, г	E_n , кДж/моль	k_n^0 , мин ⁻¹	n_{III}
40	0,25	35,33	7,29	3,33	0,26	0,18
	10,0	30,13	9,7	4,39	0,19	
90	0,25	37,41	3,4	7,69	0,56	0,063
	10	37,56	7,48	8,31	0,72	

* При 323 К.

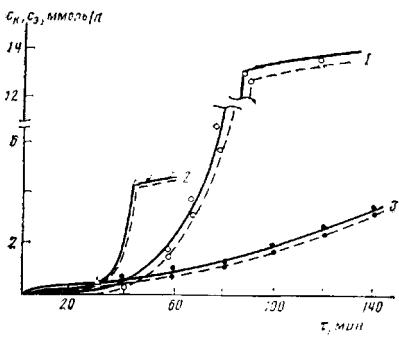


Рис. 3

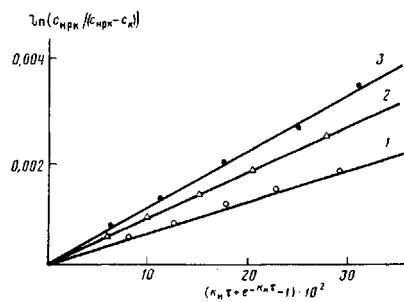


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые растворения пленки ПМ-1 толщиной 90 (1) и 40 мкм (2, 3) в щелочном растворе. Сплошная линия — накопление кислотной составляющей, штриховая — эфирной. $[\text{NaOH}] = 10,0$ (1, 2) и 0,25 моль/л (3). $T = 343$ K

Рис. 4. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых растворения пленки ПМ-1 в растворе NaOH с концентрацией 0,25 моль/л. $T = 313$ (1), 323 (2), 333 K (3)

нок ($0,5S_{\text{пл}}h_{\text{пл}}\rho \gg m_h$), когда интегральная форма этого уравнения принимает вид

$$\ln \frac{m_{h\infty}}{m_{h\infty} - m_h} = \frac{k_h S_{\text{пл}} h_{\text{пл}}}{V_p} \tau = k_h' \tau \quad (3)$$

Для практического использования, так как неизвестна величина $m_{h\infty}$, уравнение (3) целесообразно разложить в степенной ряд и после простых преобразований привести к виду

$$\frac{1}{m_h} = \frac{1}{m_{h\infty}} + \frac{1}{k_h' m_{h\infty}} \frac{1}{\tau}, \quad (4)$$

удобному для обработки кинетических кривых набухания (рис. 2).

Найденные при нескольких температурах (313–353 K с интервалом 10 K) значения $m_{h\infty}$ и k_h позволили вычислить ΔH_h и E_h — теплоту и энергию активации процесса набухания. Результаты обработки экспериментальных данных по набуханию пленок ПМ-1 сведены в табл. 1. Скорость набухания любого полиимида может быть рассчитана по уравнению

$$\frac{dm_h}{d\tau} = k_h^0 \exp\left(-\frac{E_h}{RT}\right) \frac{S_{\text{пл}}}{V_p} c_{\text{щ}}^{n_{\text{щ}}} (m_{h\infty} - m_h) (h_{\text{пл}} - 2h_h), \quad (5)$$

где $c_{\text{щ}}$ — концентрация щелочи, $n_{\text{щ}}$ — кинетический порядок по концентрации щелочи.

Типичные кривые растворения полиимида пленки ПМ-1 представлены на рис. 3. Главная особенность процесса растворения состоит в том, что он идет с ускорением, которое можно понять, если согласиться с утверждением — скорость процесса растворения пропорциональна степени набухания

$$\alpha_{ht} = m_h/m_{h\infty} = 1 - e^{-k_h' \tau} \quad (6)$$

Следовательно,

$$\frac{dm_p}{d\tau} = k_p \frac{S_{\text{пл}}}{V_p} (m_{p\infty} - m_p) \frac{m_h}{m_{h\infty}}, \quad (7)$$

где k_p — константа скорости растворения; $m_{p\infty}$ — масса перешедшего в раствор ППИ, пропорциональная концентрации насыщенного раствора. $m_p = c_k V_p M_k + c_s V_p M_s$ — масса растворившейся полиимида пленки ко времени τ , рассчитанная по c_k и c_s , накопившихся за время τ в объеме раствора V_p .

При полном растворении пленки небольших размеров концентрации кислоты и эфира в щелочном растворе меньше их концентраций в насыщенных растворах $c_k < c_{\text{НРК}}$ и $c_s < c_{\text{НРЭ}}$, причем отношение концентраций в растворе равно отношению содержания кислотной и эфирной составляю-

щей в пленке ППИ, $(c_a/c_k)_p = (c_a/c_k)_{\text{ППИ}}$, оно постоянно и приблизительно равно единице. Эти отношения использованы нами в качестве критерия для расчленения процесса на следующие стадии.

Стадия 1. Растворение нарушенного поверхностного слоя полимера. На этой стадии $(c_a/c_k)_p \neq (c_a/c_k)_{\text{ППИ}}$ оно со временем меняется пока не будет достигнуто постоянное значение для данной марки полиимида $(c_a/c_k)_p = (c_a/c_k)_{\text{ППИ}}$. На данной стадии процесс растворения, естественно, не описывается уравнением (7). Продолжительность первой стадии процесса зависит главным образом от температуры и занимает от 10 до 30 мин.

Стадия 2. Нарушенный поверхностный слой снят. Продолжается формирование набухшего слоя (уравнение (3)) и одновременно растворение полиимидной пленки. На этой стадии $(c_a/c_k)_p = (c_a/c_k)_{\text{ППИ}}$ сохраняется постоянным, следовательно, в единицу времени, с единицы поверхности пленки в объем раствора переходит одинаковое мольное количество ПК и ДЭ, т. е. набухший полимер растворяется как единое целое. Учитывая сказанное, а также очевидность выражения

$$m_p = m_k + m_o = c_k V_p [M_k + (c_a/c_k)_{\text{ППИ}} M_a] \quad (8)$$

и переходя к мольным концентрациям, запишем дифференциальное уравнение (7) в форме

$$\frac{dc_k}{d\tau} = k_p \frac{S_{\text{пл}}}{V_p} (c_{\text{врк}} - c_k) (1 - e^{-k_k' \tau}), \quad (9)$$

которое после интегрирования примет вид

$$\ln \frac{c_{\text{врк}}}{c_{\text{врк}} - c_k} = \frac{k_p}{k_k h_{\text{пл}}} (k_k' \tau + e^{-k_k' \tau} - 1) \quad (10)$$

Графические анаморфозы уравнения (10) представлены на рис. 4. Результаты обработки кинетики растворения по этому уравнению сведены в табл. 2. Скорость процесса растворения полиимидной пленки рассчитывается по уравнению

$$\frac{dm_p}{d\tau} = k_p^0 \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) \frac{S_{\text{пл}}}{V_p} c_{\text{щ}}^{n_{\text{щ}}} (m_{p\infty} - m_p) \alpha_{\text{нт}} \quad (11)$$

Порядок по щелочи определяли по общепринятой методике [5].

Стадия 3. По мере растворения толщина пленки уменьшается и приближается к толщине набухшего слоя $h_{\text{пл}} \rightarrow 2h_{\text{в}}$. Зависимость скорости растворения от степени набухания снимается, $\alpha_{\text{нт}} \rightarrow 1$. Скорость растворения оставшейся целиком набухшей пленки достигает максимального значения, при котором заканчивается полное растворение пленки.

Стадия 4. Реализуется в тех случаях, когда плотность загрузки $S_{\text{пл}}/V_p$ взята настолько большой, что при растворении образца достигаются концентрации насыщенных растворов, причем сначала $c_{\text{ирк}}$, а затем $c_{\text{врк}}$, поскольку $c_{\text{ирк}} < c_{\text{врк}}$ (табл. 2). Главная особенность этой стадии процесса

Таблица 2

Термодинамические и кинетические параметры процесса растворения полиимидной пленки ПМ-1 в водных растворах гидроокиси натрия с концентрацией 0,25 и 10 моль/л

Толщина пленки, мкм	[NaOH], моль/л	$c_{\text{ирк}}^* \cdot 10^2$, моль/л	$\Delta H_{\text{ирк}}$, кДж/моль	$c_{\text{врк}}^* \cdot 10^2$, моль/л	$\Delta H_{\text{врк}}$, кДж/моль	k_p^0 , см/мин	$n_{\text{щ}}$
40	0,25	3,13	15,32	2,67	15,32	15,6	-0,33
	10	1,62	27,4	0,96	33,7	3,4	
90	0,25	5,3	27,2	4,62	23,8	1,5	-0,2
	10	12,39	21,54	9,28	17,4	0,78	

* При 323 К.

состоит в следующем. В растворе достигается $c_{\text{иро}}$, но полиимид продолжает растворяться, причем в раствор переходят в отношении $(c_s/c_k)_{\text{ПИИ}} = \text{const}$ и эфирная и кислотная составляющая. Пиромеллитовая кислота остается в фазе раствора, так как пока $c_k < c_{\text{ирк}}$. Диаминодифениловый эфир, наоборот, выделяется в самостоятельную фазу из пересыщенного раствора в форме гидратированного геля, скапливающегося на дне реакционного сосуда.

Такое течение процесса продолжается до тех пор, пока не будет достигнута концентрация насыщения $c_{\text{ирк}}$ и не установится равновесие между набухшей полиимидной пленкой, гелем гидратированного эфира и водным щелочным раствором, насыщенным ПК и ДЭ.

В заключение отметим, что достоверную информацию о термодинамике и кинетике можно получить только при изучении взаимосвязанных, одновременно протекающих процессов набухания и растворения полиимидных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
2. Власова К. Н., Самохвалова А. В., Руженцева Г. А. // Пласт. массы. 1971. № 11. С. 56.
3. Абрюва Н. А., Котон М. М., Прохорова Л. К. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 409.
4. Красовский А. Н., Редрова Т. Т., Алесовский В. Б. // Докл. АН ССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1412.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. 463 с.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.IX.1985

KINETICS OF SWELLING AND DISSOLUTION OF POLYPYROMELLITE IMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM ALKALI

Kitaev G. A., Krupina T. L.

Summary

Swelling and dissolution of polyimide films on the basis of pyromellite dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester in aqueous alkaline solutions have been studied. The experimental results are presented in the form of kinetic equations describing quantitatively the correlated swelling and dissolution processes and give the essential new information about the alkaline hydrolysis of polyimides.