

УДК 541.64:539.2

## НОВЫЙ ТИП МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ — МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

*Кособудский И. Д., Кашина Л. В., Губин С. П.,  
Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Свирская Н. М.*

Изложены результаты исследования металлополимеров нового типа — металлических кластеров в полимерных матрицах ПЭ и ПТФЭ, полученных при термораспаде органических солей металлов: железа, никеля, хрома или их карбонилов в расплаве полимеров. Методом ЯМР (непрерывный метод) на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  проведено изучение механизма внедрения кластеров металлов железа, никеля, хрома в матрицы полимеров. Показано, что субатомные частицы металлов (кластеры) уменьшают подвижность молекулярных цепей, что приводит к увеличению термостойкости полимерных композиций. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определено распределение металлических кластеров по размеру и периодичность расположения их в матрице.

Большой интерес представляют полимерные композиции, содержащие субатомные частицы металла (металлические кластеры), размеры которых сопоставимы с размерами макромолекул; указанные частицы металла могут быть получены в среде полимера при термораспаде органических солей или металлоорганических соединений.

Существует несколько методов получения металлополимеров: электролитический, электрозвуковой, термический, метод вытеснения и механохимический [1–3]. Основной недостаток этих методов — невозможность получения частиц металлов с достаточно узким распределением по размерам. Кроме того, их размер всегда был значительно больше (на несколько порядков), чем толщина цепочек макромолекул и размеры пор в образцах компактных полимеров.

В настоящей работе для формирования высокодисперсных частиц металла в среде полимера использован метод мономолекулярного термораспада металлоорганических соединений переходных металлов.

Использовали ПЭ высокого (ПЭВД) (гранулированный) и низкого давления (ПЭНД) (порошок), а также ПТФЭ марки ФТ-40. Навеску полимера нагревали в реакционном сосуде в кипящем масле в токе аргона. Затем в полимер добавляли растворы карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  или формиат никеля  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ . В реакционном сосуде поддерживали температуру, необходимую для полного разложения этих соединений до металла и окиси углерода. Образцы отделяли от масла путем многократной промывки растворителем. Цвет образцов менялся от белого (исходный образец) до черного в зависимости от концентрации металла, величину которой определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе VRA-20. Точность измерения  $\pm 0,01\%$ .

Спектры ЯМР (на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ ) записывали на спектрометре JNM-3H-69 в поле 10,5 кЭ и на спектрометре ЯМР со сверхпроводящим соленоидом в поле 50 кЭ. Измерения проводили при  $20^\circ$ .

Термоустойчивость полимерных композиций исследовали на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин.

Форма и размер металлических кластеров в полимерах изучена на установке КРМ-4, излучение  $\text{Cu } K_\alpha$ , интервал углов  $2\theta$  от 7 мин до 7 град (трубка БСВ-11, напряжение 30 кВ, ток 20 мА). Расчеты проводили по программе на ЭВМ.

Спектры ЯМР исходных образцов ПЭВД и ПЭНД были симметричными, состояли из широкой и узкой компонент. Узкая компонента относится к аморфной части полимера, широкая к кристаллической. Различий в форме спектра ЯМР для ПЭВД и ПЭНД не наблюдали. Линия для

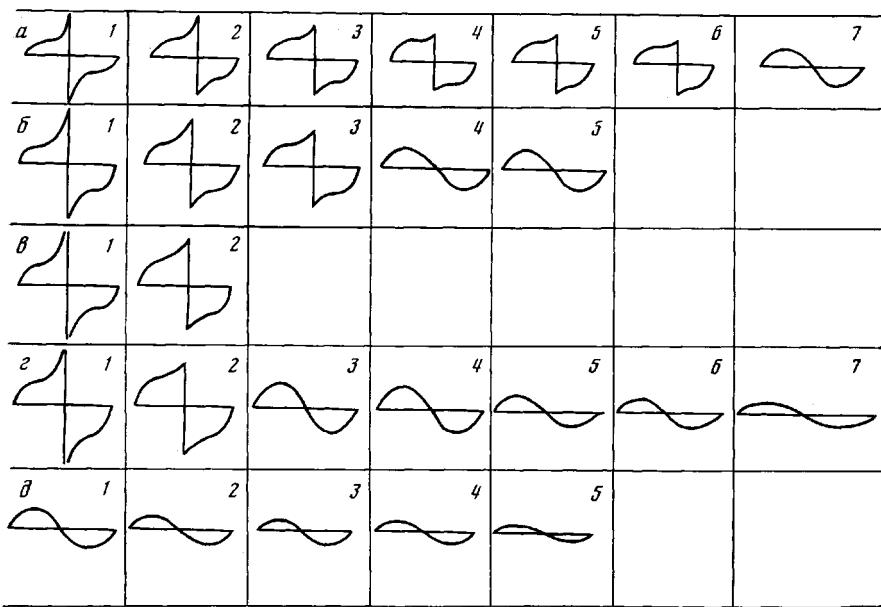


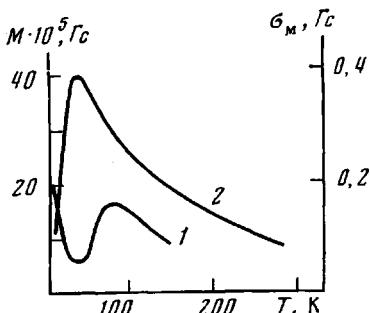
Рис. 1. Изменение формы линий спектров ЯМР смесей ПЭВД с Fe (а), Ni (б), Cr (в); ПЭНД с Fe (г) и ФТ-40 (д). Количество металла, вес.%: а: 1 – 0; 2 – 0,26; 3 – 0,70; 4 – 1,22; 5 – 2,06; 6 – 3,04; 7 – 5,40; более 8,08% линия размыта; б: 1 – 1,22; 2 – 3,04; 3 – 8,08; 4 – 15,10; 5 – 29,60, при концентрации 30,40% линия сильно размыта; в: 1 – 0,56; 2 – 1,09; 3 – 0,00; 4 – 0,50; 5 – 1,01; 6 – 2,00; 7 – 5,01; 6 – 10,00; 7 – 30,08; д: 1 – 1,00; 2 – 1,09; 3 – 5,04; 4 – 7,00; 5 – 10,52; при более высоких концентрациях линия размыта

ПЭТФ представляла синглет ( $\Delta H \approx 5$  Гц). При увеличении концентрации металлических частиц спектры ЯМР ПЭВД и ПЭНД претерпевали значительные изменения (рис. 1): вначале изменялась интенсивность и ширина узкой компоненты спектра, затем резко уширялась широкая компонента, и при определенных концентрациях металлических частиц спектр ЯМР невозможно было записать. Все изменения спектров ЯМР, связанных с ростом концентрации железа, никеля и хрома, приведены в таблице. Следует отметить не только зависимость формы спектра ЯМР и величины второго момента  $S_2$  от концентрации, но и существенное влияние на эти параметры типа частиц и типа полимера (например, влияние частиц железа в ПЭВД на спектры ЯМР было иным, чем в ПЭНД и т. д.).

#### Величина второго момента $S_2$ для металлоополимерных композиций с внедренными кластерами металлов

Композиция	Количество металла, вес.%	$S_2$ , Гц <sup>2</sup>	Композиция	Количество металла, вес.%	$S_2$ , Гц <sup>2</sup>
ПЭВД + Fe	0	16,5	ПЭВД + Cr	0	16,5
	0,26	16,7		0,56	16,7
	0,70	17,0		5,07	18,0
	1,22	17,2			
	2,06	17,9			
	3,04	22,6			
	5,40	25,8			
	8,08	Линия размыта			
ПЭВД + Ni	0	16,5	ПЭНД + Fe	0	15,8
	1,22	16,8		0,50	16,9
	3,04	17,0		1,01	18,2
	8,08	17,8		2,00	22,4
	15,10	18,2		5,01	24,6
	29,60	22,0		10,00	27,7
	30,40	Линия размыта		30,08	31,8
ФТ-40 + Fe	0	9,2	Линия размыта		
	1,09	14,3			
	5,04	11,6			
	7,00	12,2			
Линия размыта	10,52	12,9			
	15,60				

Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образцов ФТ-40+Fe, измеренная при следующих условиях:  
1 — ФТ-40+1,09% Fe, H=2,6 Э; 2 — ФТ-40+5,04% Fe, H=5,3 кЭ. Образцы охлаждали в отсутствие магнитного поля



Остановимся подробнее на полученных результатах. Как видно из данных таблицы узкая компонента спектра ЯМР исчезла в системе ПЭВД+Fe при содержании железа выше 3%, а в ПЭВД+Ni только при содержании никеля выше 8%. Широкую компоненту в ПЭВД+Fe можно было записать до 8%, а в ПЭВД+Ni до 29,6%.

В описанных материалах кроме обычных диполь-дипольных взаимодействий должно наблюдаться дополнительное дипольное взаимодействие между спинами протонов и магнитными моментами введенных частиц металлов. Частицы металлов обычно находятся в магнитно-упорядоченном состоянии и поэтому, особенно в случае Fe и Ni, должны вызывать сильное уширение линии ЯМР, пропорциональное концентрации частиц. Однако линию ЯМР можно записать при достаточно высоких концентрациях металла (таблица). Полученный результат объясняется тем, что при комнатной температуре частицы металлов находятся в супермагнитном состоянии, так что их магнитные моменты флуктуируют по направлению, а для времени флуктуации справедливо соотношение [4]

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

Здесь  $E$  — величина потенциального барьера, определяемая в случае сферических частиц энергией кристаллографической анизотропии;  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура;  $\tau_0 = 10^{-9}$  с. Суперпарамагнитные флуктуации приводят к ослаблению дипольного взаимодействия и сужению линии ЯМР. Наличие флуктуаций с временем, описываемым формулой (1), было подтверждено статическими магнитными измерениями и измерениями электронного магнитного резонанса (ЭМР). Данные статических измерений показаны на рис. 2 для образцов ФТ-40+Fe. Образцы ПЭВД+Fe ведут себя аналогично. Наличие максимума на кривой зависимости намагниченности от температуры связывается с температурой блокировки магнитного момента частицы в поле кристаллографической анизотропии. Температура блокировки определяется формулой (1). Статические магнитные свойства образцов полимеров с Ni и Cr несколько отличаются от образцов с Fe, однако методом ЯМР показано, что частицы соответствующих металлов также находятся в супермагнитном состоянии при комнатной температуре. Таким образом, возможность наблюдения ЯМР в металлокомпозициях обусловлена тем, что частицы металла находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Большое влияние на свойства получаемых композиционных материалов должны оказывать такие параметры, как размер частиц металлов, форма и распределение их по всей матрице. Для выяснения этих вопросов были проведены исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Было установлено, что атомы всех вводимых металлов (железо, никель, хром) образуют кластеры, размеры которых зависят от концентрации. Форма частиц при малых концентрациях (до 8%) сферическая, в дальнейшем переходящая в сплюснутый эллипсоид. Обнаружена определенная периодичность расположения этих субатомных частиц в матрице.

Ниже приведена периодичность  $A$  расположения кластеров железа в ПЭВД.

[Fe], вес. %	1,10	2,64	8,08	29,60
$A$ , Å	$315 \pm 30$	$220 \pm 12$	$110 \pm 5$	$90 \pm 5$

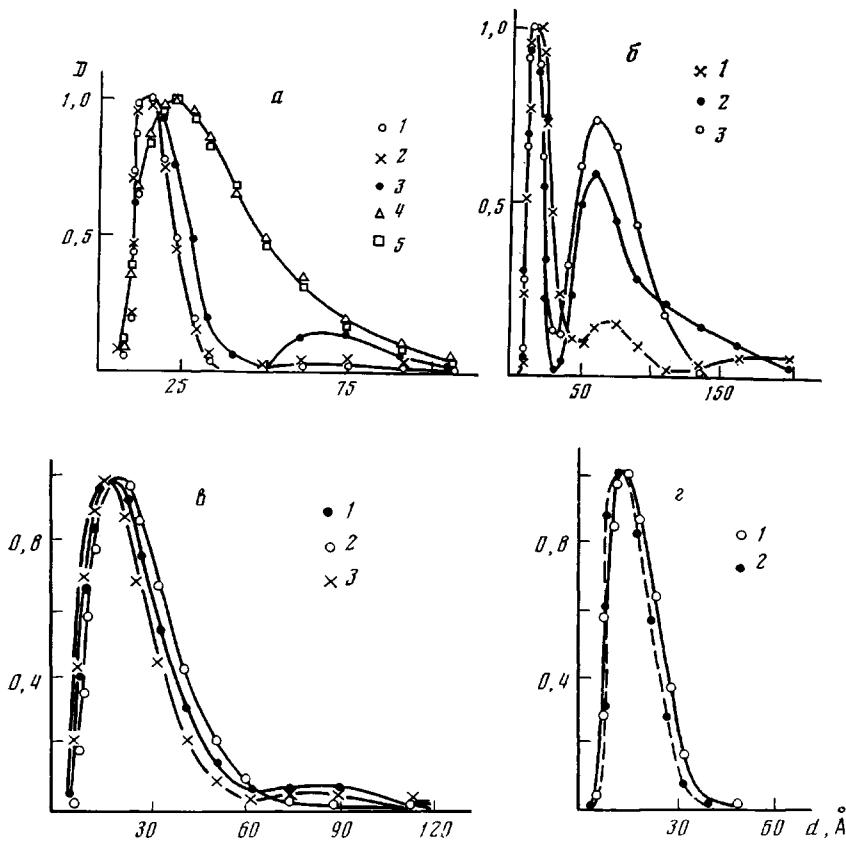


Рис. 3. Диаграмма распределения по размерам  $d$  кластеров Fe (а), Ni (б) и Cr (в, г) в матрице полимера в композиции с ПЭВД (а-е) и ПТФЭ (г). Количество металла в композиции, вес.%: а: 1 – 1,22; 2 – 2,06; 3 – 3,64; 4 – 16,30; 5 – 21,60; б: 1 – 1,40; 2 – 2,90; 3 – 7,90; в: 1 – 1,40; 2 – 5,40; 3 – 8,40; г: 1 – 1,40; 2 – 8,40

Кривые распределения кластеров по размерам приведены на рис. 3. На всех графиках имеются интенсивные максимумы в области 15–20 Å. Для ПЭВД+Fe, ПЭВД+Ni наблюдаются дополнительные максимумы при 70–100 Å; частицы таких размеров образуют только железо, никель, а хром имеет кластеры значительно меньше. Эта особенность формирования кластеров железа, по-видимому, является причиной значительно большего влияния железа на свойства получаемых композиционных материалов, чем никель и хром.

Местами локализации кластеров могут быть как кристаллические, так и аморфные области полимеров. Анализ спектров ЯМР позволяет проследить за процессом внедрения частиц металла в полимер. Действительно, как уже указано выше, первоначально претерпевает изменение в ПЭ узкая компонента спектра. Поскольку данные ЯМР несут информацию о подвижности молекулярных цепей, то уменьшение интенсивности и увеличение ширины этой компоненты свидетельствует об изменениях в сегментальных движениях молекулярных цепей аморфной фазы и различного типа вращательных и диффузионных движений групп  $\text{CH}_2$  вокруг фиксированных элей [5].

Информацию об изменении характера подвижности в аморфной части ПЭ можно получить из анализа концентрационных зависимостей времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  (рис. 4). Оказалось, что зависимость  $T_2$  – с ( $c$  – концентрация металла) при малых концентрациях носит сложный характер, наблюдается рост  $T_2$  до  $c=0,7\%$  Fe, а затем резкий спад. Учитывая, что аморфная фаза гетерогенна, состоит из «жидкоподобной» и более плотно упакованной частей, внедрение суперпарамагнитных частиц

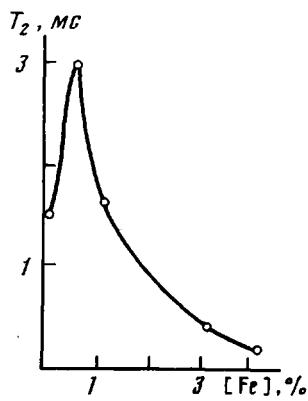


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от концентрации кластеров железа в композиции ПЭВФ+Fe

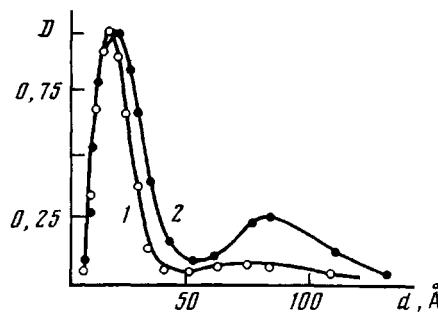


Рис. 5

Рис. 5. Диаграмма распределения кластеров железа по размерам образца до обработки HCl (1) и после обработки HCl (2)

в эти области приводит к нарушению межмолекулярного взаимодействия между ними и, следовательно, к изменению величины  $T_2$ . Рост  $T_2$  обусловлен, по-видимому, увеличением подвижности цепей аморфной фазы под действием силового поля вводимых частиц, затем увеличение концентрации частиц, приводящее к увеличению дипольного взаимодействия в системе, ведет к уменьшению  $T_2$ . Таким образом, данные ЯМР свидетельствуют о том, что внедрение частиц металлов начинается с аморфных, более «рыхлых» по сравнению с кристаллическими, областей.

Как было отмечено, кластеры неоднородны по размерам. Для выяснения вопроса о локализации крупных ( $70\text{--}100, 130\text{ \AA}$ ) и мелких ( $15\text{--}20\text{ \AA}$ ) кластеров был выполнен следующий опыт. Осуществили «вымытие» железа из металлокомпозита горячими ( $50^\circ$ ) соляной и фтористоводородной кислотами. При такой обработке железо извлекалось, но не полностью. Так, например, количество извлеченного железа при обработке композиций ПЭВД+Fe соляной кислотой (концентрация  $\text{HCl } 3M, 50\pm0,1^\circ$ , время обработки 5 ч) изменяется следующим образом

Количество железа в исходном образце, вес. %	7,39	16,60	26,65
Количество извлеченного железа, % от исходного	14,40	27,90	48,30

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния показал, что после воздействия на образец ПЭВД+Fe «вымываются» кластеры размером  $60\text{ \AA}$  и более (рис. 5). На спектрах ЯМР, снятых на обработанных образцах, наблюдали наряду с широкой компонентой, узкую (рис. 6), хотя, как следует из данных таблицы, при концентрациях железа в ПЭВД более 3% в спектрах ЯМР этой компоненты не наблюдается. Таким образом, полученные результаты доказывают, что местами локализации крупных кластеров являются аморфные области полимера. Оставшиеся кластеры размером  $15\text{--}20\text{ \AA}$  проникают в кристаллические области и закрепляются там достаточноочно прочно. В ПЭ местами размещения кластеров  $15\text{--}20\text{ \AA}$  могут быть различные дефекты кристаллических областей и пространство между ламелями. С увеличением концентрации металла происходит увеличение ширины линии ЯМР, величины второго момента  $S_2$  (рис. 7), т. е. наблюдается уменьшение интенсивности молекулярного движения в полимере. Эти динамические эффекты наряду с уменьшением дефектности и «рыхлости» различных структурных образований полимера должны приводить к увеличению термостойкости и плотности металлокомпозиций по сравнению с исходными чистыми полимерными материалами.

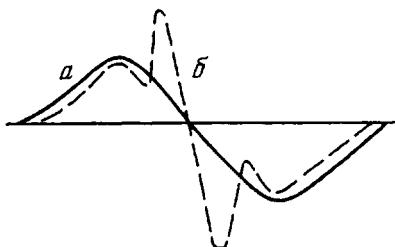


Рис. 6

Рис. 6. Вид спектра ЯМР  $^1\text{H}$  для системы ПЭВД+6,0% Fe до обработки (а) и после обработки композиции (б)

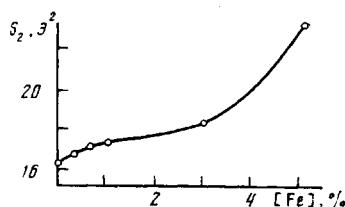


Рис. 7

Рис. 7. Изменение величины второго момента  $S_2$  в зависимости от концентрации железа в композиции ПЭФД+Fe

Проведенные нами исследования указанных физических параметров подтвердили высказанные предположения. Так, наблюдалось увеличение термостойкости на  $\sim 10\%$ , увеличивалась плотность синтезируемых материалов по сравнению с исходными ПЭ и ПТФЭ. Следует отметить, что наибольшее влияние на указанные параметры оказывали кластеры железа.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при формировании субатомных частиц (металлических кластеров) в ПЭ и ПТФЭ можно изменять свойства исходных полимеров. Существенную роль при этом играют размеры образующихся кластеров; в то время как кластеры размером 15–20 Å, локализующиеся в различных дефектных участках, пустотах кристаллических областей, оказывают влияние на степень магнитного упорядочения, термостойкость, плотность только при значительных концентрациях, частицы размером 110–130 Å эффективны уже при малых концентрациях. Определяющую роль в формировании особенностей металлополимерных композиций оказывает структура полимера, соотношение между кристаллической и аморфными частями, динамика подвижности полимерных цепей, «рыхлость» структуры. Все эти факторы необходимо учитывать при синтезе металлополимерных композиций.

Действительно, как видно из таблицы, поведение системы ПЭВД+Fe резко отличается от ПЭНД+Fe. Узкая компонента в спектре ЯМР ПЭНД+Fe исчезает при концентрации  $\text{Fe}=2\%$ , спектр ЯМР можно записать и при 30%-ном содержании железа и т. д. Полученные результаты показывают, что системы ПЭВД+Fe и ПЭНД+Fe сильно различаются по свойствам при равных концентрациях металлических кластеров. Этот факт требует дальнейшего исследования.

В заключение следует отметить, что полученные композиционные материалы — металлические кластеры в полимерных матрицах, представляют собой дисперсные порошки, хорошо перерабатываемые в различные изделия — пленки, пластины и т. д., которые при этом сохраняют весь комплекс полученных свойств — повышенную термостойкость, плотность, магнитные и т. д. Это позволяет считать, что рассмотренные материалы могут быть использованы в различных областях техники.

Авторы благодарят Коломейчука В. Н. и Шекареву А. И. за помощь при синтезе и проведении некоторых экспериментов по физико-химическому исследованию полученных металлополимерных композиционных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Натансон Э. М., Брык М. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, № 8, с. 1465.
- Брык М. Г., Ильина З. Т., Чернова В. И., Дрозденко В. А., Огнев Р. К. Композиционные металлополимерные материалы на основе дисперсного титана. Киев: Наукова думка. 1980, с. 91.
- Smith T. W., Wyckoff D. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, № 12, p. 1621.
- Bean C. P., Livingston T. D. J. Phys. Suppl., 1959, v. 30, p. 1205.

5. Федотов В. Д., Абдрамигов Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2275.  
6. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979, т. 2, с. 173.

Институт неорганической химии  
СО АН СССР

Красноярский государственный  
университет

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VI.1983

**NEW TYPE OF METAL-CONTAINING POLYMERS — METALLIC  
CLUSTERS IN POLYMER MATRICES**

*Kosobudskii I. D., Kashkina L. V., Gubin S. P.,  
Petrakovskii G. A., Piskorskii V. P., Svirskaya N. M.*

**S u m m a r y**

Metallic clusters in PE and PTFE matrices have been prepared by thermal decomposition of organic salts of Fe, Ni, Cr or their carbonyls in polymer melts. The mechanism of introduction of metallic clusters into polymer matrices was studied by  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR method. Clusters were shown to decrease the mobility of molecular chains and as a result to increase the thermal stability of polymer compositions. The size distribution of metallic clusters and their distribution in a matrix were determined by small-angle X-ray diffraction method.