

УДК 54-126:678.01:678.746.5

В'язкість розчинів поліамідокислот на основі карбових діамінів, наповнених карбонатотрубками

Т.А. Шанталій, І.Л. Карпова, К.С. Драган, В.В. Клепко

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

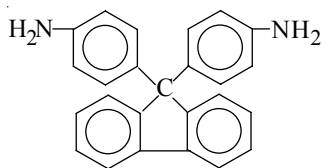
Проведені дослідження реологічних властивостей наповнених карбонатотрубками (КНТ) розчинів поліамідокислоти (ПАК) на основі піромелітового діангідриду і 9,9-біс-(4-амінофеніл)-флуорену (анілінфлуорену) (діаміну, що містить карбовий фрагмент). Наявність такої об'ємної структурної одиниці зумовлює неньютонівський характер течії концентрованих розчинів ПАК, а також наявність аномалії в'язкості дисперсій ПАК із КНТ. Введення КНТ у розчин ПАК призводить до зниження в'язкості системи незалежно від концентрації. Наявність до 0,5 % КНТ у розчині спричиняє поступове зменшення в'язкості дисперсій, а збільшення вмісту КНТ до 1,0 % – поступове зростання в'язкості. Характер течії дисперсій ПАК–КНТ змінюється зі зростанням вмісту КНТ і не залежить від концентрації розчинів ПАК.

Ключові слова: поліамідокислота, карбонатотрубки, в'язкість, реологічні властивості, характер течії.

Вступ.

Застосування функціональних нанонаповнювачів – ефективний спосіб отримання полімерних нанокомпозитів (ПНК). У той же час кожен з компонентів має забезпечувати певні властивості ПНК. Так, полііміди (ПІ) мають високу термостійкість, міцність, низький коефіцієнт термічного розширення та діелектричної проникності, стійкі до розчинників. Ефективними нанонаповнювачами для ПНК є карбонатотрубки (КНТ) завдяки їхнім геометричній анізотропії ($l/d \approx 50-75$), високим механічним властивостям, тепло- та електропровідності [1, 2].

Наявність карбових угруповань у ПІ надає таким жорстколанцюговим ароматичним гетероциклічним полімерам специфічні властивості (підвищена теплостійкість і розчинність) [1]. Однак, вплив подібних угруповань на реологічні властивості поліамідокислот (ПАК), що є прекурсорами для отримання ПІ, практично не вивчався. В цій роботі для прогнозування технологічних властивостей наповнених систем було досліджено реологічні властивості ПАК, отриманої на основі 9,9-біс-(4-амінофеніл)-флуорену (анілінфлуорену) (діаміну, що містить карбовий замісник):



за наявності КНТ, а також вплив будови поліімідного ланцюга на реологічні властивості.

Експериментальна частина.

Для отримання наповнених ПІ був використаний двостадійний метод синтезу [1], коли на першій стадії утворюється ПАК, а потім відбувається її циклодегідратація з перетворенням в ПІ. ПАК була отримана на основі піромелітового діангідриду та 9,9-біс-(4-амінофеніл)-флуорену (анілінфлуорену). 9,9-Біс-(4-амінофеніл)-флуорен з необхідною кількістю карбонатотрубок диспергували в невеликій кількості розчинника – диметилацетаміду протягом 5 хв. на диспергаторі УЗІ 22/44. Цю суміш завантажували в реактор, додавали таку кількість розчинника, щоб концентрація отриманого розчину поліамідокислоти становила 20 % (були також досліджені розчини за концентрації 15 та 10 %). Далі до розчину, при інтенсивному перемішуванні, порціями додавали піромелітовий діангідрид, потім розчин перемішували протягом 3 год. і отримували ПАК з відповідним вмістом КНТ (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 і 1,0 %).

Ефективна в'язкість (η) вихідного і наповненого розчину ПАК вимірювали у широкому діапазоні швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) від 0,123 до 1073 s^{-1} на ротаційному віскозиметрі Reotest 2.1 з використанням робочого вузла циліндр–циліндр.

Для отримання зразків наповненої ПАК були використані КНТ зі щільністю 2100 kg/m^3 , контурною довжиною 1,0–1,5 μm , зовнішнім діаметром ≈ 20 нм і питомою поверхнею 196000 m^2/kg [2].

Механічні та структурно-механічні властивості помірно концентрованих розчинів ПАК значною мірою визначаються хімічною будовою елементарної ланки макромолекулярного ланцюга [3]. На рис. 1 подана

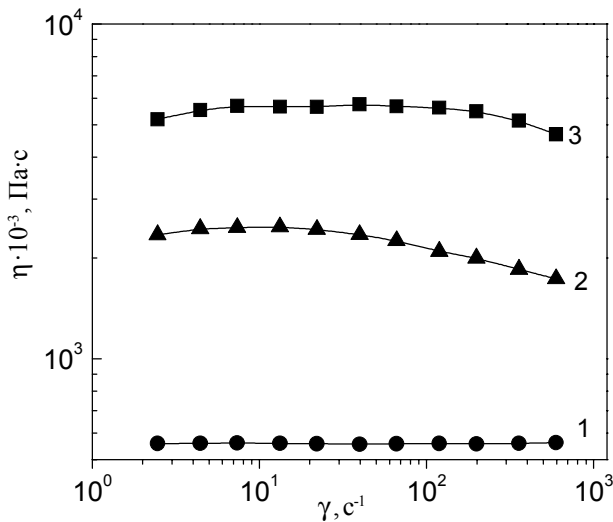


Рис. 1. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву у подвійних логарифмічних координатах для розчинів ПАК з концентрацією: 20 (3); 15 (2) і 10% мас. (1)

залежність η від γ у подвійних логарифмічних координатах для розчину ПАК різної концентрації.

Практична незалежність η розведених і напіврозведених розчинів ПАК (до 10%) від γ дає змогу віднести їх до ньютонівських рідин. Підвищення концентрації призвело не тільки до зростання η а й до зміни характеру течії, тобто при збільшенні γ ефективна в'язкість спочатку зростає, проходить через плато і потім починає зменшуватись, що типово для дилатантних рідин [4]. Можна припустити, що початкове підвищення η в області малих γ пов'язане з утворенням лабільних агрегатів із молекулярних ланцюгів, орієнтованих у напрямку зсуву, а кінцеве зниження η – з їх руйнуванням [5].

Така поведінка концентрованого розчину ПАК зумовлена наявністю в молекулярному ланцюзі об'ємної структурної одиниці – кардового діаміну, який сприяє створенню більш об'ємної просторової структури на відміну від такої ж за участю діаміну лінійної будови. Таке утворення об'ємної фізичної сітки сприяє дилатантному підсиленню в'язкості системи. Але ця структура не стійка за високих швидкостей зсуву [6].

Виходячи з цих обставин, з метою виключення впливу структуроутворення на реологічні властивості дисперсій КНТ для подальших досліджень в'язкості був використаний 10%-вий розчин ПАК, який є ньютонівською рідиною.

Результати досліджень зміни в'язкості дисперсій КНТ у розведеному розчині ПАК наведено на рис. 2 у вигляді кривих течії 10%-вого розчину ПАК з концентрацією наповнювача від 0,05 до 1,00% мас. (криві 2–8).

Як видно з рисунка, введення в розчин ПАК наповнювача призводить до появи аномалії в'язкості, а саме в'язкість помітно зменшується для всіх концентрацій КНТ. Спочатку η зменшується при збільшенні вмісту

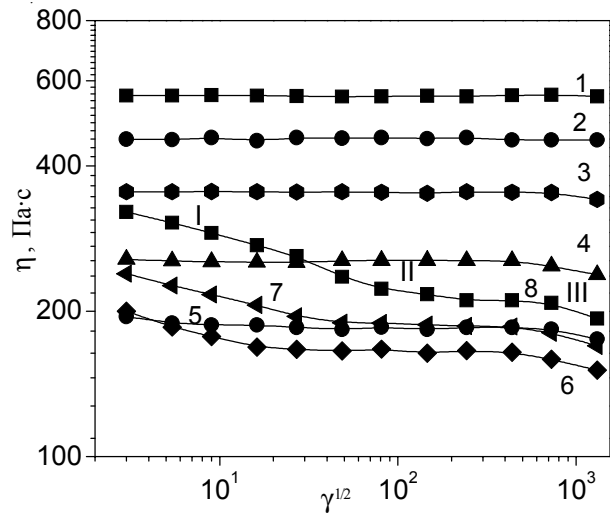


Рис. 2. Залежність в'язкості від швидкості зсуву для вихідного розчину ПАК (1) і дисперсій КНТ в розчині (2–8). Вміст КНТ: 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 0,5 (6); 0,7 (7) і 1,0% (8)

КНТ до 0,5% майже у чотири рази, а потім починає зростати, але не перевищує η розчину чистої ПАК. Зниження η при введенні малої кількості наповнювача, вірогідно, зумовлене зміною структури розчину ПАК внаслідок міжмолекулярного та міжструктурного розподілу КНТ у розчині. Така аномалія в'язкості зустрічається у роботах [7–9]. Подальше значне зниження величини η можна пояснити зменшенням молекулярної маси ПАК. Оскільки синтез наповнених ПАК відбувається за наявності дисперсії КНТ, збільшення вмісту КНТ призводить до зменшення контактів вихідних реагентів, що й зумовлює зменшення молекулярної маси ПАК. Утворення КНТ просторової структурної сітки ще більш ускладнює взаємодію реагентів з такими об'ємними жорсткими замісниками. Такий спад η продовжується до досягнення вмісту КНТ у кількості 0,5%, а потім зростає (рис. 2, криві 7, 8). Зміна характеру течії підтверджує наявність сітки КНТ. При введенні в розчин до 0,2% КНТ (криві 3, 4) за високих γ ефективна в'язкість зменшується від швидкості зсуву. За таких низьких концентрацій контакти між частинками КНТ можливі, але вони локальні і не утворюють просторової сітки. Тому єдиною причиною неньютонівської поведінки розведених дисперсій КНТ в області високих γ може бути деформація (розпрямлення) або орієнтація частинок наповнювача, або його нанорозмірних агрегатів у потоці, так що зміна їх форми призводить до зменшення гідродинамічного опору за високих γ .

При введенні в розчин більше 0,2% наповнювача (криві 5–8) криві течії набувають S-подібної форми. На залежності η від γ можна виділити три ділянки, які відповідають трьом різним механізмам течії таких дисперсій. На ділянці I в'язкість збільшується при зменшенні швидкості зсуву. Така поведінка типова для в'язкопластичних дисперсних систем [10–12], гелів [13] і розчинів

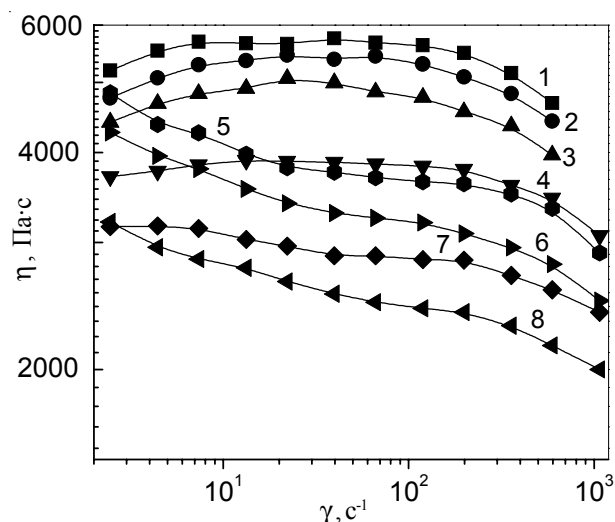


Рис. 3. Залежність в'язкості від швидкості зсуву для вихідного 20 %-ого розчину ПАК (1) і дисперсій КНТ у розчині (2–8). Вміст КНТ 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 0,5 (6); 0,7 (7) і 1,0 % (8)

РК-полімерів [14] і пов'язана з переходом до межі текучості і формуванням внутрішньої структури за деякої критичної концентрації компонентів. За концентрації, вищої критичної, наповнена система переходить у стан, що характеризується дуже високою η разі використання таких активних наповнювачів з високою питомою поверхнею, як технічний вуглець (сажа), аеросил або бентоніт (колоїдна глина) [10, 12]. За напруг, вищих межі текучості, що характеризує міцність коагуляційної структури, остання крихко руйнується (що характерно для твердих тіл), в'язкість помітно знижується у вузькому діапазоні напруги зсуву (τ), практично, до в'язкості низькомолекулярного дисперсного середовища.

Як було показано нами раніше [15, 16], індивідуальність дисперсної системи (розчин ПАК–КНТ) полягає в тому, що в ній, за надзвичайно низької концентрації нанонаповнювача, формується податлива структура “м'якого дисперсного гелю” [11]. Структура такого гелю руйнується (або модифікується) при зміні швидкості зсуву. Це зумовлено геометричними параметрами нанонаповнювача завдяки яким КНТ формують структурну сітку, вузлами якої є не лише контакти нанониток одна з одною, а й їх зчеплення або переплетення. Тому у зсувному полі за напруг, вищих межі текучості, податлива структурна сітка з КНТ модифікується, що призводить до зниження в області I щільності вузлів сітки до рівня, що відповідає значенню в'язкості в області II на кривій течії, яка характеризується квазіньютонівською ефективною в'язкістю за концентрацій КНТ 0,4–1,0 %. Зниження в'язкості в області III може бути пов'язане з орієнтацією вільних від вузлів сітки вуглецевих ниток. Слід зазначити, що ці зміни не такі значні як у досліджених нами раніше ПАК на основі піромелітового діангідриду та 4,4'-діаміно-

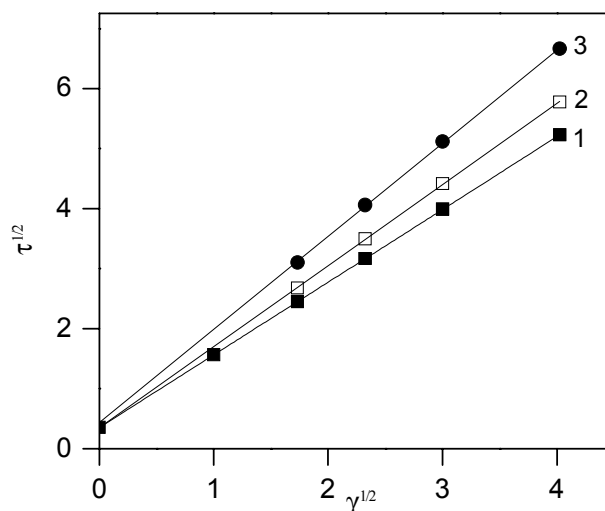


Рис. 4. Криві течії дисперсій КНТ 10 %-ого розчину ПАК у корених координатах. Вміст КНТ 0,5 (1); 0,7 (2) та 1,0 % (3)

діфенілметану, в структурі якого відсутні об'ємні жорсткі карбові фрагменти [15].

У поліконденсаційних процесах у розчині важливим фактором є концентрація вихідних мономерів [17]. Якщо розчин недостатньо концентрований, то кількість контактів реакційноздатних центрів зменшується, якщо ж концентрація висока, доступ до реакційноздатних центрів недостатній внаслідок високої в'язкості середовища. Тому важливо встановити оптимальну концентрацію реакційного розчину, яка для розчинів ПАК становить 20 % [18]. Виходячи з цього, також були досліджені дисперсії з КНТ на основі 20 %-ого розчину ПАК.

Криві течії для 20 %-ого розчину ПАК та його дисперсій з КНТ за концентрації 0,05–1,00 % мас. подані на рис. 3.

З рисунка добре видно, що криві течії майже не відрізняються за характером, а лише за величиною η що знижується менше ніж для 10 %-ого розчину тому, що молекулярна маса ПАК значно вища завдяки більшій кількості контактів вихідних реагентів (рис. 1). Зміна характеру течії зі зміною вмісту наповнювача має такий самий характер, як і у попередньому випадку: введення в розчин до 0,2 % КНТ (криві 2–4) не змінює характер течії дисперсійного середовища, що у цьому випадку має дилатантний характер. Така незалежна поведінка від концентрації наповнювача і молекулярної маси полімерного дисперсійного середовища зустрічається і для деяких дисперсних систем з активними наповнювачами, здатними як і КНТ до утворення просторового структурного каркасу [19–21].

Величину межі текучості τ_y можна визначити за допомогою рівняння Кессона [22]:

$$\tau^s = \tau_y^s + (\eta_p \cdot \dot{\gamma})^s,$$

де: τ_y – межа текучості; η_p – “пластична в'язкість”.

На рис. 4 у координатах Кессона наведені криві течії для розчину ПАК (концентрація 10 %) з різним вмістом

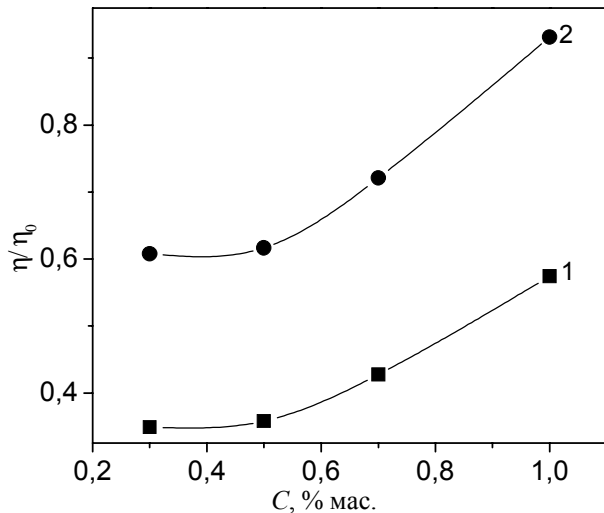


Рис. 5. Залежність відносної в'язкості від вмісту КНТ за $\gamma = 0,123 \text{ c}^{-1}$. Розчин ПАК 10 (1) і 20 %-вий (2)

КНТ.

Екстраполяція залежностей $\tau^{1/2}(\gamma^{1/2})$ до $\gamma^{1/2}=0$ дає значення межі текучості τ_y . З графіка видно, що значення τ_y дуже низькі.

На рис. 5 подана залежність відносної в'язкості (η/η_0) (η-в'язкість дисперсій КНТ у розчині ПАК, η_p – в'язкість вихідного розчину) від вмісту КНТ.

Література

1. Buller K.U. Тепло- і термостойкие полимеры. Москва: Химия, 1984: 1056.
2. Gomza Yu.P., Shantaliy T.A., Nesin S.D., Dragan K.S., Klepko V.V. Vplyv Karbonanotrubok na zstrukturni osoblyvost ipoliimidu. Polym.J., 2011, **33**, no. 3: 244-247.
3. Grozdov A.G., Girkova A.Z., Hofbauer E.I., Leonova T.A. Issledovanie reologicheskikh charakteristik umerennokoncentrirovannykh rastvorov poliamidokislot. Vysokomol. Soed. Ser.A, 1972, **14**, no. 3: 512-517.
4. Rheology. Theory and Applications. Ed. by F.R. Eirich. New York-London: Academic Press, Vol. 3, 1960: 352.
5. Paiffer D.G., Lubdberg R.D., Duvdevani I. Synthesis and rheological properties of low chargedensitypolyampholytes in nonaqueous solvents. Polymer, 1986, **27**, no. 9: 1453-1562.
6. Privalko V.P., Mudrak C.V., Karpova I.L., Korskanov V.V., Shapoval R.L., Usenko A.A. Characterization of poly(amide imide)s in solution. New Polymeric Materials, 1998, **5**, no. 9: 141-157.
7. Kargin V.A., Sogolova T.P., Metelskaya T.K. Vliyanie napolnitatelei s chastitsami anizodiametricheskoy formy na svoistva polimerov. Vysokomol. Soed., 1962, **4**, no. 4: 601-604.
8. Prokopenko V.V., Petkevich O.K., Malinskiy Yu.M., Bakeev N.F. Vliyanie malych Dobavok tverdykh napolnitatelei na reologicheskie svoistva polimerov. Dokl. AN SSSR, 1974, **214**, no. 2: 389-392.
9. Prokopenko V.V., Titova O.K., Fesik N.S., Malinskiy Yu.M., Bakeev N.F. O prirode anomalii koncentrirovannogo hoda vyazkosti napolnennykh polimerov v oblasti malych napolnenii. Vysokomol. Soed., Ser.A, 1977, **19**, no. 1: 95-101.
10. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Reologiya: kontseptcii, metody, prilogeniya. S.-Peterburg: Professiya, 2010: 557. ISBN 978-5-93913-139-1.
11. Du F., Scogna R.S., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. Macromolecules, 2004, **37**, no. 9: 9048-9055.
12. Shumsky V.F., Lipatov Yu.S., Fabulyak F.G., Getmanchuk I.P. Vliyanie modifikatsii Poverhnosti napolnitelya na vyazkost dispersnoi sistemy poliefir – aerosol. Vysokomol. Soed., Ser.A, 1976, **18**, no. 10: 2248-2255.
13. Illin S.O., Spiridonova V.M., Savelleva V.S., Ovchinnikov M.M., Hignyak S.D., Frenkin E.I., Pahomov P.M., Malkin A.Ya. Geleobrazovanie v razbavlenykh vodnykh rastvorah L-tcisteina I AgNO₃. Kolloid. J., 2011, **73**, no. 5: 641-646.
14. Shumsky V.F., Getmanchuk I.P., Tereshyn A.K., Kulchihyn V.G. Reologicheskie svoistva smesei izotropnykh I anizotropnykh rastvorov gidroxypropylcellulozy. Vysokomol. Soed., Ser.A, 2004, **46**, no. 12: 2059-2071.

15. *Shantalii T.A., Karpova I.L., Dragan E.S., Getmanchuk I.P., Shumsky V.F.* Vyazkost dispersii karbonotrubok v rastvore poliamidokisloty. *Voprosy khim. i khim. tecnol.*, 2013, no. 1: 61-65.
16. *Shantalii T.A., Karpova I.L., Getmanchuk I.P., Shumsky V.F.* Vyazkost rastvorov Poliamidokisloty na osnove piromellitovogo diangidrida, 4,4'-diaminodifenilovogo efira i 3,5-diaminobenzoinoi kisloty, napolnennyh karbonotrubkami. *Polym. J.*, 2015, **37**, no. 3: 269-274.
17. *Sokolov L.V.* Osnovy sinteza polimerov metodom polikondensatsii. Moskva: Himiya, 1979: 264.
18. *Mudrak C.V.* Sintez i svoictva poliamidoimidov na osnove imidov tri- i tetrakarbonovyh kislot. Kiev: Dis. kand. him. nauk, 1996: 123.
19. *Malkin A.Ya.* Reologiya napolnennyh polymerov. In book: *Kompozicionnye poli-Mernye materialy.* (Ed.), Kiev: Nauk. dumka, 1975: 60-76.
20. *Vinogradov V.G., Plotnikova E.P., Zabugina M.P., Borisenkova E.K.* Vliyanie molekulyarnykh harakteristik polimera na predel tekuchesti ego napolnennyh kompositcii. *Vysokomol. Soed., Ser.B*, 1987, **29**, no. 21: 211-213.
21. *Malkin A.Ya.* Rheology of Filled Polymers. In book: *Advances in Polymer Sci.* Springer (Ed.), Verlag Berlin: Heidelberg, 1990: 70-97.
22. *Casson N.* Rheology of disperse systems. Oxford: Pergamon, 1959: 84.

Надійшла до редакції 10 травня 2017 р.

Вязкость растворов полиамидокислот на основе кардовых диаминов, наполненных карбонанотрубками

Т.А. Шанталій, І.Л. Карпова, Е.С. Драган, В.В. Клепко

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

Проведены исследования реологических свойств наполненных карбонанотрубками (КНТ) растворов полиамидокислоты (ПАК) на основе пиромеллитового диангидрида и 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуорена (анилинофлуорена), содержащего кардовый фрагмент. Наличие такой объемной структурной единицы обуславливает неньютоновский характер течения концентрированных растворов ПАК, а также наличие аномалии вязкости дисперсий ПАК с КНТ. Введение в раствор ПАК КНТ приводит к снижению вязкости системы независимо от концентрации. При введении в раствор КНТ в количестве до 0,5 % наблюдается постепенное уменьшение вязкости дисперсий, а увеличение содержания КНТ до 1,0 % приводит к постепенному возрастанию вязкости. Характер течения дисперсий ПАК—КНТ меняется с ростом содержания КНТ и не зависит от концентрации растворов ПАК.

Ключевые слова: полиамидокислота, карбонанотрубки, вязкость, характер течения, реологические свойства.

Viscosity of solution of polyamic acid based on card diamines filled by carbon nanotubes

Т.А. Shantalii, I.L. Karpova, K.S. Dragan, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Research of rheological properties of solutions of polyamic acid (PAA) based on pyromellitic dianhydride and 9,9-bis (4-aminophenyl) -fluorene (anilinofluorene) containing card fragment filled with carbon nanotubes (CNT) was conducted. The presence of such a volumetric structural unit determines the non-Newtonian character of the flow of concentrated solutions PAA, as well as the presence of an anomaly of the viscosity of dispersions of PAA with CNT. Introduction of CNT into solution of PAA leads to a decrease of the viscosity of the system, regardless of the concentration. When a CNT of less to 0.5% is added to the solution, we observe gradual decrease of the viscosity of dispersions, while an increase in the CNT content up to 1,0 % leads to a gradual increase of viscosity. Character of flow of dispersions of PAA—CNT changes with increasing content of CNT and does not depend on concentration of solutions of PAA.

Key words: polyamic acid, carbon nanotubes, viscosity, flow character, rheological properties.