

УДК 541.64:678.74

© 1992 г. С. В. Стаханова, Н. И. Никонорова, В. Д. Занегин,
Г. М. Луковкин, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

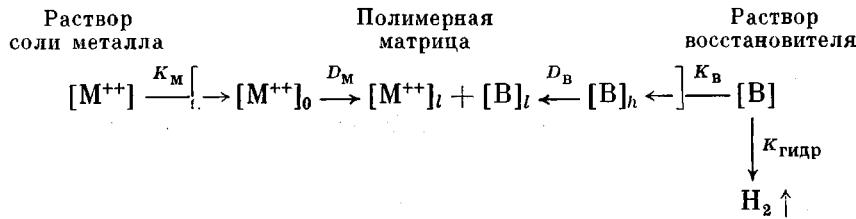
Получены металлсодержащие композиты на основе пористой ПП-матрицы с содержанием никеля до 15 об.%. Процесс химического восстановления никеля из его солей в полимерной матрице по методу противоточной диффузии протекает с минимальным количеством побочных продуктов. Состав композита, расположение слоя металла в полимерной матрице, его размеры и компактность можно регулировать, изменения также параметры, как продолжительность реакции, величины и соотношения концентраций реагирующих веществ. Возможно получение частиц металла и их агрегатов с довольно узким распределением по размерам.

Развитие техники ставит перед химией ВМС задачу создания полимерных материалов, обладающих рядом специфических свойств. Возникла необходимость сочетать свойства, присущие полимерам (низкий удельный вес, высокая эластичность и прочность), со свойствами, характерными для металлов и неорганических соединений. Возможные пути получения таких материалов — синтез новых высокомолекулярных соединений с заданным сочетанием свойств и модификация известных полимеров, производство которых освоено промышленностью. Один из примеров подобной модификации — получение металлсодержащих полимеров. Основными методами получения таких композитов являются введение порошков металлов в раствор или расплав полимера либо разложение металлоорганических соединений непосредственно в полимерной матрице [1, 2]. Широкие возможности в этом направлении открывает также метод модификации аморфных и кристаллических полимеров путем их холодной вытяжки в активных жидкых средах, в процессе которой полимер переходит в высокодисперсное ориентированное состояние [3]. Получаемые таким путем полимерные матрицы можно использовать как для создания полимер-полимерных композитов [4], так и для получения полимерных систем, содержащих низкомолекулярные наполнители, в том числе и металлы [5]. Именно такую пористую ПП-матрицу использовали в настоящей работе для получения металлсодержащих композитов.

В качестве металлического наполнителя был выбран никель, способный улучшить электрические и магнитные свойства исходного материала, причем для получения композита использовали реакцию химического восстановления никеля из его солей борогидридом натрия непосредственно в полимерной матрице. Изучению особенностей протекания этой реакции в пористой мембране посвящена данная работа.

В качестве исходного материала для получения пористой полимерной матрицы использовали промышленную пленку изотропного изотактического ПП толщиной 130 мкм. Толщину образцов контролировали по всей рабочей части с помощью оптиметра ИЗВ-2 (точность измерений ± 1 мкм). Для перевода ПП в высокодисперс-

ное ориентированное состояние его деформировали с помощью ручных подвижных зажимов в *n*-бутаноле до необходимых степеней вытяжки. Заполнение металлом полимерной матрицы проводили по методу противоточной диффузии, который использовали ранее для введения различных неорганических соединений в гели и полимерные пленки, проницаемые для реагентов [6, 7]. Принципиальная схема эксперимента представлена ниже.



Для проведения реакции полимерную матрицу располагали в диализной ячейке так, чтобы одна ее сторона контактировала с раствором соли металла – сульфата никеля (NiSO_4), а другая – с раствором восстановителя – борогидрида натрия (NaBH_4). Использовали растворы реагентов концентраций 0,05; 0,125; 0,25 и 0,5 моль/л и соотношения концентраций реагентов 1 : 1 и 1 : 2, что позволяло изменять скорость реакции и варьировать расположение слоя металла внутри полимерной матрицы [8]. Для сохранения пористой структуры полимера реакцию проводили в водно-этанольной среде (объемное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 4 : 1$). Время проведения реакции изменяли от 0,5 до 24 ч для получения композитов с различным содержанием металла. По истечении времени реакции пленки полученного композита промывали дистиллированной водой для удаления растворимых примесей и высушивали в вакууме до постоянной массы. Количество введенного металла контролировали по величине привеса композита по сравнению с исходной матрицей, которую рассчитывали по формуле

$$\Delta m = \frac{m_k - m_m}{m_m} \cdot 100\%$$

Для определения привеса из пленки высущенного композита вырубали образцы стандартных размеров, массу которых сравнивали с массой ненаполненных образцов той же площади. Измерения проводили по трем-пяти образцам, ошибка не превышала 10%.

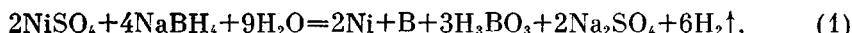
Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили методом хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-S520».

Рентгенограммы получали на дифрактометре URD-6. Средний размер кристаллитов рассчитывали по формуле

$$B = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где B – размер кристалла, Å; $k=1$, $\lambda=1,54$ Å – длина дифрагирующей волны, β – исправленная полуширина пика на полувысоте с учетом инструментальных искажений, θ – брэговский угол отражения в максимуме интенсивности.

Из литературных данных известно, что взаимодействие при комнатной температуре растворимых в воде солей никеля с водными растворами борогидрида натрия приводит в большинстве случаев к образованию черного осадка, который, по-видимому, представляет собой высокодисперсный металлический никель с размерами частиц 10–20 Å, содержащий 7–8% бора [9]. Реакция восстановления, отвечающая стехиометрическому уравнению



протекает необратимо и с очень высокими скоростями. Аналогичный процесс, протекающий в полимерной матрице, можно представить в виде нескольких последовательных стадий (схема).

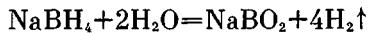
1. Проникновение ионов Ni^{2+} и BH_4^- в полимерную матрицу. Соотношения $[\text{BH}_4^-]/[\text{BH}_4^-]_0$, $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]_0$ описываются константами рас-

пределения K_m и K_b соответственно, где $[Ni^{2+}]_0$ и $[BH_4^-]_0$ — концентрации растворов реагентов на внутренней границе полимерной матрицы, а $[Ni^{2+}]_t$ и $[BH_4^-]_t$ — концентрации растворов в диализной ячейке.

2. Диффузия реагентов в глубь полимерной матрицы. $[Ni^{2+}]_t$ и $[BH_4^-]_t$ — концентрации реагентов в точке протекания реакции.

3. Химическая реакция между сульфатом никеля и борогидридом натрия.

Одновременно с наполнением полимерной матрицы протекает гидролиз борогидрида натрия, описываемый суммарным уравнением



Скорость процесса в целом, по-видимому, лимитируется скоростью диффузии реагентов в глубь полимерной матрицы, поскольку наблюдаемые скорости протекания реакции в полимерной матрице оказываются существенно ниже соответствующих скоростей при протекании реакции в объеме. Это приводит к изменению кинетики процесса и, как следствие, к некоторым особенностям фазового состава и дисперсности осадка.

Диффузия ионов Ni^{2+} и BH_4^- в полимерную матрицу описывается первым законом Фика

$$I_m = D_m \frac{d[Ni^{2+}]}{dx} = D_m \frac{[Ni^{2+}]_0 - [Ni^{2+}]_t}{l} \quad (2)$$

$$I_b = D_b \frac{d[BH_4^-]}{dx} = D_b \frac{[BH_4^-]_0 - [BH_4^-]_t}{h-l} \quad (3)$$

где I_m и I_b — диффузионные потоки $[Ni^{2+}]$ и $[BH_4^-]$ соответственно, D_m и D_b — коэффициенты диффузии.

Запишем условие стационарности $I_m = I_b$ в точке $x=l$. Так как окисительно-восстановительная реакция протекает быстро, $[Ni^{2+}]_t=0$ и $[BH_4^-]_t=0$. Учитывая сказанное в п. 1 и соотношения (2) и (3), имеем

$$D_b K_b \frac{[BH_4^-]}{h-l} = D_m K_m \frac{[Ni^{2+}]}{l} \quad (4)$$

Объем диализной ячейки подобран так, что изменение количеств компонентов за счет реакции восстановления не превышает 3% и их концентрации могут считаться постоянными. Тогда для количества металла, введенного на единицу площади поверхности пленки за время t , получаем

$$q = \frac{Q}{S} = I_m t = \frac{D_m K_m [Ni^{2+}] t}{l}$$

Таким образом, зависимость привеса композита от времени реакции должна выражаться прямой с тангенсом угла наклона к оси t , равным $D_m K_m [Ni^{2+}] / l$. Однако экспериментальные кинетические кривые (рис. 1) существенно отклоняются от прямой. Одной из причин такого отклонения является уменьшение концентрации борогидрида натрия в процессе реакции вследствие гидролиза. Период полупревращения $NaBH_4$ изменяется от 1,5 до 6 ч в зависимости от чистоты исходного реагента, и, следовательно, концентрация борогидрида натрия существенно изменяется в ходе процесса. Для исключения влияния этого фактора на скорость реакции провели эксперимент, в котором раствор восстановителя в диализной ячейке меняли каждый час, т. е. поддерживали его концентрацию практически постоянной. Кинетическая кривая, полученная в таких условиях, представлена на рис. 1 (кривая 3). Ее отклонение от прямой обусловлено, по-видимому, изменением общей площади пор в зоне реакции на единицу поверхности полимерной матрицы, происходящим за счет забивания пор частичками металла. Это предположение подтверждается данными по

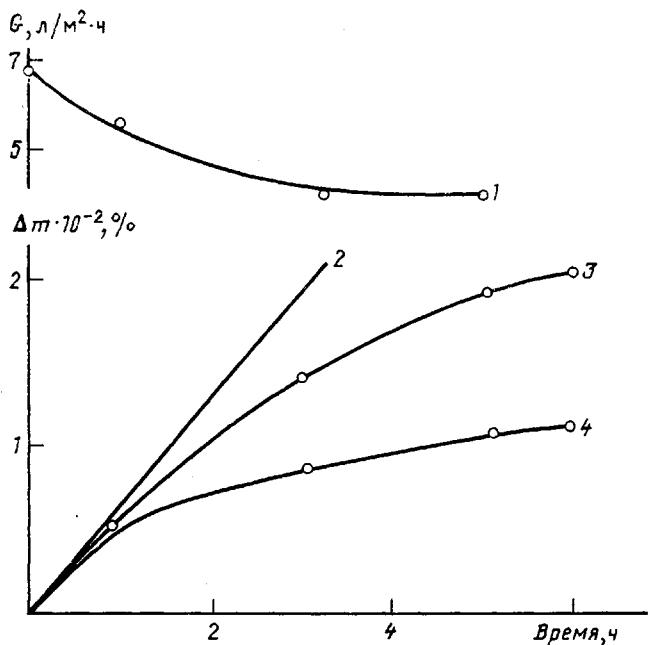


Рис. 1. Зависимость проницаемости (1) и привеса композита от времени реакции, а также теоретическая прямая (2) и экспериментальные кривые при постоянной концентрации восстановителя (3) и при гидролизе восстановителя (4)

изменению проницаемости пленок композита в зависимости от содержания металла (рис. 1, кривая 1).

Количество металла, которое может быть введено в полимер, зависит также и от параметров пористой структуры матрицы. Из рис. 2 видно, что величины объемной пористости ПП и привеса композита изменяются симбатно в зависимости от степени вытяжки полимерной матрицы в адсорбционно-активной среде. Действительно, количество металла, введенное на единицу площади композита, пропорционально доле площади полимера, занятой порами S_p , которая численно равна пористости полимерной матрицы: $S_p = \pi r_p^2 n_p = W$

$$q = \frac{K_m D_m [\text{Ni}^{2+}]}{l} S_p t = \frac{K_m D_m [\text{Ni}^{2+}]}{l} W t,$$

где r_p — радиус пор, n_p — число пор на единицу площади полимерной матрицы.

Сопоставим кинетические кривые с результатами электронно-микроскопических исследований композитов (рис. 3, а). Слой металла начинает формироваться в середине полимерной матрицы, занимая на начальных этапах реакции ($t=1$ ч) от $1/4$ до $1/3$ толщины пленки. С увеличением продолжительности реакции толщина слоя металла растет, и после 3–5 ч реакции металл оказывается распределенным практически по всей толщине пленки, однако при этом плотность слоя неравномерна, и наиболее компактна центральная его часть. При дальнейшем проведении реакции наблюдается выделение металла не только внутри, но и на поверхности полимерной матрицы.

Расположение слоя металла внутри полимерной матрицы можно изменять, варьируя соотношение концентраций реагентов. Действительно,

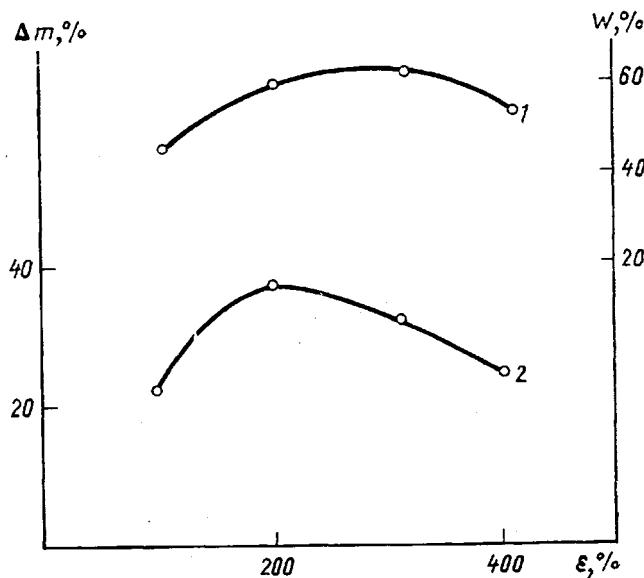


Рис. 2. Зависимость пористости полимерной матрицы (1) и привеса композита (2) от степени деформации полипропилена в бутаноле

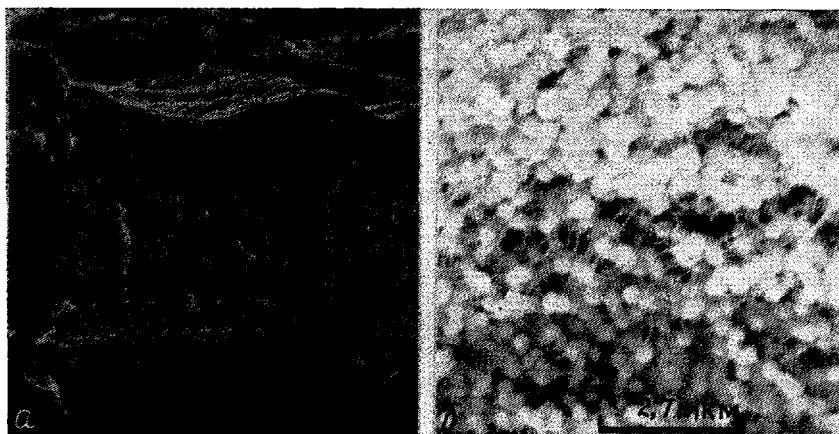


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов пленок никельсодержащих композитов на основе пористого полипропилена. Пояснения в тексте

решая уравнение (4) относительно l/h , получаем

$$\frac{l}{h} = \frac{D_m K_m [Ni^{2+}]}{D_m K_m [Ni^{2+}] + D_b K_b [BH_4^-]}$$

Согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения (1) сульфат никеля и борогидрид натрия реагируют в соотношении 1 : 2. Однако при таком соотношении концентраций реагентов в диализной ячейке слой металла оказывается сильно смещенным в сторону раствора соли никеля и частично выступает на поверхность. Как установлено экспериментально, наилучшим оказалось соотношение концентраций растворов сульфата никеля и борогидрида натрия, равное 2 : 1. В этом случае слой металла располагается, как правило, в середине пленки и не выступает на поверхность.

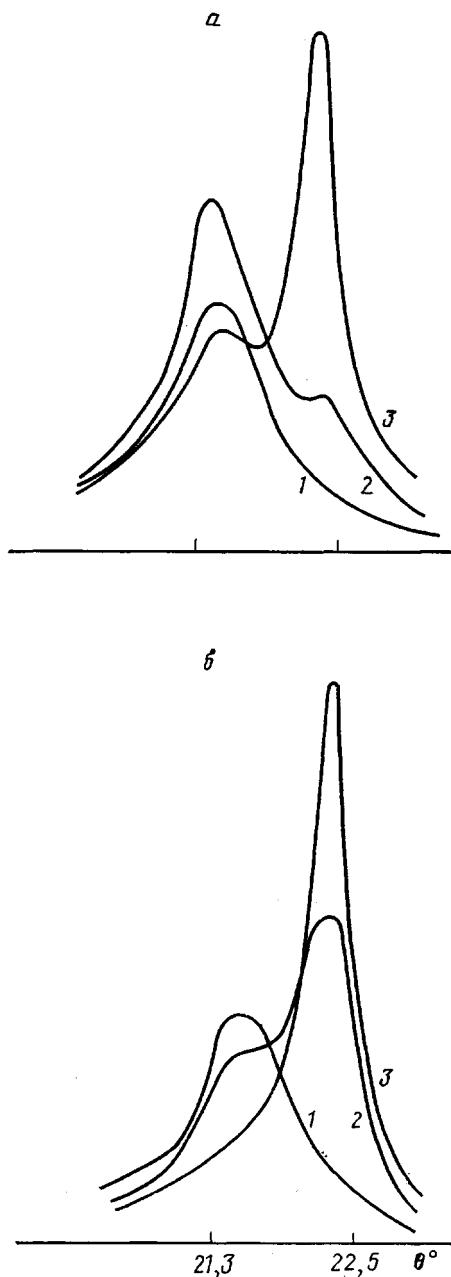


Рис. 4. Дифрактограммы композитов: а – в зависимости от времени реакции 1 (1), 3 (2), 5 ч (3); концентрации реагентов 0,05 моль/л; б – в зависимости от концентрации исходных реагентов 0,05 (1); 0,25 (2); 0,5 моль/л (3); время реакции 1 ч

На электронных микрофотографиях образцов композитов, сделанных при больших увеличениях, видно, что слой металла не является плотным и монолитным. Никель в полимерной матрице оказывается диспергированным на отдельные, как бы нанизанные на тяжи полимерного материала частички, форма которых близка к сферической. Обращает на себя внимание сравнительная узость распределения таких частиц по размерам. По

данным электронной микроскопии (рис. 3, б) их диаметр составляет 300—400 нм. В зависимости от условий получения композита (исходной концентрации реагентов и времени реакции) размер кристаллитов металла, вычисленный на основании данных рентгенографического анализа, колеблется в пределах 30—100 Å. Следовательно, частички, видимые на микрофотографиях, являются поликристаллическими образованиями, состоящими из нескольких десятков тысяч индивидуальных кристаллитов.

Для выяснения состава осадка, образовавшегося в полимерной матрице, провели рентгенографический фазовый анализ композитов. Следует отметить, что реакция восстановления солей никеля борогидридом натрия в объеме протекает с очень высокой скоростью. Полученный продукт реакции дает рентгеноаморфную картину. Аналогичные результаты были получены в работе [9]. В том случае, когда подача реагентов к фронту реакции контролируется скоростями диффузии ионов никеля и ионов восстановителя внутри пор матрицы, процесс восстановления протекает с образованием кристаллической фазы никеля. На дифрактограммах хорошо регистрируются пики, соответствующие металлическому никелю при $\theta=22,3$ и 26° . В дальнейшем следили за положением и шириной пика при $\theta=22,3^\circ$. Было установлено, что при больших концентрациях исходной соли ($c=0,05$ моль) на ранних стадиях реакции восстановления наблюдается появление пика или плеча основного максимума с $\theta=21,6^\circ$. По мере увеличения времени реакции происходит перераспределение площадей пиков: возрастают пик при $\theta=22,3^\circ$ с одновременным уменьшением пика при $\theta=21,6^\circ$. Аналогичные изменения видны на дифрактограммах образцов, полученных при фиксированном времени реакции (1 ч) по мере увеличения концентрации исходной соли (рис. 4). Следует отметить, что размеры кристаллитов никеля на начальных стадиях реакции не превышают 50 Å. Появление пика при $\theta=21,6^\circ$ можно объяснить как образованием в ходе реакции промежуточных продуктов, так и образованием дефектных кристаллитов никеля. Близкие к 2,09 Å периоды кристаллической решетки имеют борид никеля Ni_3B_2 и оксид никеля NiO [10]. В то же время увеличение периода решетки для тонких пленок никеля по сравнению с массивным кристаллом может явиться результатом повышенного содержания примесных атомов, в основном газовых примесей, образующих растворы внедрения и сосредоточенных вблизи межкристаллических границ и дефектов [11]. Учитывая, что никель способен растворять водород, образующийся в процессе получения композита, даже при нормальных условиях, что сопровождается увеличением периода кристаллической решетки [12], такое объяснение вполне допустимо.

Таким образом, применение метода противоточной диффузии для получения никельсодержащих композитов на основе пористой ПП-матрицы позволяет направленно проводить реакцию химического восстановления никеля из его солей с минимальным количеством побочных продуктов. Возможно получение в полимерной матрице кристаллитов металла и их агрегатов контролируемых размеров с довольно узким распределением, причем размеры кристаллитов удается увеличить в несколько раз по сравнению с кристаллитами, образующимися при протекании реакции в объеме в сопоставимых условиях. Состав композита, расположение слоя металла в полимерной матрице и его компактность можно регулировать, изменения время реакции, величины и соотношения концентраций реагирующих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С. П., Кособудский И. Д. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
2. Натансон Э. М., Брык М. Т. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1465.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.

4. Лопатина Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 151 с.
5. Волынский А. Л., Шигов Н. А., Чеголя А. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
6. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях М., 1973. 116 с.
7. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Аржакова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 1418.
8. Lewis E. Manring // Polymer Comms. 1987. V. 28. № 3. P. 68.
9. Мальцева Н. Н., Хайн В. С. Ворогидрид натрия. М., 1985. 262 с.
10. American Standart Test Materials. 1984.
11. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М., 1979. 176 с.
12. Водород в металлах. Т. 1. М., 1981. 403 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.03.91

S. V. Stakhanova, N. I. Nikonorova, V. D. Zanegin,
G. M. Lukovkin, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev

**PREPARATION OF METAL-CONTAINING COMPOSITIONS
ON THE BASE OF POROUS POLYPROPYLENE**

S u m m a r y

Metal-containing compositions on the base of porous PP matrix containing up to 15 vol.% of nickel have been prepared. Chemical reduction of nickel from its salts in the polymer matrix proceeds following the back-flow diffusion method with minimal amount of side products. Composition, disposition of the metal layer in the polymer matrix, its size and compactness can be regulated in the composition by changing the duration of the reaction, values and ratios of reactants concentrations. It is possible to obtain the metal particles and their aggregates having rather narrow size distribution.