

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

А. Г. Гроэдов, А. З. Жиркова, Э. И. Хоффбайер,
Т. А. Леонова

Физико-механические свойства полиимидов, полученных по двухстадийному методу, во многом определяются структурой пленки полиамидокислоты (ПАК) [1]. При формировании пленки из полимерного раствора основные элементы ее структуры, по-видимому, возникают еще в растворе.

Настоящая работа посвящена исследованию реологических характеристик умеренно концентрированных растворов ПАК, полученной на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида.

ПАК — слабый полиэлектролит с карбоксильными группами, основная цепь которой, в отличие от большинства изученных полиэлектролитов подобного типа, имеет гетероцепочное строение. Она является сравнительно жесткой из-за большого содержания ароматических циклов [2]. Дополнительное влияние на поведение ПАК оказывают амидные группы, которые могут образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи [3]. Для выяснения поведения ПАК в умеренно концентрированных растворах изучали зависимости реологических характеристик от концентрации, температуры, pH среды, а также изменение этих характеристик при старении в системах растворитель — осадитель.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран раствор ПАК, полученный после проведения поликонденсации пиromеллитового диангидрида (со степенью чистоты 99,94%, определенной по кривым замерзания) с 4,4'-диаминодифенилоксидом (со степенью чистоты, определенной тем же методом, 99,9%) в растворе безводного (0,06% по Фишеру) диметилформамида (ДМФА). Содержание полимера в растворе после конденсации составляло 11,2%. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера равна 2,55 г/дл. Молекулярный вес, вычисленный по формуле, предложенной Валахом [4] ($\eta_{sp} = 2,47 \cdot 10^{-4} M^{0.77}$), равен 160 000. Реологические характеристики растворов получали на ротационном вискозиметре реостест Rv (ГДР) с использованием коаксиальных цилиндров S_1 с отношением диаметров 0,98 в диапазоне скорости сдвига D от 1,5 до 1810 сек^{-1} при 25°. Для приготовления смесей растворитель — осадитель применяли растворители марки х. ч., обезвоженные согласно [5]. Содержание воды в растворителе контролировали хроматографическим методом [6].

Результаты и их обсуждение

Реологические характеристики растворов ПАК. Механические и структурно-механические свойства умеренно концентрированных растворов в значительной мере определяются химическим строением элементарного звена макромолекулярной цепи. Для исследованных растворов ПАК кривые течения 5- и 10%-ных растворов приведены на рис. 1. Реологическая кривая течения 10%-ного раствора имеет типичный S-образный ха-

рактер, свойственный течению растворов полимера, причем при скоростях сдвига, меньших $4,5 \text{ сек}^{-1}$, раствор течет с неразрушенной структурой и имеет вязкость 360 пуз. Разрушение структуры начинается при скоростях сдвига, больших 4 сек^{-1} , и заканчивается при 40 сек^{-1} . Вязкость при этом снижается до 55 пуз. Таким образом, аномалия вязкости [7] составляет 6,5. Разрушение структурной сетки при повышении скорости сдвига происходит постепенно, что объясняется, по-видимому, большим набором различных структур.

Течение 5%-ного раствора ПАК является ньютоновским, а угол наклона прямой, соответствующей этому раствору, равен углу наклона верхней ветви кривой течения 10%-ного раствора, т. е. течения с разрушенной структурой. Равномерная структура в растворе, обусловленная переплетением цепей макромолекул, может образоваться в том случае, если свободный объем, приходящийся в растворе на полимерный сегмент, будет меньше, чем свободный объем, приходящийся на него в разбавленном растворе в объеме, занимаемом макромолекулой. Изученные концентрации соответствуют объемным соотношениям полимер — растворитель (1 : 25 для 5- и 1 : 12 для 10%-ной концентрации). Критическая концентрация, рассчитанная из данных по характеристической вязкости [4], равна 1 : 7. По-видимому, структурная сетка в 10%-ном растворе образована не путем захлестов, а дальними межмолекулярными взаимодействиями. Структура раствора существенно меняется при повышении температуры. Кривые течения 10%-ного раствора ПАК сходны лишь при низких температурах (ниже 35°) (рис. 2, а). При повышении температуры характер кривой меняется, течение становится ньютоновским, а угол наклона кривой течения равен углу наклона той части кривой течения ПАК при более низких температурах, где структура разрушена. В интервале $35-52^\circ$ зависимость $\lg \eta = f(1/T)$ нелинейна, что характеризует структурные изменения в растворе. Энергия активации вязкого течения в этом интервале температур уменьшается почти в 4 раза с 9,4 до 2,35 ккал/моль (рис. 2, б). Следует отметить, что определение энергии активации проводили при напряжении сдвига 2370 дин/см², т. е. в диапазоне, соответствующем течению при низких температурах с разрушенной структурой, и где углы наклона для всех кривых совпадают. Величина энергии активации вязкого течения при температуре выше 60° для 10%-ного раствора ПАК по своему значению близка к энергии активации чистого растворителя (2,3 ккал/моль) [8]. Обнаруженное поведение растворов ПАК при повышении температуры очень напоминает свойства растворов полипептидов и белков, у которых почти в том же интервале температур наблюдается резкое изменение свойств. Как известно [9], в процессе денатурации этих полимеров происходит разрыв и перегруппировка водородных связей, образованных амидными группами. Наличие таких связей характерно и для ПАК [10]. По-видимому, структура рассмотренного 10%-ного раствора ПАК во многом определяется образованием водородных связей, но, как отмечалось в [11], большое значение должно иметь и электростатическое взаимодействие между макроионами.

Электростатическое взаимодействие в растворе полизэлектролитов можно в значительной мере подавить при повышении ионной силы раствора.

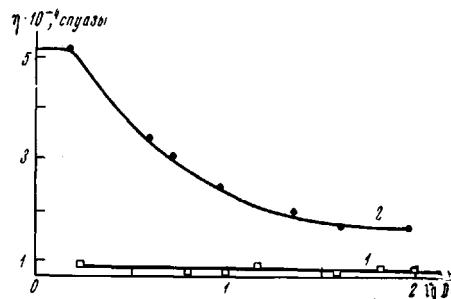


Рис. 1. Зависимость вязкости для 5- (1) и 10%-ных (2) растворов ПАК в ДМФА от логарифма скорости сдвига D

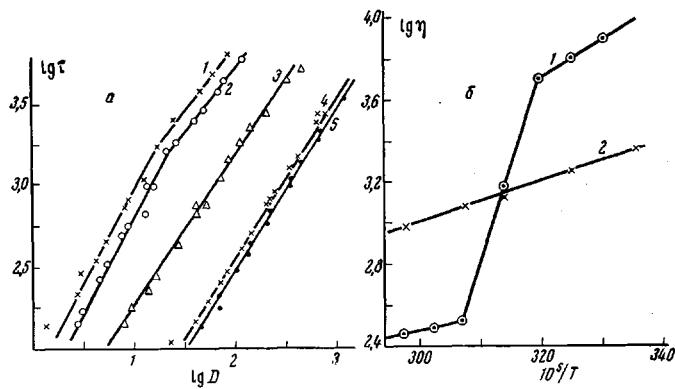


Рис. 2. Кривые течения 10%-ного раствора ПАК в ДМФА при различных температурах (а) и зависимость логарифма вязкости 10%-ного раствора ПАК в ДМФА от обратной температуры (б)

а: 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 52,5; 5 — 62,5°; б: 1 — без электролита, 2 — после введения КІ

При введении в 10%-ный раствор ПАК иодистого калия до получения концентрации его в растворе 0,1 н. реологические характеристики существенно изменились. Изотермическое течение при 25° в исследованном диапазоне скорости сдвига стало ньютоновским, причем вязкость при невысоких напряжениях сдвига несколько уменьшилась, а характер реологической кривой стал подобен течению с разрушенной межпачечной структурой. При высоких напряжениях сдвига кривые течения растворов

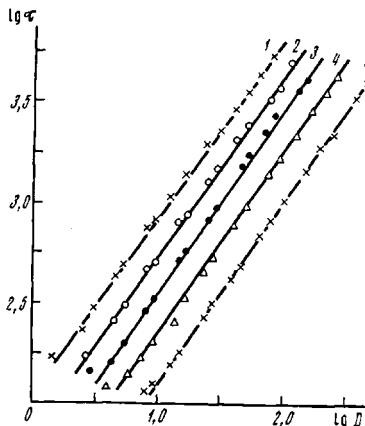


Рис. 3

Рис. 3. Кривые течения 10%-ных растворов ПАК в ДМФА при различных температурах в присутствии 0,1 н. КІ:

1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 52,5 и 5 — 62,5°

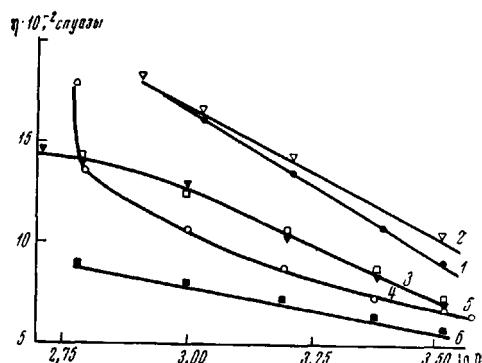


Рис. 4

Рис. 4. Изменение реологического поведения 4%-ного раствора ПАК в ДМФА при добавлении в раствор 10 об.% растворителя:

1 — ДМФА; 2 — ДМФА + хлороформ; 3 — ДМФА + гептан; 4 — ДМФА + диоксан; 5 — ДМФА + изопропиловый спирт; 6 — ДМФА + вода

без электролита и с ним совпадают (рис. 3). По-видимому, введение электролита не разрушает внутрипачечную структуру, а затрагивает лишь сравнительно редкую межпачечную структуру (рис. 3).

Совершенно иной характер при введении электролита имеет и зависимость вязкого течения от температуры. Как видно из рис. 2, б (кривая 2), в этом случае зависимость вязкости от температуры подчиняется

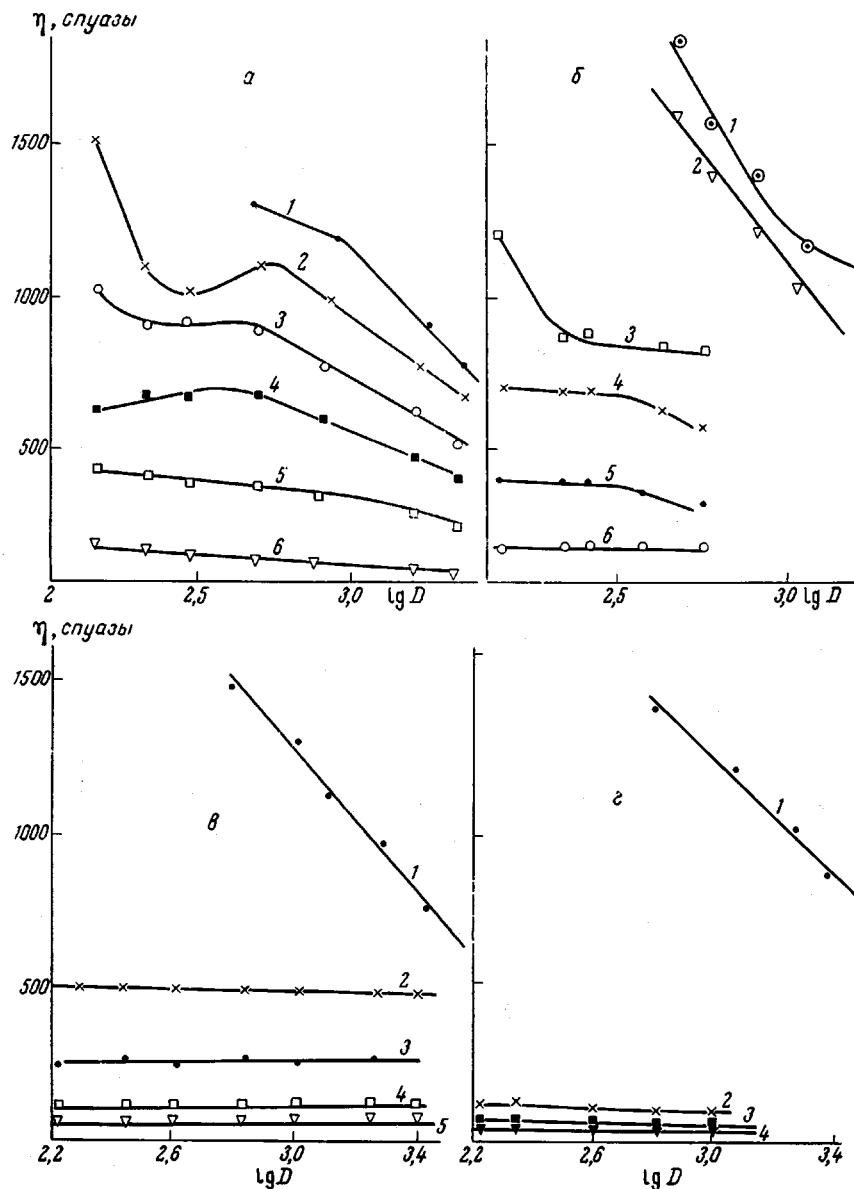


Рис. 5. Изменение реологических свойств 4%-ного раствора ПАК при старении в смесях ДМФА + гептан (а), ДМФА + хлороформ (б), ДМФА + изопропиловый спирт (в) и ДМФА + H_2O (г), взятых в соотношении 9:1:

1 — в первый день; 2—6 — через 1, 2, 3, 7 и 14 суток соответственно

уравнению Френкеля — Эйринга, а вычисленная энергия активации (4,5 ккал / моль) значительно выше, чем для течения с разрушенной структурой в отсутствие электролита.

Изменение реологических характеристик 10%-ного раствора ПАК при повышении ионной силы раствора можно объяснить различием в природе межпачечного и внутривицального взаимодействия. Межпачечная структурная сетка, по-видимому, образована дальнодействующими силами электростатического взаимодействия, в то время как внутривицальная структура образована водородными связями, которые стабилизируются при введении электролита, и как отмечено в [12], стабильность таких связей может сохраняться до 120—140°.

Поскольку процессы структурообразования в растворах чувствительны к изменению термодинамического качества растворителя, представлялось интересным выяснить характер изменения реологических характеристик растворов ПАК в смеси ДМФА с другими органическими растворителями. На рис. 4 приведены в полулогарифмическом масштабе зависимости вязкости 5%-ного раствора ПАК от $\lg D$, полученные при добавлении в раствор 10 об.-% соответствующего сорасторовителя. Исследования проводили на 5%-ных растворах ПАК, так как при этой концентрации меж-

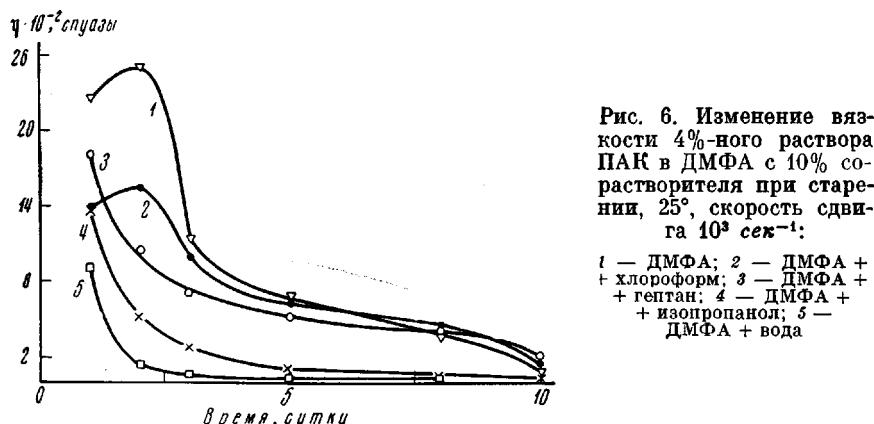


Рис. 6. Изменение вязкости 4%-ного раствора ПАК в ДМФА с 10% сорасторовителем при старении, 25°, скорость сдвига 10^3 с $^{-1}$:

1 — ДМФА; 2 — ДМФА + хлороформ; 3 — ДМФА + гептан; 4 — ДМФА + изопропанол; 5 — ДМФА + вода

пачечная структура разрушена и при ухудшении свойств растворителя появление ее более характерно. Возникновение такой структуры отчетливо проявилось при введении в систему гептана. (Интересно отметить, что гептан не смешивается с ДМФА, однако, при введении его в 5%-ный раствор ПАК в ДМФА раствор оставался гомогенным.) Структурная вязкость образовавшейся сетки равна 0,7 от вязкости течения раствора с разрушенной структурой. Вязкость течения с разрушенной структурой почти не отличается от вязкости раствора в чистом ДМФА, и гептан, по-видимому, не разрыхляет внутрипачечную структуру.

При добавлении в систему хлороформа образования межпачечной структуры не наблюдается, но внутрипачечная структура изменяется и вязкость возрастает. Введение в раствор веществ амфипротонного типа, способных образовывать водородные связи, таких как изопропиловый спирт и вода, значительно понижает вязкость системы, так как эти растворители частично разрушают внутрипачечную структуру, образуя водородные связи с макромолекулами. Наряду с чисто структурными изменениями в этом случае, по-видимому, следует считаться с возможностью деструкции ПАК.

Старение растворов ПАК. Согласно литературным данным деструкция ПАК протекает в две стадии — быструю, дляющуюся 1—2 суток, и медленную, причем механизм этих процессов различен [13]. Большое влияние на процесс старения ПАК имеют присутствующие в растворе примеси и добавки. Представлялось интересным проследить за характером изменения реологического поведения растворов ПАК в процессе старения, а также выяснить влияние на этот процесс структурных особенностей раствора, возникающих в присутствии описанных выше сорасторовителей. Данные по старению растворов приведены на рис. 5, 6.

Как видно, при старении лака в чистом ДМФА в течение первых суток вязкость несколько возрастает, а затем на вторые сутки резко падает, уменьшаясь в два раза, а затем понижается еще больше. Кинетическая кривая падения вязкости соответствует второму порядку.

При старении раствора ПАК в ДМФА, содержащем 10% гептана, в первую очередь разрушается межпачечная структура, а процесс старения

схож со старением в чистом ДМФА. С наибольшей скоростью старение происходит в присутствии амифпротонных растворителей. Уже на вторые сутки в присутствии изопропилового спирта вязкость падает в 3 раза, а в присутствии воды в 10 раз.

Выводы

1. Показано наличие в растворе полиамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде (ДМФА) при концентрации 10% двух типов структур, одна из которых легко разрушается при повышении скорости сдвига более 40 sec^{-1} , а вторая устойчива.

2. Найдено, что реологические характеристики раствора ПАК в ДМФА резко меняются при повышении температуры в интервале 35—40°. Энергия активации вязкого течения ниже этой температуры составляет 9,4, а выше этой температуры — 2,3 ккал/моль.

3. Реологические характеристики раствора ПАК меняются при повышении ионной силы раствора, а зависимость вязкости от температуры в присутствии электролита соответствует уравнению Френкеля — Эйринга.

4. Процессы старения ПАК в растворе в значительной мере зависят от свойств раствора. В ряде случаев наряду с процессами старения, обусловленными деструкцией, имеют место структурные изменения.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. Е. Голубков, В. М. Мамедов и др., Всесоюзное совещание «Электрические свойства полимеров», Ленинград, 1967, стр. 37.
2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Л. А. Лайус, Полиимида — новый класс высокомолекулярных соединений, изд-во «Наука», 1966.
3. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 117, 1962.
4. M. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
5. А. Вайсбергер, Э. Прокшаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, Нефтехимия, 4, 156, 1964.
7. Л. П. Никонорова, П. В. Иванова, Н. И. Серая, П. И. Зубов, Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 58.
8. З. А. Пакшвер, А. И. Игнатова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1964, 1965.
9. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон и др., Докл. АН СССР, 163, 617, 1965.
10. Б. Йоргенсон, Природные органические макромолекулы, изд-во «Мир», 1965, стр. 226.
11. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 937, 1967.
12. П. И. Зубов, Е. А. Осицов, Механизмы процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 3.
13. С. А. Закошников, И. Н. Игнатьева, П. М. Танунина, Высокомолек. соед., Б11, 106, 1969.

STUDY OF THE RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MODERATELY CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLY(AMIDO ACIDS)

A. G. Grozdov, A. Z. Zhirkova, E. I. Khofbauer, T. A. Leonova

Summary

The rheological behavior of 10% and 5% solutions in dimethylformamide of poly(amido acid) prepared from 4,4'-diaminodiphenyl oxide and pyromellitic dianhydride has been studied. In 10% poly(amido acid) solution of molecular weight 160 000 two structures are present, one of which easily breaks up with the shear rate increasing above 40 sec^{-1} , the other structure remaining stable. The rheological characteristics of the 10% solution change sharply in the temperature range 35—40°. Some reasons of this change are suggested. The dependence of the rheological properties of solutions on the ionic strength of solution has been determined and the nature of the change in the rheological properties of solutions during ageing has been studied in the presence and absence of various 10% cosolvents.