

УДК 541.64.546.824

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ТИТАНА НА ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИАМИНИМИДНОГО СВЯЗУЩЕГО

© 2005 г. А. В. Ишков, А. М. Сагалаков

Алтайский государственный университет  
656049 Барнаул, пр. Ленина, 61

Поступила в редакцию 19.07.2004 г.  
Принята в печать 04.02.2005 г.

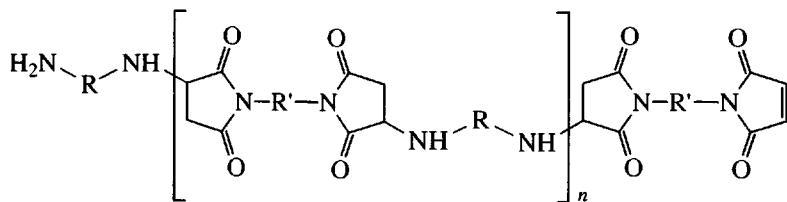
Исследовано отверждение олигомерного полиаминимидного связующего в присутствии нестехиометрических карбидов титана состава  $TiC_x$  ( $0.5 \leq x < 1$ ). При отверждении этого связующего на поверхности нестехиометрических соединений в композиционном материале увеличивается густота полимерной сетки, что приводит к повышению термостойкости материала. Отверждение изученного связующего хорошо описывается уравнением, схожим по форме с кинетическим уравнением topoхимической реакции. Обнаружена зависимость кинетических параметров процесса отверждения от природы наполнителей, выраженной значением  $x$  в формуле карбида.

Композиционные материалы и изделия на основе малеинимидов находят широкое применение в современной технике, промышленности и в быту [1, 2]. Эти материалы имеют хорошие эксплуатационные характеристики: стойкость к действию высоких температур ( $350^{\circ}\text{C}$ ), радиации, растворителей, высокую механическую прочность, отличные электроизоляционные свойства [3].

Основную массу малеинимидных композиционных материалов производят с использованием различных олигомерных полиаминимидных связующих (ПАИС). Обычно реакцию образования олигомерных полиаминимидов представляют протекающей в две стадии [4]. На первой стадии (собственно олигомеризации) происходит реак-

ция нуклеофильного полиприсоединения аминогруппы диамина к активной двойной связи имидного цикла дималеинимида. Макромолекулярная цепочка олигомера растет за счет имеющихся концевых аминогрупп и имидных циклов. Вторую стадию (отверждение) реализуют уже в процессе получения ПМ. При отверждении происходит дальнейшая полимеризация с участием концевых двойных связей имидных циклов и свободных аминогрупп олигомера [3, 5].

Таким образом, ПАИС представляют собой олигомеры, имеющие на концах своих молекул реакционноспособные первичные аминогруппы и активированные сопряжением с имидным циклом двойные углерод-углеродные связи



При окончательном отверждении ПАИС в композиционных материалах в реакции могут участвовать не только концевые группы, но и

вторичные аминогруппы, находящиеся в олигомерной цепи, что приводит к образованию густосетчатого, термостойкого полимера.

E-mail: olg168@rambler.ru (Ишков Алексей Владимирович).

Факт присутствия в олигомерном ПАИС значительной (до 10%) доли реакционноспособных

двойных связей может влиять на структуру образующегося при отверждении продукта, вызывая протекание реакции сшивания олигомеров по нескольким параллельным схемам: во-первых, аналогично стадии олигомеризации, когда в реакцию вступают концевые аминогруппы и двойные связи олигомера; во-вторых, с участием только концевых двойных связей, как это указано в работах [5, 6]; в-третьих, с участием двойных связей и вторичных аминогрупп олигомера с образованием густосетчатого продукта.

В данном случае [7] полимер будет иметь блочное строение с различным соотношением структур первого, второго и третьего типов в объеме всего материала. Поэтому исследование отверждения ПАИС как в чистом виде, так и в присутствии различных наполнителей представляет определенный интерес.

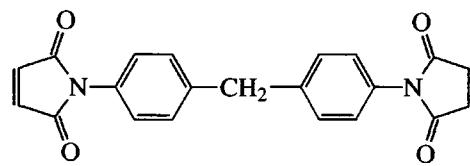
Наполнителями для получения проводящих материалов на основе ПАИС могут выступать тугоплавкие нестехиометрические соединения переходных металлов IV–VI групп с бором, углеродом, азотом, кислородом, относящиеся к фазам внедрения [8]. Помимо тугоплавкости (2800–3400 К) они обладают химической стойкостью, механической прочностью и имеют высокую электропроводность, сравнимую с соответствующими металлами [9]. Сочетание таких характеристик наполнителя с полезными характеристиками ПАИС позволит получить материалы со стабильными электрофизическими параметрами.

Цель настоящей работы – изучение отверждения олигомерного полиаминимида связующего в присутствии некоторых нестехиометрических соединений.

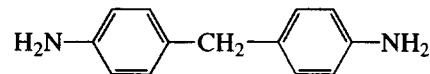
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиаминимида связующее марки ПАИС-104 производства Кемеровского открытого акционерного общества “Карболит” по ТУ 6-05-231-192-79, представляю-

щее собой порошковый олигомер со средней молекулярной массой  $(1\text{--}4) \times 10^3$ .



II



III

Олигомер получали взаимодействием в расплаве 4,4'-дималеинимидафенилметана (II) и 4,4'-диаминидифенилметана (III) в мольном соотношении 1 : 0.4; содержание свободных аминогрупп в олигомере не более 5%, температура каплепадения 103°C и время желатинизации 180 с.

В этом случае в формуле I R и R' совпадают и представлены остатком дифенилметана.

Наполнителями служили нестехиометрические карбиды титана  $\text{TiC}_x$  ( $0.5 \leq x < 1$ ). Карбиды титана получали в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, сжиганием смеси порошкообразного титана и сажи марки ПМ-50 в аргоне, взятых в мольном отношении 1 : 0.5; 1 : 0.75 и 1 : 0.9. Состав продуктов устанавливали методами химического и рентгенофазового анализа (ДРОН-2, излучение  $\text{CoK}_{\alpha}$ ). Для получения композитов использовали фракции нестехиометрических соединений с диаметром частиц  $d < 100$  мкм.

Композиты получали горячим прессованием смеси порошков наполнителя (50 мас. %) и связующего при известном режиме [3]: давление 20–30 МПа, двухступенчатый подъем температуры – 180–200°C в течение 1 ч и 210–240°C еще в течение 1 ч.

Композиты исследовали методами ИК-спектроскопии (“Specord IR-75”, таблетки 0.5% вещества в KBr), фотометрии (КФК-2) и золь-гель-анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики полученных нестехиометрических карбидов титана приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики наполнителей

| Наполнитель         | Рентгенографические характеристики |                     | Содержание элементов, % |       | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|---------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------------|
|                     | сингония                           | параметр решетки, Å | Ti                      | C     |                                         |
| TiC <sub>0.5</sub>  | <i>F m3m</i>                       | 2.255               | 88.87                   | 11.12 | 0.8                                     |
| TiC <sub>0.75</sub> | <i>F m3m</i>                       | 2.298               | 84.20                   | 15.80 | 1.4                                     |
| TiC <sub>0.9</sub>  | <i>F m3m</i>                       | 2.416               | 81.65                   | 18.35 | 1.1                                     |

Была исследована кинетика отверждения термоприводного олигомерного полиаминимидного связующего ПАИС-104 в присутствии синтезированных наполнителей. Степень превращения связующего оценивали по выходу гель-фракции, используя в качестве растворителя ДМФА.

Формальная кинетика отверждения олигомера описывается нелинейным уравнением вида

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

где  $y$  – выход не растворимой в ДМФА гель-фракции (мас. доли);  $t$  – продолжительность отверждения (с);  $n$  и  $k$  – переменные параметры, изменяющие свои значения в зависимости от конкретного наполнителя и условий отверждения.

Уравнение (1) по форме схоже с известным уравнением, описывающим кинетику топохимических реакций [10], однако параметры  $n$  и  $k$  в нашем случае правильнее называть формальными или эффективными.

При  $n = 1$  кинетическое уравнение совпадает с уравнением кинетических кривых односторонних реакций первого порядка [11], 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.

Кинетические кривые отверждения ПАИС-104 в присутствии исследованных нестехиометрических карбидов титана приведены на рис. 1а. Для определения параметров уравнения полученные результаты были представлены в координатах  $\ln(-\ln(1-y)) = f(\ln t)$ . Как видно из рис. 1б, кинетика отверждения хорошо описывается предложенным уравнением, коэффициенты корреляции полученных линейных зависимостей находятся в интервале 0.998–0.999. Значения параметров кинетического уравнения (1) для исследованных наполнителей приведены в табл. 2.

Величина эффективного порядка реакции отверждения (параметра  $n$  кинетического уравне-

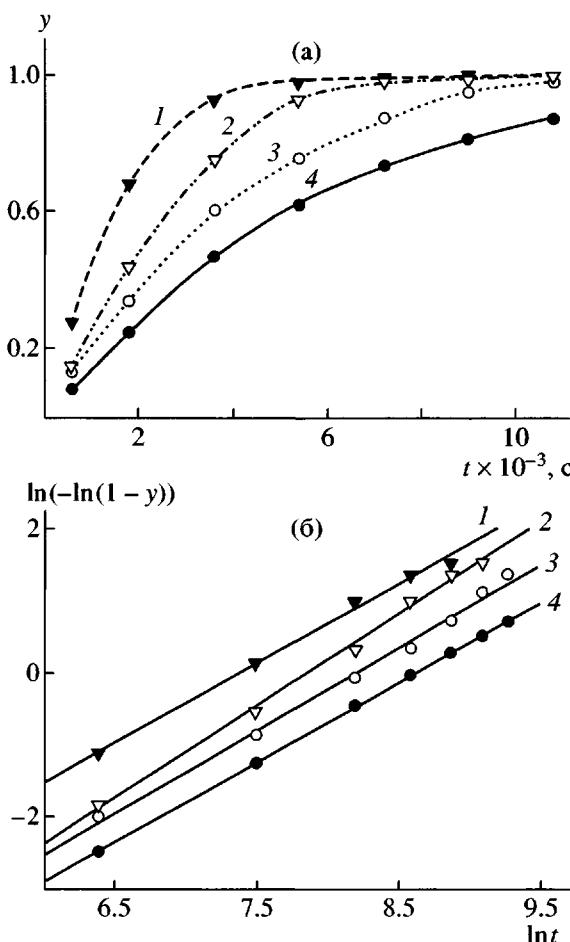


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения связующего ПАИС-104 (а) и их линейные анаморфозы (б) в присутствии TiC<sub>0.75</sub> (1), TiC<sub>0.9</sub> (2), TiC<sub>0.5</sub> (3), а также без наполнителя (4).  $T = 180^\circ\text{C}$ .

ния (1)) слабо зависит от температуры и природы наполнителя.

Были определены значения эффективной энергии активации отверждения изученного связующего и композиций с нестехиометрическими наполнителями. Значение этой величины 8.75 кДж/моль для чистого связующего и 6.45–17.28 кДж/моль для композиционных материалов подтверждает протекание процесса в диффузионной области. Но, как видно из рис. 1а, введение нестехиометрического наполнителя позволяет значительно сократить время отверждения исследованного связующего.

В настоящей работе была определена конверсия концевых групп, участвующих в отверждении связующего: первичных аминогрупп и двойных связей имидного цикла (табл. 3). Конверсию первичных аминогрупп определяли отношением оптических плотностей при 500 нм окрашенных растворов азокрасителя [12], растворов исходного и отверженного олигомера и композитов в ДМФА при малой степени превращения ( $\gamma < 0.5$ ). Конверсию связей C=C определяли по соотношению интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи при 1610–1650 см<sup>-1</sup> [13] в исходном ПАИС-104 и отверженных образцах при  $\gamma < 0.5$ .

Из приведенных в табл. 3 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.

Кинетические кривые, построенные по конверсии концевых групп, аналогичны приведенным на рис. 1 и описываются схожими уравнениями. При сопоставлении эффективных констант скорости расходования аминогрупп и углерод-углеродных связей (уравнение (2)) в присутствии нестехиометрических наполнителей и без них обнаруживается увеличение в полимере доли структур, образующихся при полимеризации ПАИС преимущественно с участием двойных связей:

$$K = \frac{k(\text{NH})}{k(\text{C}=\text{C})}, \quad (2)$$

Таблица 2. Кинетические параметры отверждения связующего ПАИС-104 в присутствии нестехиометрических наполнителей

| Наполнитель         | Кинетические параметры при 180°C / 210°C |                                              | Энергия активации, кДж/моль |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
|                     | <i>n</i>                                 | <i>k</i> × 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup> |                             |
| TiC <sub>0.5</sub>  | 1.10/1.07                                | 2.14/2.85                                    | 17.28                       |
| TiC <sub>0.75</sub> | 1.01/1.02                                | 6.16/6.85                                    | 6.45                        |
| TiC <sub>0.9</sub>  | 1.06/1.03                                | 3.30/4.05                                    | 12.43                       |
| Отсутствует         | 1.07/1.11                                | 1.57/1.82                                    | 8.75                        |

Таблица 3. Конверсия функциональных групп связующего при отверждении (выход гель-фракции 0.45)

| Наполнитель         | Конверсия связей C=C, % | Конверсия групп NH <sub>2</sub> , % |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| TiC <sub>0.5</sub>  | 42                      | 18                                  |
| TiC <sub>0.75</sub> | 50                      | 20                                  |
| TiC <sub>0.9</sub>  | 45                      | 16                                  |
| Отсутствует         | 34                      | 10                                  |

где *k*(NH) – константа скорости реакции расходования аминогрупп; *k*(C=C) – константа скорости реакции расходования двойных связей.

Так, значение *K* для ПАИС-104, отверженного без наполнителей, составило 3.0. При введении в материал карбида титана TiC<sub>0.75</sub> величина *K*, рассчитанная по формуле (2) из данных по конверсии связей C=C и групп NH<sub>2</sub>, представленных в табл. 3, составила 1.4, значение *K* для TiC<sub>0.5</sub> равно 1.3.

Уменьшение константы *K* более чем в 2 раза при наполнении композиционных материалов нестехиометрическими соединениями свидетельствует о росте содержания в отверженном полимере структур, образованных сшиванием олигомерных остатков вследствие полимеризации концевых двойных связей и за счет реакции между двойными связями и вторичными аминогруппами олигомера.

Таким образом, полученные данные позволяют отнести исследованные нестехиометрические соединения к активным наполнителям полиаминимидных реактопластов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
2. Панкратов В.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 459.
3. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. // Пласт. массы. 1992. № 5. С. 56.
4. Шереметева Г.С., Шаридов Г.С., Задыкина Е.Ф., Калинина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 5. С. 1136.
5. Humel D.D., Heinen K.H., Stenzenberger H., Siesler H. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 2015.
6. Хабенко А.В., Калинчиков В.Е., Маринюк Л.И., Долматов С.А. // Журн. прикл. химии. 1983. № 9. С. 2100.
7. Перов Э.И., Ишков А.В., Брамин В.А. // Тр. Второй Междунар. науч.-техн. конф. "Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред ЭМФ 2001". Барнаул: Изд-во Алтайского гос. ун-та, 2001. Т. 1. С. 163.
8. Пат. 2189998 Россия. 2002.
9. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991.
10. Семиохин И.А. Физическая химия. М.: МГУ, 2001.
11. Эмануэль Н.М., Кнопре О.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
12. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975.
13. Казицина А.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.

## Influence of the Nature of Nonstoichiometric Titanium Carbides on Curing a Poly(aminoimide) Binder

A. V. Ishkov and A. M. Sagalakov

*Altai State University,  
pr. Lenina 61, Barnaul, 656049 Russia*

**Abstract**—Curing an oligomeric aminobismaleimide binder in the presence of nonstoichiometric titanium carbides of the formula  $TiC_x$  ( $0.5 \leq x < 1$ ) was studied. The cure of the binder on the surface of nonstoichiometric compounds in a composite increased the polymer network density, thus leading to a rise in the thermal stability of the material. The curing of this binder was adequately described by an equation similar to the rate equation of a topochemical reaction. The kinetic parameters of the curing process were found to depend on the filler nature, which is reflected by the value of  $x$  in the carbide formula.