

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

А.В. Ишков

Алтайский государственный университет

А.М. САГАЛАКОВ

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

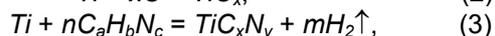
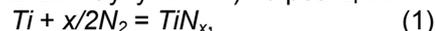
Исследованы основные физико-химические процессы в системах с нестехиометрическими карбидами TiC_x , нитридами TiN_x , карбонитридами титана TiC_xN_y и ВМС. Установлены закономерности адсорбционных процессов, кинетики отверждения, смачивания наполнителя полимером и его структурирования в материале. Обнаружена зависимость параметров указанных процессов от природы и стехиометрии наполнителя, состава композита и способа его получения.

Композиционные материалы (КМ) с нестехиометрическими соединениями титана (НСТ) обладают целым рядом полезных свойств, которые делают перспективным их применение в машиностроении. Прежде всего, такие КМ обладают электропроводностью, что позволяет создавать на их основе проводящие покрытия, отражающие экраны, резистивные нагреватели и другие изделия для различных отраслей техники [1], причем в отличие от традиционно используемых для этого материалов КМ с НСТ характеризуются большей электропроводностью и стойкостью к агрессивным факторам внешней среды, ввиду химической и термической стойкости наполнителей [2]. Во-вторых, применение НСТ в составе композитов позволяет улучшить физико-механические характеристики материалов и добиться их упрочнения, так как эти наполнители являются сверхтвердыми соединениями [3]. В-третьих, ввиду электронной природы проводимости в НСТ, их введение в состав КМ позволяет увеличивать теплопроводность материала, что в случае длительной эксплуатации теплонагруженных материалов положительно сказывается на их свойствах. Кроме того, НСТ, вследствие нестехиометричности, являются соединениями, обладающими потенциальной активностью в составе КМ и могут влиять на фундаментальные процессы при получении полимерных КМ – адсорбцию на границе полимер-наполнитель, отверждение и полимеризацию матрицы, фазовое состояние композита и структурирование наполнителя в объеме материала. Все это, в сочетании с простотой получения

НСТ по технологиям СВС и использованием, во многих случаях, вторичного титаносодержащего сырья, определяет исследования в области создания таких материалов актуальными.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов в системах нестехиометрическое соединение титана-полимер, определяющих физико-химические основы получения КМ, таких как адсорбция мономеров и олигомеров на поверхности НСТ, отверждение полимерных связующих на поверхности НСТ, краевые явления в системах и структурирование наполнителя в полимерной матрице.

В качестве наполнителей КМ исследовались такие НСТ как карбиды TiC_x , нитриды TiN_x и карбонитриды TiC_xN_y титана (где $0,5 \leq x, x+y < 1$). Материалы были получены по технологии СВС взаимодействием простых веществ [4] или реакцией титана с органическим веществом, содержащим одновременно углерод и азот (гексаметиленetetрамин, бутадиен-нитрильный каучук и т.п.) по реакциям:



Состав наполнителей подтверждали химическим и рентгенофазовым анализом (ДРОН-2, излучение $Co-K_{\alpha}$). Удельную поверхность определяли по адсорбции ПАВ. Для получения КМ и исследования физико-химических процессов использовали фракции порошков наполнителей с $d < 100$ мкм, $150 \div 200$ мкм и $200 \div 300$ мкм.

В качестве полимерной основы КМ были использованы выпускаемые серийно полимеры и олигомеры: эпоксидная диановая смола ЭД-20, полиаминимидное связующее ПАИС-104, полученное в опытно-производстве каучуково-смоляное связующее СФП-012 АК-30, полиэтилен низкого давления (НЭНД), политетрафторэтилен (ПТФЭ) – фторопласт-4, полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Композиции получали известными способами, горячим прессованием смеси порошков наполнителя и связующего под дав-

лением, растворным способом, а также смешением компонентов в экструдере или на вальцах.

Адсорбционные процессы в изученных системах. Для исследования адсорбционных процессов готовились серии растворов мономеров или олигомеров в подходящем органическом растворителе, и после установления адсорбционного равновесия рассчитывались изотермы адсорбции.

Как показал эксперимент, адсорбция мономеров и олигомеров в изученных системах существенно различаются. В то время как вид изотерм адсорбции мономеров на поверхности НСТ имеет типичный вид для систем с образованием на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя, изотермы адсорбции олигомеров имеют S-образный вид, характерный для объемно расслаивающихся систем (рисунок 1).

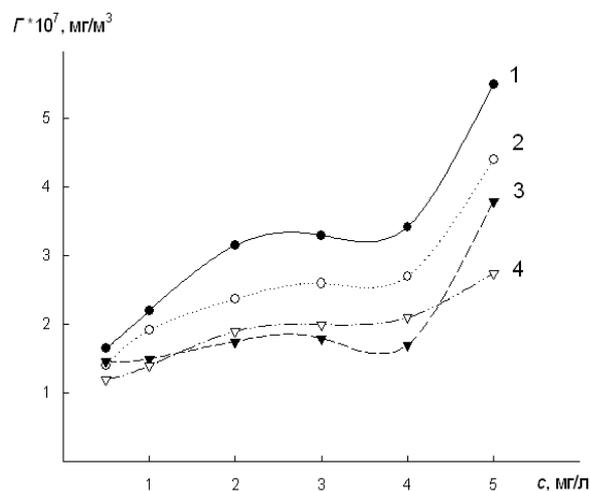


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции олигомеров:
 1 – СФП-012 АК-30 : $TiN_{0,95}$,
 2 – ПАИС-104 : $TiC_{0,75}$, 3– ЭД-20 : $TiC_{0,5}N_{0,4}$,
 4– ФФО : $TiC_{0,5}$

Исследовалась адсорбция олигомерного полиаминимидного связующего ПАИС-104, эпоксидианового олигомера ЭД-20, каучуково-смоляного связующего СФП-012 АК-30 и фенолоформальдегидного олигомера (ФФО).

Исходя из предположения об образовании мономолекулярного слоя в концентрационной области плато на изотермы, были определены значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия по Ленгмюру [5].

Сопоставление величин предельной адсорбции и констант равновесия с характеристиками наполнителей показало наличие зависимости между природой и составом НСТ и его адсорбционными характеристиками в от-

ношении различных олигомеров. Установлено преимущественное сорбирование олигомеров с полярными функциональными группами и высокая инертность образующихся поверхностных соединений. Для нестехиометрических карбидов титана наибольшие величины адсорбции обнаружены для составов из середины области гомогенности фазовой диаграммы системы $Ti-C$. У нитридов и карбонитридов титана эта величина больше для соединений близких к стехиометрическому составу, с соотношением атомных долей элементов 1:1.

Адсорбция таких мономеров как стирол, метилметакрилат, малеиновый ангидрид, *N*-замещенные малеинимиды, а также низкомолекулярных модельных соединений, мономеров и компонентов, входящих в состав рассмотренных олигомеров – фенола, бисфенола А, эпихлоргидрина, 4,4'-диаминадифенилметана, 4,4'-дималеинимидадифенилметана, бутадиеннитрильного олигомера может быть описана уравнением Фрейндлиха [5], а кинетические параметры также свидетельствуют о преимущественной адсорбции соединений с полярными функциональными группами.

Иммобилизация мономеров и полимеров на поверхности НСТ по активным функциональным группам изменяет их общую реакционную способность и обеспечивает возможность менее полярным группировкам, входящим в состав олигомерных связующих и дифункциональных соединений, легче вступать в химические реакции. В конечном итоге это находит отражение в изменении кинетических характеристик и механизма отверждения полимерных связующих в присутствии НСТ.

Отверждение полимерных связующих в присутствии НСТ. При получении КМ на основе олигомерных связующих было обнаружено влияние НСТ на кинетику отверждения полимера. В присутствии НСТ происходило закономерное увеличение скорости отверждения всех изученных связующих, связанное с содержанием наполнителя. При изучении отверждения в бинарных системах НСТ-олигомер методом золь-гель анализа получены кинетические кривые, хорошо описываемые экспоненциальным степенным уравнением вида (4)

$$y = 1 - \exp(-kt^n), \quad (4)$$

где y – относительное содержание гель фракции, k – кажущаяся константа скорости отверждения, t – время, с, n – кажущийся порядок реакции.

При определении параметров кинетического уравнения оно преобразуется к линей-

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

ному виду в координатах $\ln(-\ln(1-y)) - f(\ln(t))$ (рисунок 2).

Уравнение (4) по форме совпадает с известным уравнением, описывающим кинетику топохимических реакций. При $n=1$ оно совпадает с уравнением кинетических кривых односторонних реакций первого порядка [6], поэтому параметр k по смыслу является эффективной константой скорости реакции отверждения. Его значение в условиях проведения полимеризации свидетельствует о степени влияния того или иного наполнителя на ход процесса отверждения.

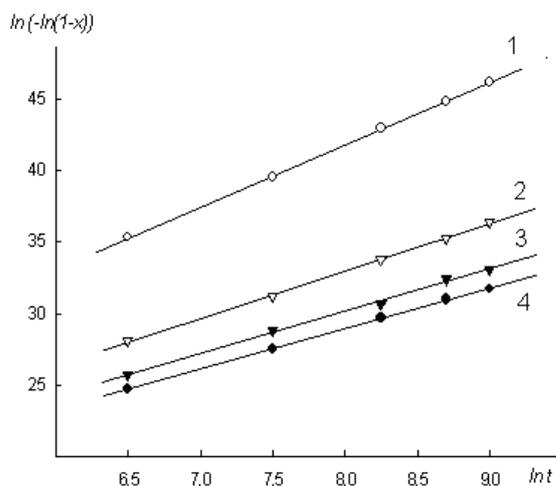


Рисунок 2 – Линейные анаморфозы кинетических кривых отверждения КМ, на основе ЭД-20: ПЭПА и 40 % наполнителя: 1- $TiC_{0,75}$, 2- $TiN_{0,95}$, 3- $TiN_{0,5}$, 4- $TiC_{0,5}$

Как видно из рисунка 2, кинетика отверждения хорошо описывается уравнением (4), коэффициенты корреляции полученных линейных зависимостей находятся в интервале 0,998 – 0,999, что говорит об адекватности предложенной модели.

Величина эффективного порядка реакции отверждения (параметра n кинетического уравнения (4)) слабо зависит от температуры и природы наполнителя.

Значения эффективной энергии активации процесса отверждения изученных связующих и композиций с НСТ составили 8,75–25,6 кДж/моль для чистого связующего и 6,45–17,28 кДж/моль для композиционных материалов, что подтверждает протекание процесса в диффузионной области. Но, как видно из рисунка 2, введение нестехиометрического наполнителя позволяет значительно сократить время отверждения исследованного связующего.

Была определена конверсия концевых групп, участвующих в отверждении связующе-

го ПАИС-104: первичных аминогрупп и двойных связей имидного цикла (таблица 1). Конверсию первичных аминогрупп определяли отношением оптических плотностей при 500 нм окрашенных растворов азокрасителя, растворов исходного и отвержденного олигомера и композитов в ДМФА при малой степени превращения ($y < 0.5$). Конверсию связей $C=C$ определяли по соотношению интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи при 1610–1650 cm^{-1} [7] в исходном ПАИС-104 и отвержденных образцах, при $y < 0.5$.

Таблица 1
Конверсия функциональных групп связующего при отверждении (выход гель-фракции 0.45)

НСТ	Конверсия связей $C=C$, %	Конверсия групп NH_2 , %
$TiC_{0,5}$	42	18
$TiC_{0,75}$	50	20
$TiC_{0,9}$	45	16
отсут.	34	10

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что при введении нестехиометрического наполнителя в состав материала происходит, во-первых, закономерный рост степени полимеризации полимера, величины которой, определенные кинетически и ИК-спектроскопически, согласуются; во-вторых, селективное влияние наполнителя на протекание полимеризации ПАИС преимущественно с участием двойных связей.

Это согласуется с независимо полученными данными протекания отверждения исследованного связующего по двум параллельным механизмам. Сведения о структуре отвержденного ПАИС-104 получены с помощью ДТА, где на кривой обнаруживается эндо-пик при 135–165 $^{\circ}C$ ($\Delta H=35 \pm 4$ Дж/г) и два экзо-пика, I – интенсивный при 180–195 $^{\circ}C$ ($\Delta H=185 \pm 10$ Дж/г) и II – слабый при 210–230 $^{\circ}C$ ($\Delta H=60 \pm 5$ Дж/г), интерпретированные как пик ступенчатой полимеризации (поликонденсации) олигомерного связующего (I) и пик полимеризации имидных групп (II), а также с помощью ИК-спектроскопии (по изменению соотношения интенсивности пиков при 1420–1435 cm^{-1} – деформационные колебания метиленовой группы в $-CH_2-CO-$, при 1610–1650 cm^{-1} – полоса валентных колебаний связи $C=C$ в имидном цикле и полосы 940–960 cm^{-1} – полоса неплоских деформационных колебаний $H-C=C-H$) [7].

Таким образом, НСТ можно отнести к активным наполнителям реактопластов.

Краевые явления в изученных системах. Кроме адсорбционных равновесий и от-

вержения в системах НСТ-полимер (связующее) важную роль играют процессы смачивания поверхности наполнителя жидким или расплавленным полимером. При отсутствии хорошего смачивания наполнителя композит не будет обладать монолитностью, что приведет к ухудшению его механических свойств.

Определяющим параметром в этом случае является краевой угол смачивания (θ), определяемый как угол между твердой поверхностью наполнителя и касательной в точке соприкосновения трех фаз (наполнитель-полимер-воздух) в сторону жидкой фазы. На основе этого угла можно получить такую дополнительную информацию о состоянии поверхности наполнителя и его взаимодействии с полимером как поверхностное натяжение $\sigma_{ТЖ}$ из формулы Юнга (5).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}, \quad (5)$$

Для исследования краевых явлений и структурирования в системах НСТ-полимер нами был разработан комплекс программ, работающий в среде ОС Windows 95/98/2000/XP, и сконструированы соответствующие автоматизированные установки. Программный комплекс состоит из управляющей программы, программы обработки изображений Analyzer, программы FracDim, позволяющей рассчитывать величину фрактальной размерности границ наполнителя (D) [8, 9] и программы Young, производящей вычисление краевого угла, расчет работы адгезии и поверхностного натяжения на границе полимер-наполнитель. Алгоритмы всех программ реализованы на языке Pascal в среде Borland Delphi v 6.0.

Исходными данными для комплекса является графический файл изображения капли полимера на поверхности наполнителя формата *.bmp, полученный с помощью сканера высокого разрешения или Web-камеры, подключенной к соответствующей системе (рисунок 3). Файл обрабатывается программой Analyzer, происходит пошаговый автоматический поиск и идентификация границ наполнителя и преобразование изображения в черно-белое. Затем файл обрабатывается программой Young. Производится отыскание точки соприкосновения трех фаз, аппроксимация криволинейной поверхности капли полимера полиномом второй степени, аппроксимация поверхности наполнителя линейной функцией, аналитический расчет производной в найденной точке и вычисление искомо-

го угла. Кроме того, программа позволяет рассчитывать значения работы адгезии и поверхностного натяжения на границе полимер-наполнитель, если известны значения поверхностного натяжения на границах Ж-Г и Т-Г в изучаемой системе.

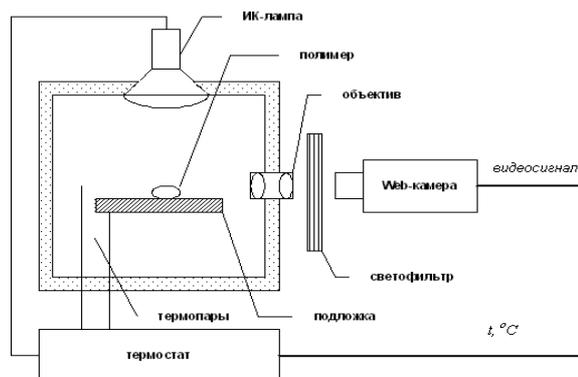


Рисунок 3 – Схема рабочей части установки для исследования краевых явлений

Ниже приведены данные определения краевых углов смачивания в некоторых изученных системах на описанной установке.

Таблица 2
Краевые углы смачивания в некоторых системах НСТ-полимер

НСТ	$\theta, ^\circ$			
	ПАИС	ЭД-20	ПЭНД	ПТФЭ
$TiC_{0,5}$	29	32	62	105
$TiC_{0,75}$	22	27	71	118
$TiC_{0,9}$	35	35	50	109
$TiN_{0,5}$	37	45	55	125
$TiN_{0,95}$	45	62	60	135
$TiC_{0,3}N_{0,2}$	45	55	42	110
$TiC_{0,5}N_{0,4}$	52	57	50	112
$TiC_{0,6}N_{0,4}$	60	66	67	134

Как следует из результатов, во всех изученных системах, за исключением НСТ-ПТФЭ наблюдается хорошее смачивание наполнителей полимером, что свидетельствует о наличии взаимодействия между поверхностью НСТ и полимерами. Интересно отметить, что смачивание зависит от природы и состава НСТ, а также вида полимера. Общей закономерностью является хорошее смачивание НСТ полярными полимерами и олигомерами. Нестехиометрические карбиды титана лучше смачиваются полиаминимидным связующим, смолой ЭД-20 и ФФО, чем связующим СФП-012 АК-30, ПЭНД и ПЭТФ. Нитриды и карбонитриды, напротив, лучше смачиваются термопластичными полимерами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Максимальное значение угла смачивания у карбидов отвечает составам из середины области гомогенности, у нитридов и карбонитридов эта величина выше для соединений с более высокими содержаниями неметаллов.

Структурирование наполнителей в полимерной матрице и свойства КМ. При получении КМ на основе нестехиометрических соединений титана и исследовании их свойств нами был обнаружен эффект структурирования указанных проводящих наполнителей в композитах за границей протекания. Такое структурирование наполнителя является отличительной особенностью исследованных материалов и служит дополнительным фактором, определяющим электрические свойства композита. Для КМ, полученных по схожим технологиям и содержащих проводящие наполнители с аналогичными свойствами (порошки металлов, посеребренный графит и т.п.), такой эффект не описан в литературе [1].

Дополнительное структурирование в КМ на основе нестехиометрических соединений титана, термо- и реактопластов наблюдается при достижении содержания наполнителя 60-70 % (25-35 об. %) от массы материала (рисунок 4) и зависит не только от технологических особенностей получения материала, но и от вида полимера, природы и состава наполнителя. У материалов, полученных по порошковой технологии, перегиб на зависимости выражен отчетливо.

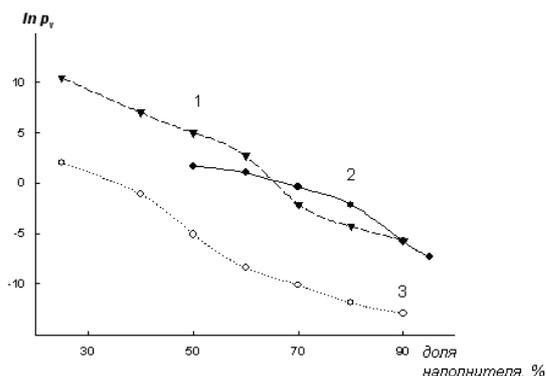


Рисунок 4 – Зависимость сопротивления материала от содержания наполнителя:

- 1 – $TiC_{0,9}$ в ЭД-20, 2 – $TiN_{0,5}$ в ПЭТФ,
3 – $TiC_{0,5}N_{0,4}$ в СФП-012 АК-30

У КМ, полученных по растворной технологии, или на основе термопластичных полимеров экструзионированием или вальцеванием он проявляется слабее.

При прочих равных условиях структурирование нестехиометрических карбидов титана выражено более отчетливо, чем нитридов или карбонитридов, тоже происходит у материалов, содержащих свободный углерод на своей поверхности. Величина скачка сопротивления при структурировании зависит от состава (стехиометрии) конкретного наполнителя.

Для исследования этого явления может с успехом применяться метод фрактографии, который, при использовании известного математического аппарата фрактальной геометрии [10], позволяет четко интерпретировать структурные изменения в материале. В этом случае основной величиной, описывающей структурирование, будем считать фрактальную размерность границ наполнителя в КМ (D). Согласно простым расчетам при образовании проводящих каналов в КМ при достижении «границы протекания» [11] эта величина для двумерной поверхности скола составляет 1,01–1,10, при образовании или исчезновении дополнительных элементов проводящей структуры (мостиков, перекрестных каналов, дендритов и т.п.), покрывающих каждые новые 10-11 % площади скола, величина D будет изменяться через 0,1–0,2 от величин, характерных для структуры границы протекания, до значений 1,85–1,95, отвечающих полному заполнению площади скола.

Если в процессе роста содержания НСТ в КМ дополнительных процессов структурирования не происходит, то рост D будет описываться логарифмической функцией. Теоретическая зависимость приведена ниже.

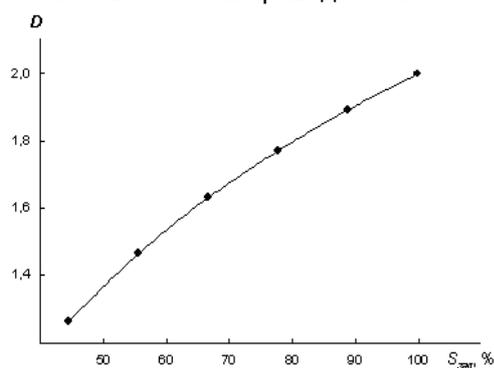


Рисунок 5 – Зависимость фрактальной размерности объекта от площади заполнения образующими его элементами

Напротив, если в материале будут наблюдаться процессы структурирования, вызванные внутренними причинами, то на зави-

симости D от состава будет наблюдаться скачек.

Прослеживая изменения величины фрактальной размерности границ наполнителя в материале, можно судить об эволюции его внутренней макроструктуры, избегая описательных алгоритмов классической фрактальной геометрии.

С помощью сканера высокого разрешения (4800 dpi) были получены микрофотографии шлифов КМ различного состава, по которым была определена фрактальная размерность границ наполнителя по описанной выше компьютерной программе. Такое разрешение прибора позволяет достоверно фиксировать на изображении объекты с линейными размерами до 5 мкм, что при габаритах образца 1×1 см дает увеличение в 2000 раз. Файл обрабатывается программой Analyzer, происходит пошаговый автоматический поиск и идентификация границ наполнителя и преобразование изображения в черно-белое. Затем файл обрабатывается программой FracDim.

Результаты исследования КМ с нестехиометрическими карбидами титана приведены на рисунке 6.

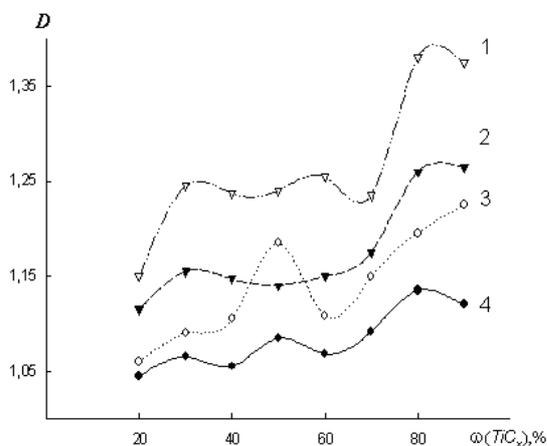


Рисунок 6 – Зависимость фрактальной размерности границ наполнителя от состава материала: 1 – $\text{TiC}_{0,75}$; 2 – $\text{TiC}_{0,6}$; 3 – $\text{TiC}_{0,9}$; 4 – $\text{TiC}_{0,5}$.

Видно, что в низконаполненных образцах вплоть до содержания ~ 45 об. % наполнителя, фрактальная размерность выше топологической, т.е. структура агломератов наполнителя в КМ фрактальна, и D зависит от состава. Начиная с 20-25 % содержания карбида, эта величина резко возрастает: происходит

перколяционный переход $a \rightarrow b$, и структура опять стабилизируется до содержания наполнителя 60-70 %. Далее, для композитов, содержащих 75 % соединений титана и выше, вновь наблюдается резкое увеличение величины D , что связано с переходом структуры КМ в область c .

Исследование КМ с НСТ, распределенными в различных матрицах, показало существование скачка величины D при переходе границы содержания наполнителей 65–75 %, совпадающей с границей соответствующего перехода на концентрационной зависимости электропроводности материала. Величина этого скачка составила 0,2–0,4 единицы D , что свидетельствует об образовании в КМ с НСТ структур дополнительной связности между основными проводящими каналами, покрывающих до 45 % площади.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить закономерности физико-химических процессов получения КМ с НСТ, предложить модели, описывающие эти процессы и позволяющие целенаправленно влиять на свойства получаемых материалов. Показана возможность применения величины фрактальной размерности границ наполнителя в КМ для описания процессов его структурирования. У исследованных КМ обнаружен новый эффект – структурирование проводящих наполнителей за границей протекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуль В.Е., Шенфильд Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984.
2. Пат. РФ № 2189998.
3. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991.
4. Химия синтеза сжиганием / Ред. М. Коидзуми. Пер. с японск. – М.: Мир, 1998.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974.
6. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высш. школа, 1969.
7. Казицина А.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: МГУ, 1979.
8. Св-во прогп. ЭВМ № 2004612560 (RU).
9. Св-во прогп. ЭВМ № 2004612598 (RU).
10. Mandelbrot B.B. Fractals: Form, Chance and Dimension. -San Francisco: Freeman, 1982.
11. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Solid (B). 1976. V.76. P.475.