

УДК 541(127+183+64)

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ОСТАТОЧНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ИЗ ПОЛИЭФИРИМИДА¹

© 2002 г. А. Д. Алиев*, А. Е. Чалых*, В. К. Герасимов*, Е. В. Балашова*,
А. Ю. Алентьев**, Ю. П. Ямпольский**, В. Ю. Степаненко*

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.07.2001 г.
Принята в печать 12.02.2002 г.

При исследовании пленок полиэфиримида методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ТГА, ДСК выявлено присутствие в них остаточного растворителя (хлороформа). Показано, что остаточный растворитель находится в полимере в двух формах – свободной иочно связанной с полимерной матрицей. Находящийся в объеме полимера растворитель полностью удаляется при высокотемпературном отжиге, а также при длительном хранении при нормальных условиях. Связанный с матрицей растворитель остается в полимере в количестве 0.3–0.5 мас. %. Рассчитаны коэффициенты диффузии хлороформа, исходя из анализа поверхности мембран и распределения сорбата в объеме мембранны, и значения кажущихся энергий активации диффузии.

Одна из проблем полимерного материаловедения, изучению которой уделяется незаслуженно мало внимания, связана с влиянием остаточного растворителя на физико-химические характеристики полимерных композитов. С этой проблемой достаточно часто сталкиваются при смешении полимеров, получении пленочных материалов и мембран, покрытий и волокон с использованием (на промежуточных стадиях переработки) растворителя или смеси растворителей. Принято считать, что после их десорбции в процессе сушки (по результатам гравиметрических исследований) материал готов, а остаточный растворитель прочно связан функциональными группами полимерных цепей и не влияет на свойства полученных материалов.

Наиболее ярко, по нашему мнению, влияние остаточного растворителя проявляется при изготовлении газоразделительных асимметричных и

композиционных мембран. Как правило, мембранны готовятся из растворов, формируются на подложках и в дальнейшем подвергаются сушке до постоянной массы [1]. Считается, что такие мембранны в достаточной мере соответствуют предъявляемым к ним требованиям и в процессе их эксплуатации демонстрируют стабильные характеристики. Тем не менее известно, что условия сушки сказываются на газоразделительных характеристиках и морфологии мембран [2]. Например, транспортные свойства полимида мембран [3] и пленок [4, 5] сильно зависят от количества остаточного растворителя и способа его удаления. В работе [4] показано, что даже при длительном отжиге при 200°C (до 80 ч) в пленках остается около 1% растворителя. При этом проницаемость пленок и их селективность повышаются за счет увеличения растворимости газов. Однако такой эффект далеко не всегда воспроизводится при переходе к другим системам. Так, в работе [5] на примере сополимида показано, что лишь для одного сополимера зафиксировано увеличение селективности и проницаемости при удалении остаточного растворителя. Для других сополимеров наблюдается повышение газопроницаемости и снижение селективности.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

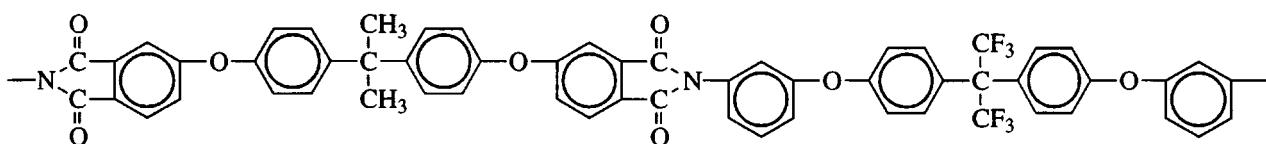
Проблема остаточного растворителя представляет интерес и с фундаментальной точки зрения, поскольку ее решение позволит ответить на вопрос, какова природа тех сорбционных центров, на которых прочно связываются молекулы растворителя. Очевидно, что знание механизма сольватации позволит выбирать рациональный путь удаления растворителя и стабилизации газоразделительных свойств мембран.

Цель настоящей работы – исследование диффузионного поведения остаточного растворителя в пленках полиэфиримида (ПЭИ). Выбор объекта исследования обусловлен тем, что этот полимер де-

монстрирует уникальные газоразделительные свойства [6] и является перспективным мембранным материалом, однако его газоразделительные характеристики существенно зависят от способа сушки пленки и содержания остаточного растворителя [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПЭИ со следующей структурой мономерного звена:



($M_w = 4 \times 10^4$ и $M_w/M_n \approx 2,3$, $T_c = 180^\circ\text{C}$).

Пленки ПЭИ толщиной 30–40 мкм формировали из разбавленных растворов (~1 мас. %) в хлороформе поливом на целлофановую подложку. Процесс пленкообразования проводили ступенчато: при нормальных условиях до постоянной массы (количество остаточного растворителя² ~20 мас. %), затем сушкой в вакууме при 60°C до постоянной массы (количество остаточного растворителя на этом этапе составляло ~6–10 мас. %; температура стеклования полученных таким образом пленок, согласно данным ДСК, ~130°C).

Часть образцов подвергали высокотемпературному отжигу при температурах от 100 до 220°C , т.е. выше и ниже температур стеклования. Продолжительность отжига при каждой температуре варьировали от 5 мин до 2 ч. Скорость охлаждения образцов не превышала 1 град/мин.

Приготовленные таким образом пленки исследовали интегральными (ДСК, ТГА) и локальным (рентгеновским микроанализом) методами. Методики проведения ДСК и ТГА не отличались от традиционных, скорость подъема температуры составляла 5 град/мин.

Измерения методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа проводили с поверхности пленок как со стороны воздуха, так и со стороны целлофана после его отделения, а также на поперечных срезах пленок после их ультрамикротомирования. Методика препарирования образцов для просмотра и микроанализа не

отличалась от описанной в работе [8]. В предварительных экспериментах было показано, что ПЭИ в выбранных условиях анализа (ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 10^{-9} А) не подвергается радиационной и термической деструкции.

В процессе анализа регистрировали интенсивность характеристического излучения легких элементов – C, O, F, Cl. Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения, полученный с поверхности пленки, приведен на рис. 1. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения WinEDS³. Определяли процентное содержание элементов, входящих в состав мономерного звена ПЭИ, и хлора в хлороформе. Показано, что наблюдается количественное согласие между химическим составом мономерного звена и результатами рентгеновского микроанализа.

О распределении хлороформа по сечению пленок и его содержании в поверхностных слоях судили по интенсивности K_α -линии характеристического излучения хлора. Предварительными экспериментами было показано, что в зависимости от условий получения, сушки и хранения исходная концентрация хлороформа в пленках изменялась от 5 до 8 мас. %.

Транспортные параметры пленок ПЭИ изучали масс-спектрометрическим методом (Balzers QMG-420) для двух образцов: пленок с остаточным содержанием хлороформа ~8% (сушка в вакууме до постоянной массы при 60°C) и пленок с содержанием растворителя ~5% (сушка в вакууме

² Установлено с помощью ТГА.

³ С учетом ZAF-коррекции.

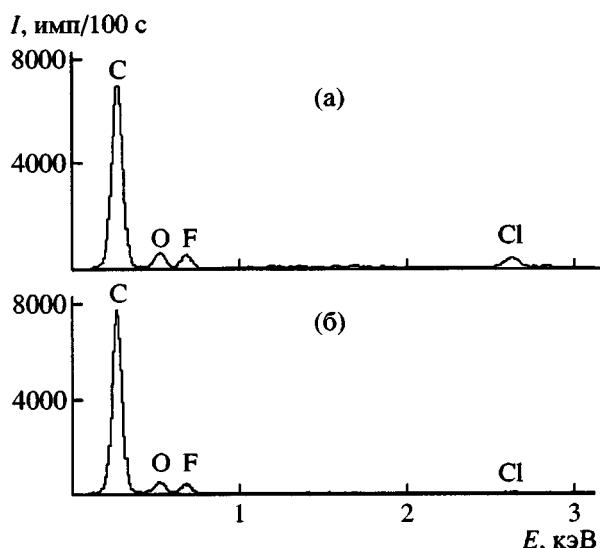


Рис. 1. Спектры характеристического рентгеновского излучения с поверхности ПЭИ (со стороны целлофана) до (а) и после отжига (б) в течение 2 ч при 180°C.

при 60°C и кондиционирование на воздухе в течение 2 месяцев).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поверхности пленок

На рис. 2 обобщены экспериментальные данные по элементному составу поверхности пленок ПЭИ в зависимости от температуры отжига. Видно, что содержание элементов, входящих в состав мономерного звена полимера (C, O, F), не изменяется с увеличением температуры и продолжительности отжига. Этот результат находится в

удовлетворительном согласии с данными ТГА, которые показывают, что термораспад ПЭИ начинается при 470°C. Поэтому в дальнейшем систематические исследования касались только анализа изменения интенсивности K_{α} -линии хлора, связанной с содержанием хлороформа в пленке.

На рис. 3 представлены данные по десорбции хлороформа по результатам микроанализа и ТГА. Обращают на себя внимание два факта. Во-первых, это различные положения температурных интервалов десорбции. Так, при отжиге в течение 2 ч при фиксированной температуре начало десорбции наблюдается при 80°C, окончание – при 180°C, что совпадает с температурой стеклования полимера. При непрерывном нагревании со скоростью 5 град/мин начало процесса сдвигается до 130°C, что соответствует расстекловыванию исходной пленки с остаточным растворителем, окончание процесса десорбции – при 200°C. Очевидно, что это связано с различными температурно-временными условиями проведения процесса.

Во-вторых, несмотря на столь высокие температуры отжига, на 120°C превышающие температуру кипения чистого хлороформа и на 20–50°C температуру стеклования полимера, в пленках остается ~0.5 мас. % прочно связанного хлороформа. Можно предполагать, что его выход происходит одновременно с термодеструкцией полимера. Это означает, что энергия связывания растворителя с полимерной матрицей не ниже энергии разрыва химических связей в ПЭИ.

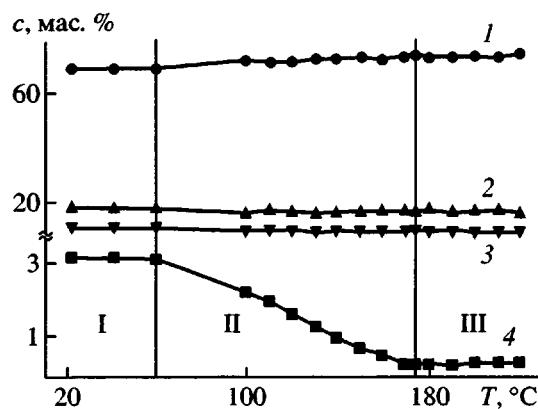


Рис. 2. Изменение процентного содержания элементов C (1), O (2), F (3) и Cl (4) в поверхностном слое пленки ПЭИ (со стороны целлофана) в зависимости от температуры отжига. Продолжительность отжига 2 ч.

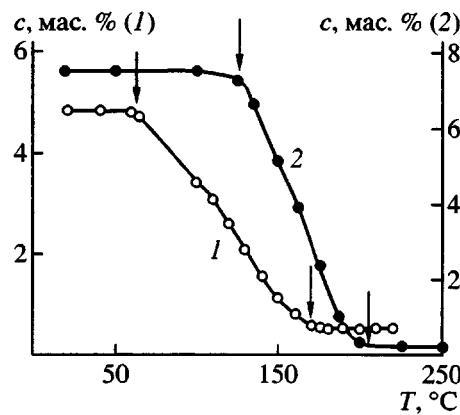


Рис. 3. Кинетические кривые десорбции хлороформа в зависимости от температуры отжига по данным рентгеноспектрального микроанализа (1) и ТГА (2). Стрелками обозначены начало и конец процесса десорбции.

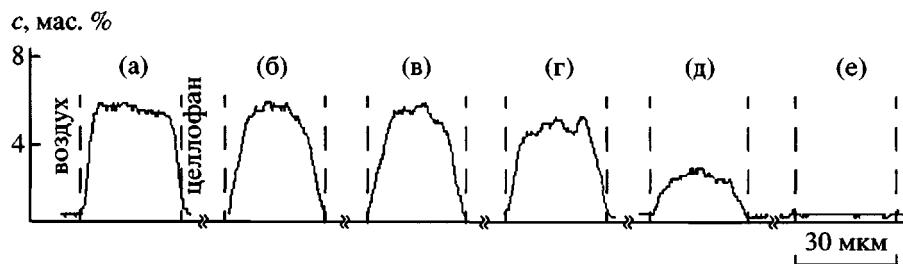


Рис. 4. Изменение содержания хлороформа в мембранах ПЭИ в зависимости от условий отжига: а – исходный ПЭИ, б–е – ПЭИ, отожженный при 100 (б, в), 140 (г, д) и 180°C (е). Продолжительность отжига 1 (б), 2 (в, д, е) и 0.5 ч (г).

Анализ поперечных срезов пленок

В связи с тем, что продольные размеры зоны генерации рентгеновского излучения в полимерах составляют ~ 3 мкм [8], описанную выше информацию о содержании хлороформа следует относить к приповерхностным областям пленок. Поэтому представлялось интересным исследовать характер распределения и кинетику его изменения по толщине образцов также в процессе термического отжига.

Анализ представленных на рис. 4 концентрационных профилей распределения хлороформа показал, что на исходных образцах (рис. 4а) профиль распределения близок к П-образному, т.е. в центре образца концентрация постоянна, а десорбция происходит из слоя малой толщины вблизи от поверхностей раздела. Такое состояние устойчиво при температурах ниже 80°C и времени наблюдения ~ 24 ч.

Термический отжиг таких образцов при температурах выше 80°C приводит к закономерному изменению характера распределения концентрации остаточного растворителя по сечению пленки (рис. 4). Из рисунка видно, что эволюция концентрационного профиля остаточного растворителя несмотря на то, что матрица находится в стеклообразном состоянии, полностью соответствует процессу десорбции вещества из тела конечной толщины, описанному в работе [9]. На первой стадии по мере увеличения продолжительности отжига концентрация хлороформа в центре пленки остается постоянной, а основные изменения происходят вблизи межфазных границ. На второй стадии, когда два фронта десорбции сталкиваются, уменьшается концентрация и в центре образца. С повышением температуры характер эволюции концентрационного профиля остается тем же, увеличивается лишь скорость перераспределения компонентов по объему. Полная десорбция хлороформа из объема насту-

пает лишь при отжиге пленки при $T \sim T_c$ в течение 2 ч.

Таким образом, информация, полученная при анализе поверхности и объема, находится в хорошем согласии.

Коэффициенты диффузии хлороформа

Традиционно распределение диффузанта по сечению (координата x) в процессе десорбции из тела ограниченной толщины l ($0 \leq x \leq l$), предварительно насыщенного диффузантом до концентрации $c(x, 0) = c_0$, и $c(x, t) = 0$, $c(l, t) = 0$ при $t > 0$ описывается уравнением [9]

$$c(x, t) = \frac{4}{\pi} c_0 \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2k+1} \times \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} D t \right] \sin \left[\frac{(2k+1)\pi}{l} x \right] \right\}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, k – целочисленная константа. Применимость уравнения (1) иллюстрирует рис. 5, на котором представлены экспериментальные значения (точки) интенсивности характеристического рентгеновского излучения хлора по сечению пленки ПЭИ и теоретически рассчитанная зависимость $c(x, t)$ при $k = 2$. Можно видеть удовлетворительное количественное согласие.

Из уравнения (1) следует, во-первых, что общее количество вещества в любой момент времени в образце определяется соотношением

$$M(t) = \int_0^l c(x, t) dx = \frac{8}{\pi^2} c_0 l \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2k+1} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} D t \right] \right\} \quad (2)$$

Во-вторых, решение уравнения (1) для тонкого приповерхностного слоя, сравнимого с размерами зоны генерации рентгеновского излучения, и $k = 0$ имеет вид

$$\begin{aligned} M(t)_x &= \int_0^x c(x, t) dx = \\ &= \frac{4}{\pi^2} c_0 \exp\left[-\frac{\pi^2}{l^2} D t\right] \left[1 - \cos\left(\frac{x}{l}\pi\right)\right] \end{aligned} \quad (3)$$

В-третьих, концентрация диффузанта в центре образца ($x = l/2$) определяется выражением

$$c\left(x = \frac{l}{2}, t\right) = \frac{4}{\pi} c_0 \exp\left[-\frac{\pi^2}{l^2} D t\right] \quad (4)$$

Все эти уравнения были использованы при обработке полученных экспериментальных данных по анализу приповерхностного слоя, распределения концентрации хлороформа по сечению образца и изменения концентрации в центре пленки. Расчет коэффициентов диффузии проводили тремя способами: из результатов исследования поверхности пленки по уравнению (3), записанному в

виде $D = \frac{l^2}{\pi^2 t} \ln[M_{x,t=0}/M(t)_x]$; из исследования профилей распределения интенсивности по уравнению (4),

представленному в виде $D = \frac{l^2}{\pi^2 t} \ln[c_0/c(l/2, t)]$; со-

поставлением экспериментальных профилей концентрации с расчетными, полученными по уравнению (1) и определенными по уравнению (3) коэффициентами диффузии.

Результаты расчета коэффициентов диффузии приведены на рис. 6. Видно, что во всем интервале исследованных температур имеет место линейная зависимость в координатах уравнения Аррениуса. Результаты определения D по объему и поверхности близки между собой, кажущиеся энергии активации диффузии совпадают, различия проявляются только в предэкспоненциальном множителе.

Полученные численные значения кажущихся энергий активации диффузии хлороформа ($E_D = 36.5$ кДж/моль) близки к средним значениям энергий активации диффузии газов в ПЭИ (таблица).

Таким образом, исследования кинетики десорбции хлороформа из ПЭИ показали, что исходные пленки следует рассматривать как неравновесные системы. Эта неравновесность связана прежде всего с наличием достаточно большого

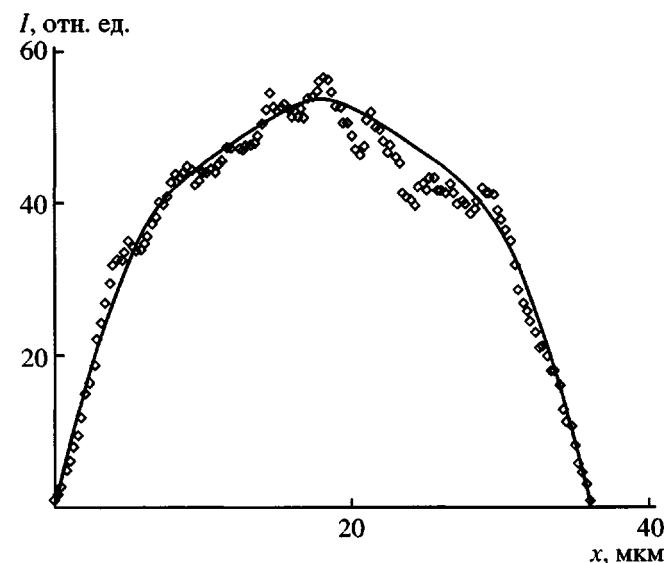


Рис. 5. Распределение интенсивности характеристического излучения $K_\alpha Cl$ по сечению мембранны и его описание уравнением (1). Продолжительность отжига 2 ч, температура 140°C. Пояснения в тексте.

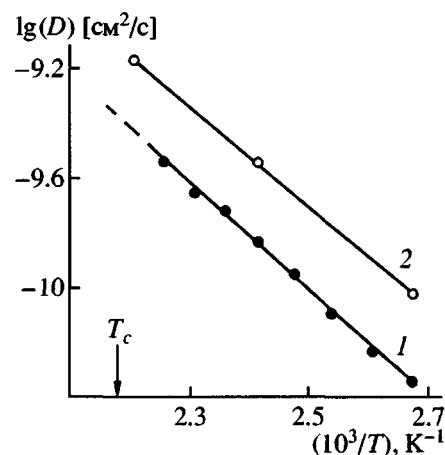


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии хлороформа в ПЭИ в координатах уравнения Аррениуса. Зависимость 1 – рассчитана по анализу поверхности мембран, 2 – по распределению сорбата в объеме мембраны.

количества остаточного растворителя. Остаточный растворитель ($c_{ост}$) по своим кинетическим и термодинамическим характеристикам существует в стеклообразной матрице ПЭИ в двух состояниях – подвижном ($c(x, t)$) и прочно связанном ($c_{связ}$). Подвижная мода удаляется при высокотемпературном отжиге или длительном хранении при нормальных условиях. Влияние подвижной моды на транспортные характеристики ПЭИ приведены в таблице.

Изменение транспортных характеристик* ПЭИ в процессе хранения пленок

Образец	Газ	P, Баррер**	D × 10 ⁸ , см ² /с	E _D , кДж/моль	Пары газов	P ₁ /P ₂
Сушка в вакууме до постоянной массы (8 мас. %)	O ₂	0.807	2.3	17.5	O ₂ /N ₂	4.7
	N ₂	0.173	0.83	32.2	CO ₂ /CH ₄	19
	CO ₂	2.76	0.61	26.3	H ₂ /CH ₄	60
	CH ₄	0.148	0.31	27.1	He/N ₂	61
Сушка в вакууме + 2 месяца кондиционирования, (5 мас. %)	O ₂	0.675	1.9	13.7	O ₂ /N ₂	8.4
	N ₂	0.081	0.71	26.9	CO ₂ /CH ₄	38
	CO ₂	2.16	0.43	26.9	H ₂ /CH ₄	119
	CH ₄	0.056	0.18	20.3	He/N ₂	105

* Транспортные параметры измерены при 35°C.

** 1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³ (н.у) см/см² с см рт. ст.

Коэффициенты диффузии, характеризующие трансляционную подвижность молекул хлороформа этой моды, изменяются в интервале от 6 × 10⁻¹⁰ см²/с при 180°C до 6 × 10⁻¹³ см²/с при 20°C.

Для характеристики кинетики десорбции подвижной моды растворителя воспользуемся понятием времени диффузионной релаксации [10, 11]

$$\tau_D = \frac{l^2}{2Dk}, \quad (5)$$

которое с физической точки зрения характеризует время, необходимое для практически полной десорбции $c(x, t)$. Здесь k – коэффициент растворимости сорбата. При расчете принято $k = 0.3$ (при 20°C) [3].

Оценки показывают, что при 180°C время $\tau_D = 11$ ч, а при нормальных условиях $\tau_D = 1.3 \times 10^4$ ч. Эти величины согласуются с результатами экспериментальных наблюдений по изменениям транспортных свойств пленок в процессе их хранения.

В заключение следует обратить внимание на прочно связанную с полимерной матрицей моду хлороформа. Доля этой моды невелика $c_{\text{связ}} = 0.3\text{--}0.5$ мас. %, а энергия связи ее с матрицей полимера, как уже отмечалось выше, сравнима с энергией деструкции полимера. В этой связи особый интерес представляет механизм иммобилизации молекул хлороформа в матрице ПЭИ, требующий специального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранные технологии, М.: Мир, 1999.
2. Kesting R.E., Fritzsche A.K. Polymeric Gas Separations Membranes. New York: Wiley, 1993. Ch. 3.
3. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes, Applications, Fabrications and Properties, Tokyo; Amsterdam: Kodasha LTD, Gordon and Breach Publ., 1996.
4. Joly C., Le Cerf D., Chappay C., Langevin D., Muller G. // Separation and Purification Technology. 1999. V. 16. P. 47.
5. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1025.
6. Алентьев А.Ю., Казакова Г.В., Платэ Н.А., Рusanov A.L., Хенис Дж.М.С., Шевелева Т.С., Ямпольский Ю.П. Пат. 2102128 Россия. 1998.
7. Попов А.В., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Рusanov A.L. // Тез. докл. II Всероссийского Каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. С 3-84.
8. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроскопический анализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.
9. Crank J., Park G. Diffusion in Polymers. London; New York: Acad. Press, 1968.
10. Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2304.
11. Золотарев П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1514.

The Kinetics of Desorption of a Residual Solvent from Poly(ether imide)

**A. D. Aliev*, A. E. Chalykh*, V. K. Gerasimov*, E. V. Balashova*,
A. Yu. Alevant'ev**, Yu. P. Yampol'skii**, and V. Yu. Stepanenko***

**Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The study of poly(ether imide) films by the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, TGA, and DSC revealed that they contain the residual solvent (chloroform). It was shown that the residual solvent is present in the polymer in two forms: free and tightly bound to a polymer matrix. The solvent occurring in the polymer bulk is completely removed by high-temperature annealing, as well as upon prolonged storage under normal conditions. The solvent bound to the matrix remains in the polymer in an amount of 0.3–0.5 wt %. Based on the analysis of the membrane surface and the sorbate distribution in the membrane bulk, the diffusion coefficients of chloroform were calculated and the apparent activation energies of diffusion were estimated.