

УДК 54-126:678.01:678.746.5

Вязкость растворов полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и 3,5-диаминобензойной кислоты, наполненных карбонатотрубками

Т.А. Шанталий, И.Л. Карпова, И.П. Гетманчук, В.Ф. Шумский

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Проведены исследования реологических свойств наполненных карбонатотрубками растворов полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и 3,5-диаминобензойной кислоты. Показано, что данная изученная система характеризуется наличием собственной структуры, образующейся за счет разветвлений и солевых фрагментов в полимерной матрице. Ее влияние является определяющим в реологическом поведении растворов полиамидокислоты в сдвиговом поле при низких концентрациях наполнителя. Реологический порог перколяции (c^) для дисперсий карбонатотрубок в полиамидокислоте составляет $\approx 0,2\%$ мас., что связано с топологией полимерной матрицы. При концентрациях $c > c^*$ система становится вязкопластичной жидкостью. Наиболее близкими по реологическому поведению к исследованным системам являются растворы ЖК-полимеров.*

Ключевые слова: полиамидокислота, карбонатотрубки, вязкость, порог перколяции.

Введение.

Такие свойства полиимидов (ПИ) как высокая термостойкость, возможность длительного использования в условиях повышенных температур, негорючесть в широком температурном интервале, хорошие физико-механические и диэлектрические свойства обеспечили интерес к изучению их в качестве полимерной матрицы для получения композиционных материалов [1]. Исследование нанокompозитов на основе ПИ и карбонатотрубок (КНТ) [2], которым последнее время уделяется значительное внимание, приобретает все большее значение. Ранее нами были получены ПИ, наполненные КНТ, и исследованы термические, диэлектрические и структурные свойства этих систем [3]. Изучение нанокompозитов на основе ПИ позволило установить влияние полимерной матрицы на конечную морфологию и свойства неорганической составляющей и нанокompозитов в целом [4].

Полимерная матрица, в которую включены твердые диспергированные частицы, представляет собой суспензию, и такие системы часто рассматриваются [5–7], исходя из тех же представлений, которые приняты для суспензий коллоидных частиц. Существенное значение имеет эффект структурообразования дисперсной фазы, чем и интересен переход в область наноразмеров. Он зависит от концентрации, размера частиц и их взаимодействия между собой. Очевидно, что чем

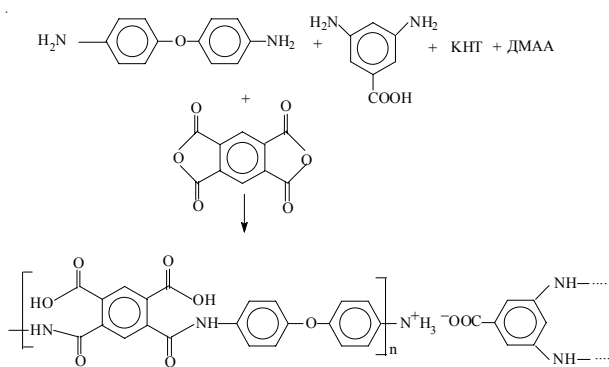
меньше размер частиц, тем при меньшей концентрации достигается эффект перколяции, что важно при переходе к наноразмерам. Существенно, что прочность (ее характеристикой является предел текучести (τ_y)) образующейся структуры дисперсной фазы не зависит от реологических свойств матрицы, в частности от ММ полимерного связующего, а определяется только характеристиками диспергированных твердых частиц. Именно поэтому важен размерный фактор и переход к наночастицам наполнителя.

В работе [8] представлены результаты изучения реологических свойств наполненных КНТ полиамидокислот, являющихся промежуточным звеном в получении ПИ. Одним из важных моментов является определение места по реологическим свойствам такого рода систем в иерархии дисперсных композиций с размером частиц наполнителя от одного нанометра до одного микрона (диапазон размера коллоидных частиц). Целью данной работы является исследование реологическим методом влияния на структурообразование одного и того же наполнителя (КНТ) в матрице, имеющей химическое строение, отличное от ранее нами изученной [8], а также температуры.

Экспериментальная часть.

Для получения наполненных ПАК в качестве исходных компонентов были использованы пиромеллитовый диангидрид, 4,4'-диаминодифениловый эфир и

3,5-диаминобензойная кислота при соотношении последних 1:1. Предварительно готовили смесь исходного 4,4'-диаминодифенилового эфира и 3,5-диаминобензойной кислоты с необходимым количеством КНТ диспергированием в небольшом количестве растворителя – диметилацетамиде в течение 5 мин. на ультразвуковом диспергаторе УЗ1 22/44. Эту смесь загружали в реактор, прибавляли такое количество растворителя, чтобы концентрация конечного раствора ПАК составляла 20 %. Далее к раствору при интенсивном перемешивании порциями прибавляли пиромеллитовый диангидрид, затем раствор перемешивали в течение 3 ч и получали ПАК с соответствующим содержанием КНТ (0,02; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 % мас.). Исследование с помощью ИК- спектроскопии полученных ПАК [9] позволило нам сделать предположение о протекании в системе побочных реакций: 4, 4'-диаминодифениловый эфир, который не вступил в реакцию с пиромеллитовым диангидридом, может реагировать с карбоксильными группами 3,5-диаминобензойной кислоты с образованием соли, а затем при нагревании происходит преобразование, приводящее к разветвлению полиимидной цепи. Поскольку реакция получения ПАК происходит при комнатной температуре, то есть все основания полагать, что именно в виде соли в ПАК присутствуют продукты взаимодействия 4,4'-диаминодифенилового эфира с 3,5-диаминобензойной кислотой. Схему получения ПАК можно представить следующим образом:



Вязкость исходного и наполненного раствора ПАК измеряли в широком диапазоне скорости сдвига (γ) от 0,123 до 1073 c^{-1} на ротационном вискозиметре Reotest 2.1, используя рабочий узел цилиндр–цилиндр.

Для получения образцов наполненной ПАК были использованы КНТ с плотностью 2100 $\text{кг}/\text{м}^3$, контурной длиной 1,0–1,5 $\mu\text{м}$, внешним диаметром ≈ 20 нм и удельной поверхностью 196000 $\text{м}^2/\text{кг}$ [10].

Обсуждение результатов.

Основные результаты исследований представлены на рис. 1 в виде зависимости эффективной вязкости (η) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для исходного раствора ПАК (кривая 1) и наполненных растворов с различной концентрацией КНТ

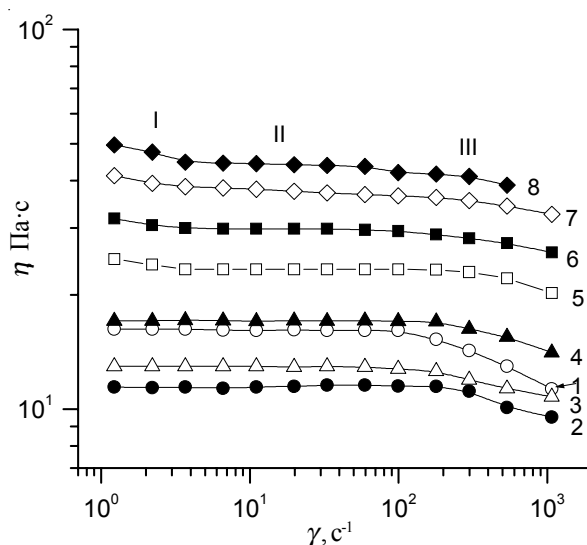


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для исходной ПАК (1) и дисперсий КНТ в растворе (2–8) при $T=25$ °С и концентрации наполнителя: 0,02 (2); 0,05 (3); 0,10 (4); 0,30 (5); 0,50 (6); 0,70 (7); 1,00 % мас. (8)

(кривые 2–8). Как видно из рисунка, в значительной области скоростей сдвига величина η раствора исходной ПАК не зависит от скорости сдвига и только при достаточно больших скоростях сдвига происходит переход к неньютоновскому течению: вязкость значительно падает с увеличением скорости сдвига.

Снижение вязкости растворов полимеров свидетельствует о наличии в нем структуры, разрушающейся под действием приложенного напряжения [11, 12]. Из приведенной выше схемы получения полимера видно, что в молекулах ПАК присутствуют солевые фрагменты и разветвление молекулярной цепи, что способствует структурированию раствора.

Введение в раствор малых количеств наполнителя (кривые 2, 3) приводит к снижению вязкости системы. Такой же эффект наблюдали ранее во многих работах [13, 14]. Это, вероятно, связано с тем, что при введении наполнителя в таких малых количествах (концентрация менее 1%) происходит изменение структуры раствора ПАК в результате межмолекулярного и межструктурного распределения КНТ в растворе. Структура ПАК разрушается с увеличением скорости сдвига, о чем свидетельствует вид кривых: при высоких скоростях сдвига появляются участки, где эффективная вязкость уменьшается.

Дальнейшее повышение содержания КНТ при $c > 0,1$ % приводит к увеличению вязкости. При достаточно высоком содержании КНТ (кривые 5–8) наблюдается изменение характера течения. На зависимости вязкости от скорости сдвига для дисперсий КНТ в растворе ПАК в этом случае можно выделить три участка, которые соответствуют трем различным механизмам течения таких дисперсий. Как видно из рис. 1, на участке I при уменьшении скорости сдвига вязкость

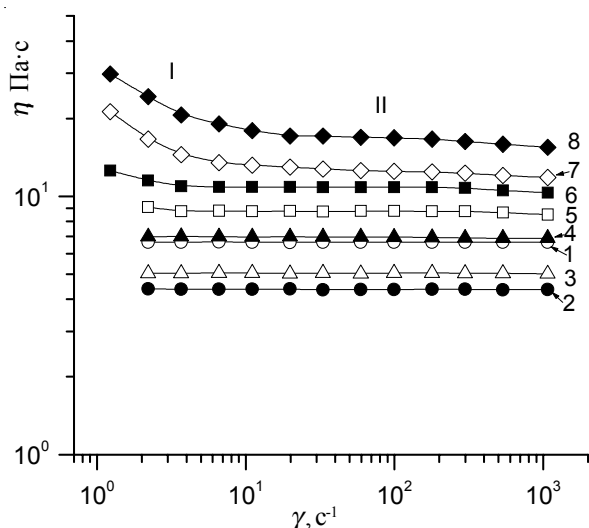


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для исходной ПАК (I) и дисперсий КНТ в растворе (2–8) при $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрации наполнителя такие же как на рис. 1

увеличивается. Такое поведение является типичным для вязкопластичных дисперсных систем [7, 15, 16], гелей [17, 18] и растворов ЖК-полимеров [7, 19] и связано с переходом к пределу текучести и формированием внутренней структуры при некоторой критической концентрации компонентов. Как было показано нами ранее [8] и другими авторами [12], индивидуальность дисперсной системы раствор ПАК – КНТ состоит в том, что в ней при достаточно низкой концентрации нанонаполнителя формируется податливая структура наподобие «мягкого дисперсного геля». Структура такого геля разрушается (либо модифицируется) при изменении скорости сдвига. Это обусловлено геометрическими параметрами нанонаполнителя. Для таких протяженных и полых углеродных нитей с диаметром (d) порядка нескольких нм и длиной (l), превышающей 1 мкм, должно существовать критическое отношение l/d , выше которого углеродная нить становится гибкой. Под действием теплового движения она способна сворачиваться, зацепляться, переплетаться с другими такими же нитями, либо жесткими, имеющими l/d меньше критического [8]. Поэтому КНТ формируют структурную сетку, узлами которой являются не только контакты нанонитей друг с другом, но и их зацепления или переплетения. В сдвиговом поле при напряжениях выше предела текучести податливая структурная сетка из КНТ модифицируется: жесткие нанонити отрываются друг от друга в местах контактов, а гибкие нити проскальзывают друг относительно друга в местах зацеплений или переплетений. Это приводит к снижению вязкости в области II на кривой течения, которая характеризуется квазиньютоновской эффективной вязкостью при концентрациях КНТ 0,4–1,0 %. Снижение вязкости в области III может быть связано с

ориентацией свободных от узлов сетки углеродных нитей. Следует отметить, что эти изменения не так ярко выражены как в ранее изученных нами ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилметана, не имеющих в своей структуре солевых форм и разветвлений [8].

На рис. 2 представлена зависимость вязкости от скорости сдвига при температуре $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как видно из рисунка, при повышении температуры до $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменяется характер течения растворов для исходной ПАК и для растворов с малым содержанием КНТ. Течение приобретает ньютоновский характер (кривые 1–4). Это связано с тем, что при повышении температуры солевая форма переходит в химическую связь, что приводит к исчезновению структуры, разрушающейся при высоких скоростях сдвига. При концентрациях КНТ более 0,3 % характер течения не изменяется (остается таким же, как и для температуры $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это подтверждает сделанные нами ранее выводы о том, что при таком содержании наполнителя определяющую роль в характере течения играет структура, созданная КНТ. Для температур 65 и $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ зависимость имеет аналогичный характер.

Температурные зависимости вязкости для раствора ПАК и наполненных смесей при постоянной скорости сдвига, выбранной в ньютоновской области на кривых течения (участок II рис. 1 и 2), представлены на рис. 3. Видно, что такие зависимости удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса:

$$\eta = A \exp(E/RT),$$

где: E – энергия активации вязкого течения; R – газовая постоянная и T – абсолютная температура. Представленные зависимости параллельны друг другу и это означает, что E течения для раствора ПАК и дисперсий имеет одно и то же значение, равное 42 кДж/моль.

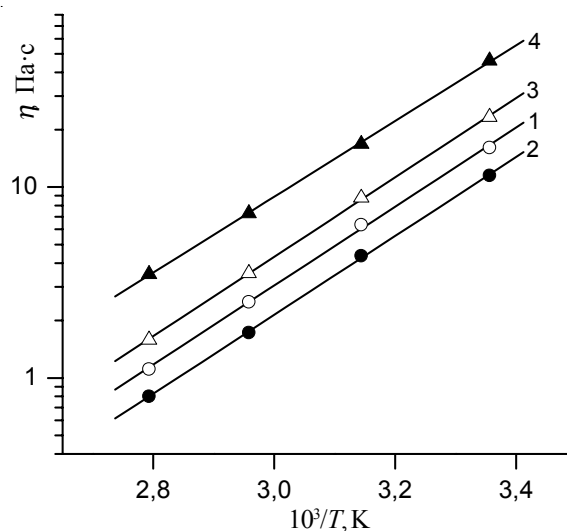


Рис. 3. Зависимость вязкости от обратной температуры для исходной ПАК и дисперсий КНТ в растворе при $\gamma = 19,4\text{ c}^{-1}$ и концентрации наполнителя: 0 (1); 0,02 (2); 0,30 (3) и 1,00 % мас. (4)

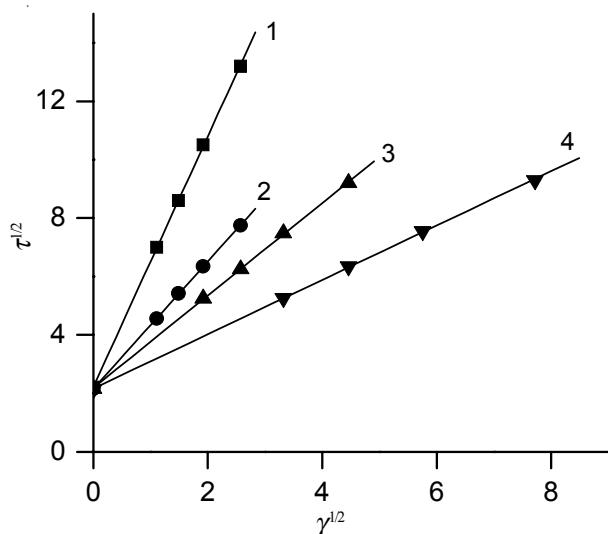


Рис. 4. Кривые течения в корневых координатах при температуре: 25 (1); 45 (2); 65 (3) и 85 °С (4) (концентрация КТН = 0,5 %)

Отсюда следует, что механизм течения, характерный для жидкостей (а именно: перенос количества движения), справедлив и для исследованных наполненных систем в области напряжений сдвига выше предела текучести. Для пластического течения (при напряжениях ниже предела текучести) сопротивление деформированию обусловлено смещениями не в матрице, а между взаимодействующими частицами дисперсной фазы [6].

Величина предела текучести (τ_y) может быть определена с помощью уравнения Кессона [20]:

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + (\eta_p \cdot \gamma)^{1/2}.$$

В этом уравнении τ_y – предел текучести, а η_p – “пластическая вязкость”.

На рис. 4 в координатах Кессона показаны кривые течения при различных температурах. Экстраполяция зависимостей $\tau^{1/2}(\gamma^{1/2})$ к $\gamma^{1/2} = 0$ дает значения τ_y . Исходя из природы предела текучести как характеристики прочности структуры, образованной наполнителем, можно предположить независимость такой характеристики от температуры. И действительно, во многих случаях для наполненных полимеров с микронным уровнем гетерогенности как правило величина τ_y не зависела от температуры [5]. Из рисунка видно, что и для исследованной системы τ_y не зависит от температуры, а зависит только от содержания наполнителя.

Зависимость предела текучести от концентрации нанотрубок, диспергированных в матрицах ПАК-1 (на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилметана [8]) и ПАК-2 (на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и 3,5-диаминобензойной кислоты) приведена на рис. 5. Здесь стрелкой показано экстраполированное значение “критической” концентрации структурообразования (“перколяции”) $c^* \approx 0,2$ % мас. Видно, что

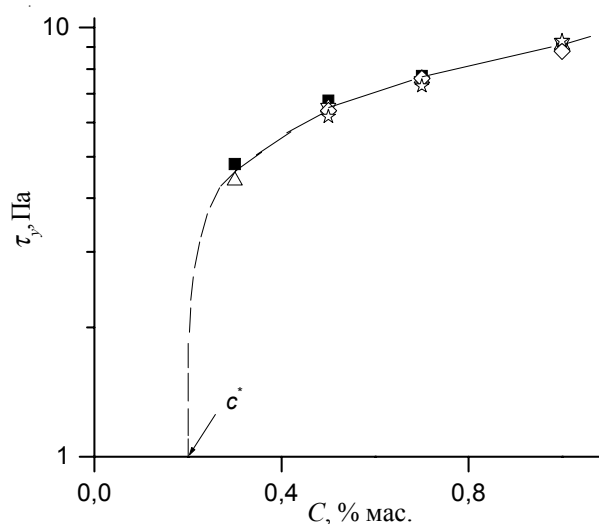


Рис. 5. Концентрационная зависимость предела текучести ПАК-1 (темные точки) при 25 °С и ПАК-2 (светлые точки) при температуре 25; 45; 65 и 85 °С

порог перколяции для данных дисперсных систем одинаков, что связано с независимостью их предела текучести от природы матрицы и температуры. Только при $c > c^*$ в наполненных системах появляется пластичность [7]. Следовательно, можно сделать вывод, что реологическое поведение наполненного нанотрубками раствора ПАК вблизи предела текучести подобно поведению пластичных дисперсных систем.

Заключение.

Проведенные исследования реологических свойств наполненных нанотрубками растворов полиамидокислоты позволяют сделать такие выводы. Реологический порог перколяции c^* для дисперсий КТН в ПАК-1 и ПАК-2 составляет $\approx 0,2$ % мас. Он оказался ниже порога перколяции для диэлектрической проницаемости, составляющей 0,5 % мас. [3]. Это объясняется тем, что для реологического перколяционного структурирования системы достаточно не только непосредственного контактирования частиц нанонаполнителя, но и сближения их во всем объеме материала на расстояние, обеспечивающее ограничение подвижности молекул олигомера в растворе, для чего требуется меньшее количество КТН. При концентрациях $c > c^*$ система становится вязкопластичной жидкостью с вязкостью ~ 1000 Па·с. Такие мягкие податливые материалы с большой вероятностью могут обладать вязкоупругостью и способностью деформироваться без разрушения приобретенной внутренней структуры вплоть до значительных амплитуд деформации. К тому же они могут обладать тиксотропными свойствами. То есть, образование и разрушение структуры происходит под действием деформирования и при отдыхе во времени. Очень эффектно это явление реализуется как упрочнение структуры при больших скоростях деформации, причем характерные времена структурообразования

и распада структуры составляют микросекунды [21]. Техническая реализация этого эффекта привела к созданию так называемой “жидкой брони” – защитного покрытия, по своим характеристикам превосходящего

известные материалы подобного типа. Наиболее близкими по реологическому поведению к исследованным системам являются растворы ЖК-полимеров.

Литература

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: Химия, 1984. – 1056 с.
2. M. Moniruzzaman, K.I. Winey // *Macromol.* - 2006. – Vol.39. – P. 5194-5205.
3. Гомза Ю.П., Шанталій Т.А., Несин С.Д., Драган К.С., Клепко В.В. // *Полимер. журн.* – 2011. - **33**, № 3. – С. 244-247.
4. Privalko V.P., Shantaliy T.A., and Privalko E.G. Chapter 4 in : *Science and Technology of Polymer-Composites: from Nano- to Microscale* (Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang). - Kluwer, 2005. - С. 63-76.
5. Malkin A.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 96. - P. 69–97.
6. Малкин А.Я. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* - 2009. - **51**, № 1. – С. 106-136.
7. Малкин А.Я., Исаев А.И. *Реология: концепции, методы, приложения.* – Санкт-Петербург: Профессия, 2010. – 557 с.
8. Шанталій Т.А., Карпова И.Л., Драган Е.С., Гетманчук И.П., Шумский В.Ф. // *Вопр. химии и хим. технологии.* - 2013. - № 1. - С. 61-65.
9. Фоменко А.О., Шанталій Т.А., Клепко В.В. // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук. - Київ, 7-10 жовтня 2013. - С. 563-565.
10. Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. *и др.* // *Укр. хім. журн.* - 2010. – **76**, № 5. – С. 29-36.
11. Шалаби С.Э., Назарьина Л.А., Роговина Л.З., Габриелян Г.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 1979. – **21**, № 5. – С. 1153- 1159.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. *Реология полимеров.* – Москва: Химия, 1977. – 440 с.
13. Прокопенко В.В., Петкевич О.К., Малинский Ю.М., Бакеев Н.Ф. // *Докл. АН СССР.* – 1974. – **214**, № 2. – С. 389-392.
14. Прокопенко В.В., Тутова О.К., Фесик Н.С. Малинский Ю.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 1977. – **19**, № 1. – С. 95-101.
15. Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. // *Macromolecules.* – 2004. – 37. – С. 9048–9055.
16. Шумский В.Ф., Лунатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Гетманчук И.П. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 1976. – **18**, № 10. – С. 2248–2255.
17. Ильин С.О., Спиридонова В.М., Савельева В.С. *и др.* // *Коллоидный журн.* - 2011. – **73**, № 5. - С. 641-646.
18. Ilyin S., Roumyantseva T., Spiridonova V. *et al.* // *Soft Matter.* - 2011. - Vol. 7. - P. 9090–9103.
19. Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Терешин А.К., Куличихин В.Г. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 2004. – **46**, № 12. – С. 2059–2071.
20. Casson N. *Rheology of disperse systems* / Ed by C.C.Mill. – Oxford: Pergamon, 1959. – P. 84.
21. Egres R.G., Wagner N.J. // *J. Rheol.* – 2005. – Vol. 49. – P. 710.

Поступила в редакцию 16 марта 2015 г.

В'язкість розчинів поліамідокислоти на основі піромелітового діангідриду, 4,4'-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти, наповнених карбонатрубками

Т.А. Шанталій, І.Л. Карпова, І.П. Гетманчук, В.П. Шумський

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Проведені дослідження реологічних властивостей розчинів поліамідокислоти на основі піромелітового діангідриду, 4,4'-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти, наповнених карбонатрубками. Показано, що така система характеризується наявністю власної структури, яка утворюється за рахунок розгалужень і сольових фрагментів у полімерній матриці. Її вплив визначний в реологічній поведінці розчинів поліамідокислоти у зсувному полі за низьких концентрацій наповнювача. Реологічний поріг перколяції (c^) для дисперсій карбонатрубок у поліамідокислоті становить $\approx 0,2$ % мас., що пов'язано з топологією полімерної матриці. За концентрацій $c > c^*$ система стає в'язкопластичною рідиною. Найбільш близькі за реологічною поведінкою до досліджених систем розчини РК-полімерів.*

Ключові слова: поліамідокислота, карбонатрубки, в'язкість, поріг перколяції.

Solution viscosity of polyamic acid based on pyromellitic dianhydride, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,5-diaminobenzoic acid filled by carbon nanotubes

T.A. Shantaliy, I.L. Karpova, I.P. Getmanchuk, V.F. Shumsky

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The rheological properties of the solutions polyamic acid based on pyromellitic dianhydride, 4,4'-diaminodiphenyl ether and 3,5-diaminobenzoic acid, with carbon nanotubes were studied. This system is characterized by its own structure formed at the expense of branches and salt fragments in the polymer matrix. Its influence is decisive in the rheological behavior of polyamic acid solution in a shear field at low concentrations of filler. Rheological percolation threshold c^ is set 0,2 wt. %. This is due to the topology of the polymer matrix. At concentrations $c > c^*$, the system becomes viscoplastic fluid. Closest to the rheological behavior to investigate systems are solutions LC polymers.*

Keywords: polyamic acid, carbon nanotubes, viscosity, percolation threshold.