

## ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА

Семёнов Н.А., Келбышева Е.С., Данилин А.Н.

*ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия*

### АННОТАЦИЯ

На основе серии ароматических полиимидов, синтезированных методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации, исходя из 4,4'-диаминодифенилсульфида и диангидридов 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой, 1,2,4,5-тетракарбоновой и 3,3,4,4-дифенилоксикарбоновой кислот, получены электрореологические суспензии (ЭРС) частиц полиимидов в различных непроводящих дисперсионных средах. Изучены их электрореологические свойства в зависимости от природы непроводящей среды, температуры, параметров деформирования и интенсивности воздействия внешнего электрического поля.

Установлено, что ЭРС на основе частиц полиимидов, обладают мощным электрореологическим откликом, в десятки раз превышающим отклик ЭРС с дисперсной фазой на основе традиционных микроразмерных частиц.

Показано, что полиимидные ЭРС в результате повышения напряженности электрического поля изменяют характер течения от ньютоновского типа до псевдопластического из-за поляризации частиц и образования цепочечных структур вдоль силовых линий электрического поля. В среде формируются комплексы с межмолекулярным и внутримолекулярным переносом заряда. Взаимодействия происходят между богатыми электронами (донорами) атомами азота и электрон-обедненными карбонильными группами (акцепторами). Эти случайные взаимодействия приводят к образованию дополнительных связей, которые увеличивают сопротивление ползучести и другие физико-механические характеристики.

Исследовано влияние температуры на изменение реологических и электрореологических свойств полиимидных ЭРС в постоянных электрических полях. Показано, что электрореологический эффект полиимидных ЭРС в наибольшей степени проявляется при температуре около 45°C.

Показано также, что электрореологический эффект проявляется значительно для ЭРС полиимида в трансформаторном масле, чем в дибутилфталате и ПМС-500, что, по-видимому, связано с более низкой диэлектрической проницаемостью среды.

**Ключевые слова:** электрореологические суспензии; полиимиды; температурный эффект; вязкость

## ELECTRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS OF THE POLYIMIDES BASED ON 4,4'-DIAMINODIPHENYLSULFIDE

Semenov N.A., Kelbysheva E.S., Danilin A.N.

*Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

### ABSTRACT

Electrorheological suspensions (ERS) of polyimide particles were obtained in various nonconductive dispersion media based on a series of aromatic polyimides synthesized by the single-stage high-temperature polycondensation method on the basis of 4,4'-diaminodiphenylsulfides, dianhydrides of 3,3,4,4-biphenyltetracarboxylic and

1,2,4,5-tetracarbonyl and 3,3,4,4-diphenyloxycarboxylic acids. Their electrorheological properties were investigated in nonconducting medium depending on parameters of deformation and external electric field intensity.

It was established that ERS based on polyimide particles possess a powerful electrorheological response that is ten times greater than the ERS response with a dispersed phase based on traditional micro-particle particles.

It is shown that polyimide ERS, as a result of an increase in the electric field strength, changes the nature of the flow from the Newtonian type to the pseudoplastic one because of the polarization of the particles and the formation of chain structures along the force lines of the electric field. Complexes with intermolecular and intramolecular charge transfer are formed in the medium. Interactions occur between rich electrons (donors) nitrogen atoms and electron-depleted carbonyl groups (acceptors). These random interactions lead to the formation of additional bonds that increase creep resistance and other physical and mechanical characteristics.

The influence of temperature on the change in the rheological and electro-rheological properties of polyimide ERS in constant electric fields was established. It is shown that the electro-rheological effect of polyimide ERS is most pronounced at a temperature of about 45°C.

It is also shown that the electrorheological effect is more pronounced for the ERS of the polyimide in the transformer oil than in the dibutyl phthalate and PMS-500, which, apparently, is due to the lower dielectric permittivity of the medium.

**Keywords:** electrorheological suspensions; polyimides; temperature effect; viscosity

## ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические суспензии – материалы, которые под влиянием внешнего электрического поля претерпевают изменения своих реологических свойств: вязкости, предела текучести, модуля сдвига и др. [1,2]. При наложении электрического поля ЭРС переходят от маловязкого и жидкотекучего состояния к твердообразному или вязкопластическому. Причём эти изменения обратимы и происходят в течение миллисекунд. В этой связи, ЭРС весьма перспективны с практической точки зрения.

Уникальные свойства ЭРС позволяют относить их к так называемым «умным материалам» [3], свойства которых можно настраивать в зависимости от практической задачи. Известно, что ЭРС используются в качестве рабочих тел в электрически управляемых механических передаточных устройствах, например, в управляемых демпферах, электромагнитных муфтах, различных устройствах виброзащиты и др. Известно, что они перспективны для применения в космической технике, биомеханике, биомедицине и т.д. [4]. Практический интерес к ЭРС стимулировало появление ряда важных теоретических и экспериментальных исследований [5-8].

ЭРС обычно составлены из поляризующихся твердых частиц, диспергированных в непроводящем масле. При наложении внешнего электрического поля частицы поляризуются и образуют цепочечную структуру вдоль силовых линий электрического поля. Одной из наиболее часто исследуемых дисперсных фаз в ЭРС являются полимеры [6], в частности полиимиды [7]. Такая возможность обусловлена высокой степенью ароматичности и способностью формировать комплексы переноса заряда как внутри, так и межмолекулярно. Взаимодействия происходят между богатыми электронами (донорами) атомами азота и электрон-обедненными карбонильными группами (акцепторами). Эти случайные взаимодействия приводят к образованию дополнительных поперечных

связей, которые увеличивают сопротивление ползучести и другие механические характеристики, а также влияют на способность к термически индуцированной релаксации. Данный класс полимеров обладает также высокой термической и химической стабильностью [8]. Для практических целей важно подобрать такие полиимидные структуры, которые бы были хорошо растворимы, являлись негидролизруемыми и могли применяться в виде литых пленок. Еще одним из достоинств полиимидной цепи является легкость полимеризации и коммерческая доступность различных ароматических диаминов и диангидридов кислот.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Для синтеза полиимидов были использованы следующие реагенты: 4,4'-диаминодифенилсульфид, диангидрид 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой кислоты, диангидрид 1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты, диангидрид 3,3,4,4-дифенилоксикарбоновой кислоты, мезитилен, ДМФА, дибутилфталат, ПМС-500 и силиконовое масло, которые являются коммерчески доступными и использовались без дополнительной очистки.

ИК-спектры регистрировали с помощью Tensor 37 (Bruker) ИК Фурье спектрометр с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  в КВт ячейках.

Изучение электрореологических свойств проводили на базе реовискозиметра Rheostress RS 150 (НААКЕ Германия) с измерительным узлом вида плоскость-плоскость.

Фотографии образцов были сделаны с помощью оптического микроскопа Альтами МЕТ 5Т.

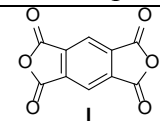
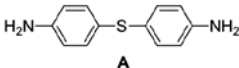
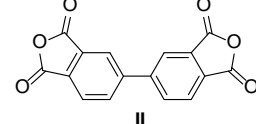
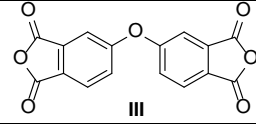
## 2. СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ

Синтез полимеров проводили методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе [9,10]. В качестве растворителя использовали смесь диметилформамид/мезитилен 1:1, в которой полностью растворимы исходные реагенты и в то же время нерастворим образующийся полимер, который в ходе поликонденсации выпадал в осадок. Исходные диамин и диангидриды вводили в реакции в соотношении 1:1. Полученные полиимиды отфильтровывали, промывали этилацетатом и спиртом, либо толуолом и петролевым эфиром и сушили при  $50^\circ\text{C}$ . В качестве диаминной компоненты был выбран 4,4'-диаминодифенилсульфид (А), как показано в табл. 1.

Известно, что введение более полярных диаминных групп, содержащих, например,  $-\text{SO}_2$ -фрагмент, увеличивает полярность и поляризуемость молекулы полиимида [11], что таким образом может сделать молекулу полиимида более эффективным твердым наполнителем. Жесткость полимерной цепи регулировали, вводя в качестве второго компонента диангидриды (I, II, III) различного строения, получая, таким образом, жесткоцепные полиимиды, а также полиимиды с ослабленным взаимодействием между цепями в молекуле полиимида за счет наличия шарнирных групп (рис.1).

Образование полиимидов PI-I, PI-II, PI-III подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис.2): наличием характеристичных полос поглощения в области  $730 \text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание имидного кольца),  $1360 \text{ см}^{-1}$  (C-N),  $1715 \text{ см}^{-1}$  (симметричное N-C=O) и  $1774 \text{ см}^{-1}$  (асимметричное колебание N-C=O).

Таблица 1

Исходные реагенты		
Обозначение	Дианилин	Диангидриды
PI-I		
PI-II		
PI-III		

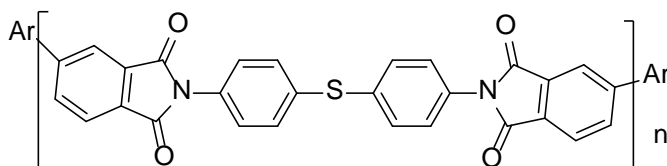


Рис.1. Общая структура полиимидов PI-I, PI-II, PI-III.

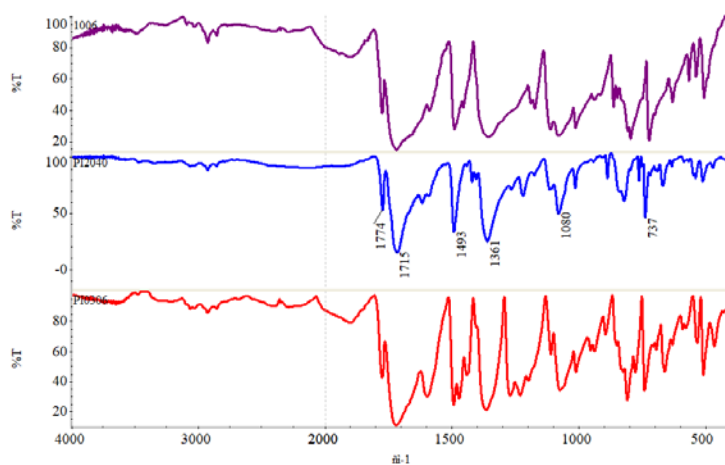


Рис.2. ИК-спектры [1] синтезированных полиимидов PI-I, PI-II, PI-III.

### 3. ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований оптической микроскопии показаны на рис.3. После приложения электрического напряжения к зазору с суспензией, частички полиимидов выстраивались вдоль силовых линий, от катода к аноду, создавая своеобразную сетку. Затраты энергии на разрушение этой структуры и приводят к возникновению электрореологического эффекта.

Реологические измерения с плавно повышающейся скоростью деформации сдвига от 0.1 до 1000 с<sup>-1</sup> проводились при температуре 25°C. Результаты приведены на рис.4.

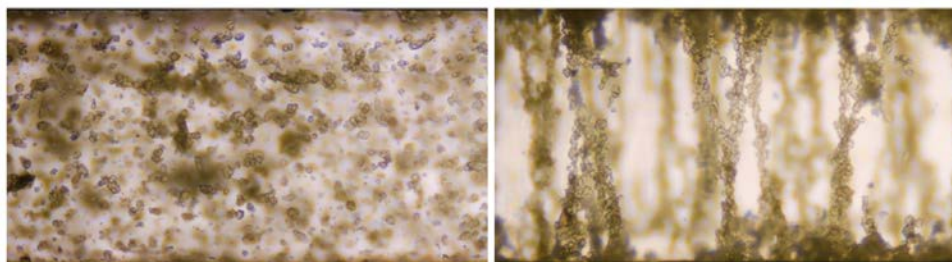
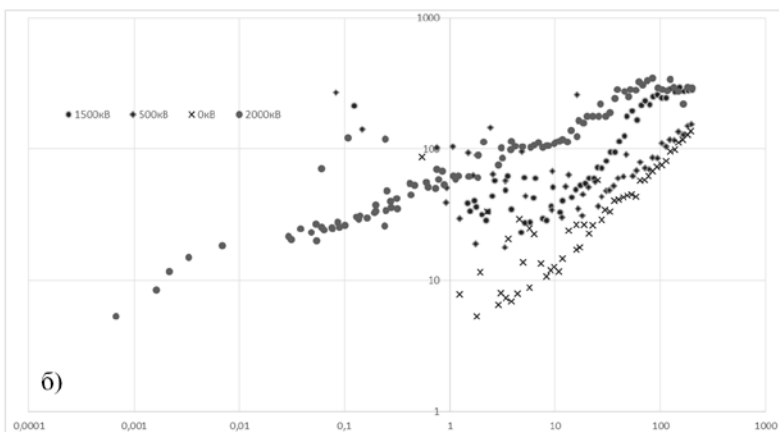
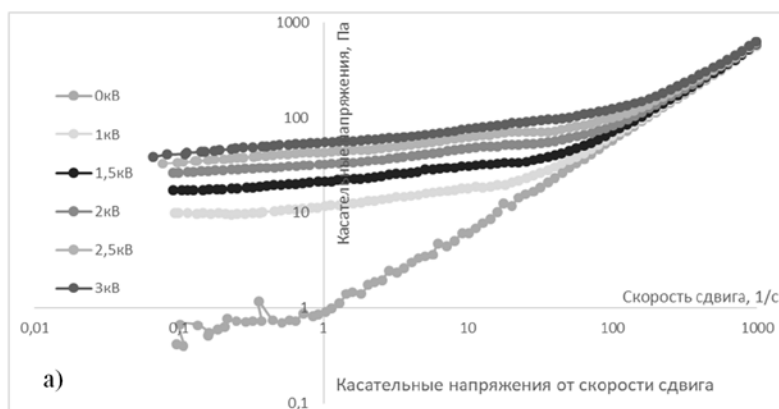


Рис.3. Микрофотографии суспензии полиимида PI-I без поля (слева) и в поле 2.5 кВ (справа).

По виду кривых на (рис.4а) можно сделать вывод о том, что ЭРС полиимидов в результате повышения напряженности электрического поля меняют характер течения с ньютоновского типа до псевдопластического. Такое поведение суспензий объясняется тем, что в процессе набухания полиимиды образуют мелкие агрегаты и даже отдельные единичные слои, которые объединяются в структуры в результате контакта частиц полиимида.

В случае использования в качестве дисперсной фазы PI-II и PI-III (рис.4б и 4в) не наблюдаются выраженные свойства псевдопластической жидкости. По-видимому, это связано с наличием шарнирного фрагмента, который ослабляет взаимодействие между цепями полиимида, мешая образованию компактных агрегатов или отдельных слоев из частиц полиимида, и приводя к образованию суспензии с достаточно крупными частицами полиимида ( $>0.1\text{мм}$ ). Этот факт доказывает и наличие шума на графике на малых скоростях сдвига.



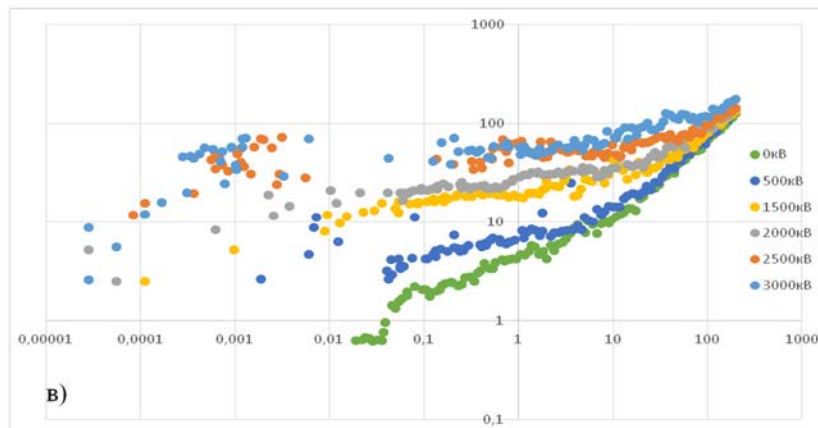


Рис.4. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для полиимидов: PI-I (а), PI-II (б) и PI-III (в).

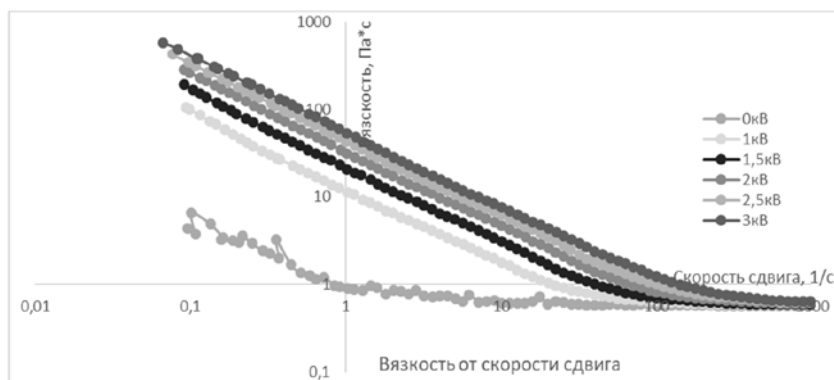


Рис.5. Зависимость вязкости от скорости сдвига суспензии PI-I.

Из рис.5 видно, что вязкость суспензии для PI-I при равной скорости сдвига возрастает с увеличением величины приложенного электрического напряжения, что характерно для электрореологических суспензий. Таким образом, открывается возможность настраивания величины вязкости суспензии в зависимости от практической задачи.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭРС

При проведении исследований с постоянной скоростью сдвига ( $30 \text{ c}^{-1}$ ) и плавным повышением электрического напряжения до 3 кВ, и затем с плавным понижением его до 0, наблюдали изменение механических свойств суспензии. На (рис.6) показано изменение касательных напряжений с ростом электрического поля при разных значениях температуры для ЭРС PI-I с образованием петли гистерезиса. Из рисунка видно, что механические свойства обратимо изменяются в приложенном электрическом поле. Стоит отметить, что кривая «разгрузки» лежит выше кривой нагрузки, это свидетельствует о том, что на разрушение полученных в поле структур нужно затратить существенно больше энергии.

Так как при наложении электрического поля затрачивается энергия на создание линейных структур между катодами, то при снятии электрического поля на разрушение полученных структур требуется затратить энергии больше,

так как часть ее уходит в тепло. Фактически при наложении электрического поля происходит конвертирование электрической энергии в механическую.

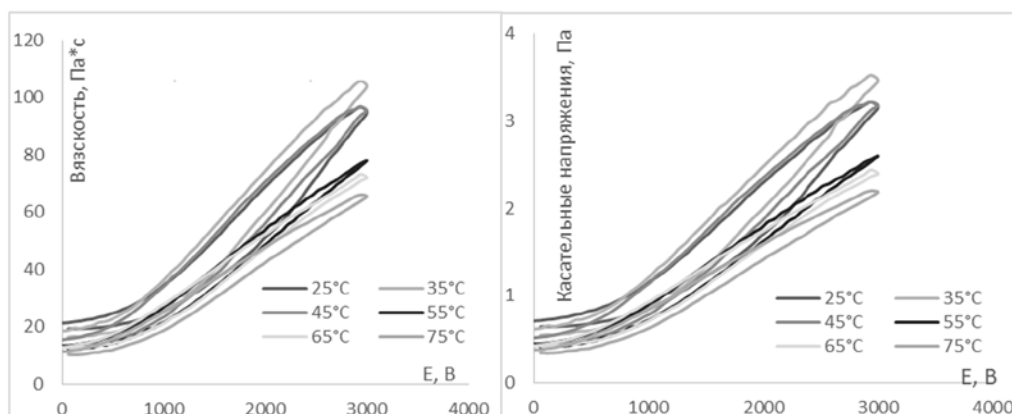


Рис.6. Зависимость касательных напряжений при увеличении электрического напряжения при разных значениях температуры для ЭРС PI-I.

С повышением температуры вязкость суспензии падает, за счет снижения вязкости среды, площадь петли при этом уменьшается. Для определения влияния температуры на ЭР эффект можно построить кривые по приведенным данным (рис.7).

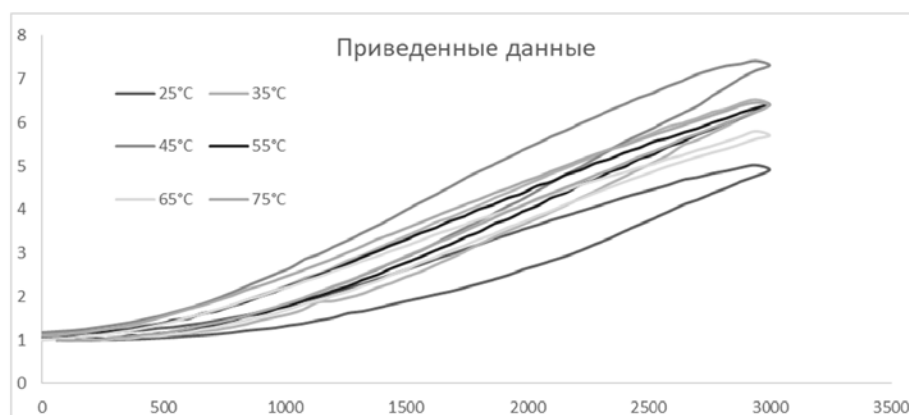


Рис.7. Зависимость  $\tau/\tau_0$  при увеличении электрического напряжения при разных значениях температуры для ЭРС PI-I:  $\tau$  – касательное напряжение;  $\tau_0$  – касательное напряжение без воздействия электрического поля.

В результате, по полученной зависимости  $\tau/\tau_0$  можно увидеть, что электрореологический эффект сильнее проявляется при температуре порядка 45°C. При этой температуре  $\tau/\tau_0 \approx 8$ .

## 5. ВЛИЯНИЕ НЕПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭРС

Для определения влияния дисперсионной среды на ЭРС PI-I эффект были проведены исследования суспензий с дисперсионными средами различной диэлектрической проницаемости, таких как дибутилфталат ( $\epsilon = 44$ ), ПМС-500 ( $\epsilon = 4$ ) и минеральное масло ( $\epsilon = 2$ ).

Исследования суспензий проводились с помощью оптического микроскопа. Для этого был изготовлен специальный узел, который представлял собой плоский конденсатор с прозрачной стенкой, между обкладками которого помещалась исследуемая суспензия. Величина зазора между обкладками конденсатора составляла 1 мм.

На (рис.8) приведены микрофотографии суспензий полиимидов в разнородных диэлектрических средах. Как видно, частицы полиимида PI-I одного состава могут выстраиваться в цепочки или сепарироваться на стенках в зависимости от среды.

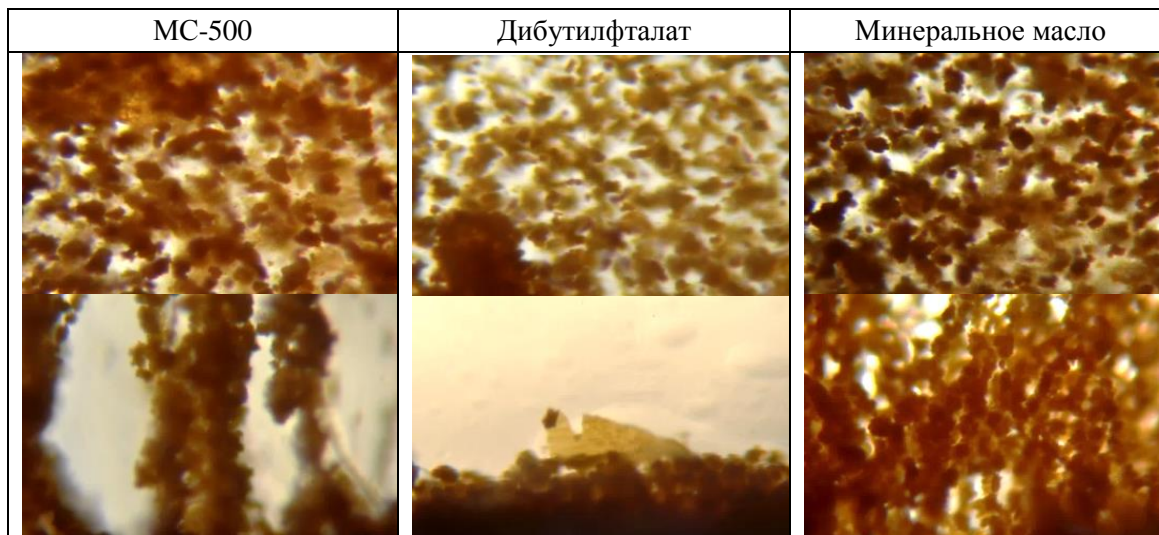


Рис.8. Микрофотографии суспензии полиимида PI-I в различных непроводящих средах.

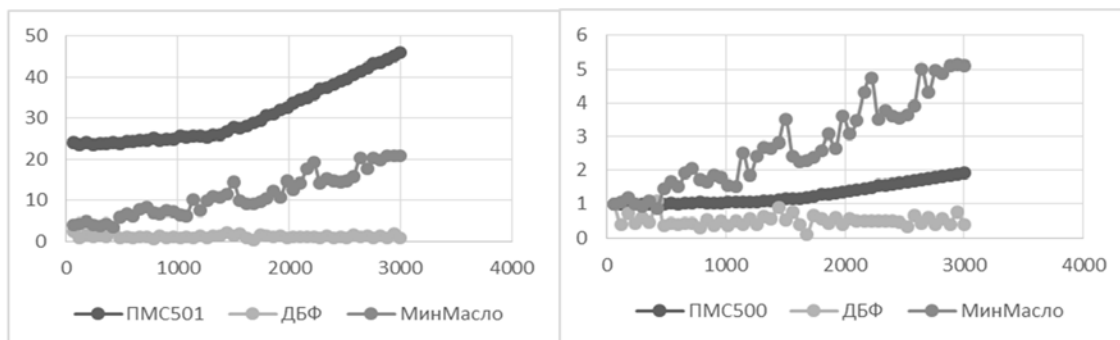


Рис.9. Зависимость касательных напряжений от напряженности электрического поля для ЭРС с PI-I.

Исследования реологических характеристик проводились при постоянной скорости сдвига и при плавном повышении напряженности поля от 0 до 3 кВ. Зависимости касательных напряжений от напряженности поля приведены на (рис.9) и (рис.10). Как видно, электрореологический эффект выше для суспензий с минеральным маслом, что, по-видимому, связано с более низкой диэлектрической проницаемостью среды.



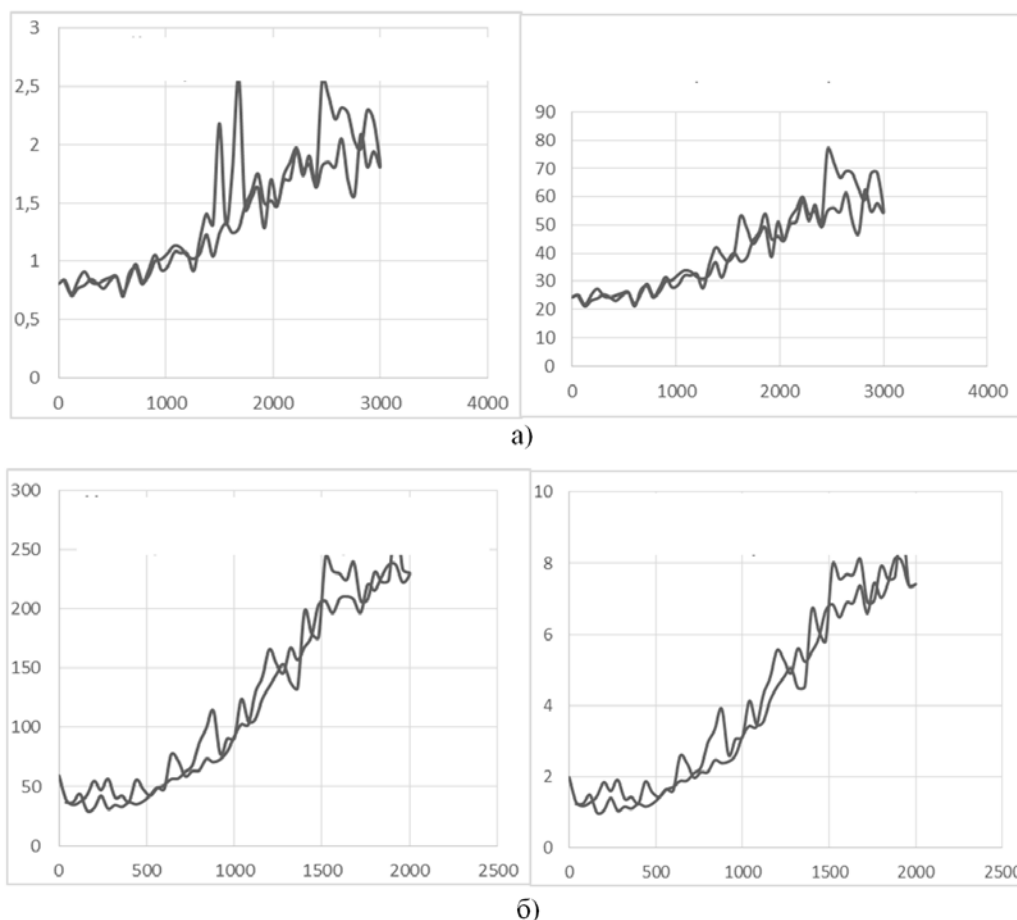


Рис.10. Зависимость касательного напряжения (слева) и приведенного касательного напряжения(справа) от напряженности электричесокого поля: а) для суспензии PI-II; б) для суспензии PI-III.

Из рисунков видно что электрический гистерезис не выражен, хотя значения касательных напряжений возрастают в 3 и в 4.5 раза, от первоначального значения. Таким образом, приложенное электрическое поле к ЭРС полиимидов PI-II и PI-III оказывает влияние на вязкость суспензий и соответственно на их электрореологические свойства, однако образующиеся связи разрушаются с затратой такой же энергии что и тратится на их создание.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы были получены суспензии частиц полиимидов различной химической структуры, в которых в качестве диаминной компоненты использовали 4,4'-диаминодифенилсульфид. Изучены их реологические и электрореологические характеристики в зависимости от параметров деформирования и интенсивности воздействия внешнего электрического поля. Определен оптимальный химический состав дисперсной фазы ЭРС на основе частиц полиимида PI-I, проявляющий наиболее ярко выраженные электрореологические свойства. Установлено, что ЭРС, полученные на основе частиц полиимида PI-I, обладают существенным электрореологическим откликом. На основе температурных испытаний установлено влияние

температуры на изменение реологических и электрореологических свойств полиимидных ЭРС в постоянных электрических полях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Block H., Kelly J.P., Qin A., Watson T. *Materials and mechanisms in electrorheology*. Langmuir. – 1990. – Vol.6. – Pp.6-14.
2. Winslow W.M. *Induced fibrillation of suspensions* // J. Appl. Phys. – 1949. – Vol.20. – Pp.1137-1140.
3. Hao T. *Electrorheological fluids* // Adv. Mater. – 2001. – Vol.13. – Pp.1847-1852.
4. Filisko F.E. *Current Developments in Electrorheological Materials In: Mel Schwartz* // Smart Materials. – 2008. – Vol.21. – Pp.1-6.
5. Lou Z., Winkler C.B., Ervin R.D., Filisko F.E., Filisko F.E., Venhovens P.J.Th., Johnson G.E. *Electrorheology For Smart Automotive Suspensions*. Final Technical Report
6. Lu K., Lan Y., Men Sh. *Synthesis and electrorheological characterization of polyaniline and Na<sup>+</sup>-montmorillonite clay nanocomposite* // Int. J. Modern Physics B. – 2001. – Vol.15. – Pp.657-664.
7. Nikitina E.A. *Computational modelling of surfaces and interfaces of nanoobjects* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2001. – Т.7. – №3. – С.288-309.
8. Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Galimov R.A., Karnet Yu.N. *Effect of temperature on the electropheological effect* // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2015. – Vol.6. – No.4. – Pp.339-346.
9. Kumar V., Kumar L., Deep G. *Curing kinetics and thermal behaviour of N,N-diglycidyl benzophenone tetracarboxydiimide in the presence of mixture of imide-amines of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenylsulfone* // Asian J. Chem. – 2011. – Vol.23. – No.10. – Pp.4587-4590.
10. Yuki Shirai, Tsutomu Takeichi, Hiroshi Itatani. *Blush resistance of polyimide coating fluids* // J. Photopolym. Sci. Tech. – 2012. – Vol.25. – No.3. – Pp.395-400.
11. Eiichi Shoji, Nanase Nasuno. *Synthetic route to soluble sulfonated poly(arylene sulfone imide)* // Polymer J. – 2014. – Vol.46. – Pp.694-698.

### REFERENCES

1. Block H., Kelly J.P., Qin A., Watson T. *Materials and mechanisms in electrorheology*. Langmuir, 1990, Vol.6, Pp. 6-14.
2. Winslow W.M. *Induced fibrillation of suspensions*. J. Appl. Phys., 1949, Vol.20, Pp.1137-1140.
3. Hao T. *Electrorheological fluids*. Adv. Mater., 2001, Vol.13, Pp.1847-1852.
4. Filisko F. E. *Current Developments in Electrorheological Materials In: Mel Schwartz*, Smart Materials, 2008, Vol.21, Pp.1-6.
5. Lou Z., Winkler C.B., Ervin R.D., Filisko F.E., Filisko F.E., Venhovens P.J.Th., Johnson G.E. *Electrorheology For Smart Automotive Suspensions*. Final Technical Report.
6. Lu K., Lan Y., Men Sh. *Synthesis and electrorheological characterization of polyaniline and Na<sup>+</sup>-montmorillonite clay nanocomposite*. Int. J. Modern Physics B, 2001, Vol.15, Pp.657-664.

7. Nikitina E.A. *Computational modelling of surfaces and interfaces of nanoobjects*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2001, Vol.7, No.3, Pp.288-309.
8. Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Galimov R.A., Karnet Yu.N. *Effect of temperature on the electrorheological effect*. Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal, 2015, Vol.6, No.4, Pp.339-346.
9. Kumar V., Kumar L., Deep G. *Curing kinetics and thermal behaviour of N,N-diglycidyl benzophenone tetracarboxydiimide in the presence of mixture of imide-amines of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenylsulfone*. Asian J. Chem., 2011, Vol.23, No.10, Pp.4587-4590.
10. Yuki Shirai, Tsutomu Takeichi, Hiroshi Itatani. *Blush resistance of polyimide coating fluids*. J. Photopolym. Sci. Tech., 2012, Vol.25, No.3, Pp.395-400.

Поступила в редакцию 2 октября 2017 года.

---

Сведения об авторах:

Семёнов Николай Александрович – к.т.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: [semenov@iam.ras.ru](mailto:semenov@iam.ras.ru)

Келбышева Елена Сергеевна – ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: [kellena80@mail.ru](mailto:kellena80@mail.ru)

Данилин Александр Николаевич – д.ф.-м.н., гл.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: [andanilin@yandex.ru](mailto:andanilin@yandex.ru)