

УДК 541(13+64):542.952

© 1992 г. А. Л. Волынский, Л. М. Ярышева, Г. М. Луковкин,
Н. Ф. Бакеев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Предложен новый способ получения тонкодисперсных металлополимерных смесей на основе полимеров, деформированных в жидкых средах. При этом металлический наполнитель не является монолитным, а диспергирован в пористой полимерной матрице. Количество вводимого металла и его степень дисперсности определяются параметрами пористой структуры полимера реализуемой при вытяжке.

Создание металлополимерных систем имеет большое научное и прикладное значение. Такие материалы находят применение в ряде отраслей промышленности, в связи с чем данные об их свойствах и получении обобщены в ряде монографий [1–3]. Для получения металлополимеров приходится преодолевать целый ряд трудностей. Главная заключается в создании высокой дисперсности компонентов, без которой невозможно достичь оптимальных электрических, магнитных и механических свойств указанных материалов. Для преодоления этих затруднений разработан комплекс способов получения коллоидных металлов, обладающих высокой удельной поверхностью и малым размером частиц [1].

Следующей задачей является стабилизация коллоидных суспензий металлов, что также требует преодоления затруднений, поскольку такие системы являются термодинамически неустойчивыми и склонны к агрегации. И, наконец, необходимо ввести высокодисперсный металл в полимер. Обычно этой цели достигают, вводя коллоидный металл в расплав или раствор полимера, а в некоторых случаях непосредственно в мономер с последующей его полимеризацией. Даже из столь краткого описания хорошо видно, что получение металлополимера является весьма сложным, длительным и дорогостоящим процессом.

В связи с этим кажутся перспективными поиски новых нетрадиционных путей введения в полимеры модифицирующих добавок, которые позволили бы преодолеть указанные трудности и получить агрегативно устойчивые полимерные материалы, имеющие высокую дисперсность компонентов и хорошие механические свойства.

Одним из таких приемов может служить использование в качестве полимерных матриц для наполнения модифицирующими добавками полимерных пленок и волокон, подвергнутых вытяжке в активных жидкостях [4]. В процессе такой вытяжки полимер диспергируется на мельчайшие (1–100 нм) агрегаты ориентированных микромолекул — фибриллы. Очень важным является тот факт, что фибриллы разобщены в пространстве микропустотами, имеющими примерно те же размеры.

Заполнение микропустот в фибриллярно-пористой структуре полимера, вытянутого в жидкой среде, позволяет получить целый ряд комбинированных многокомпонентных полимерных систем, обладающих высокой

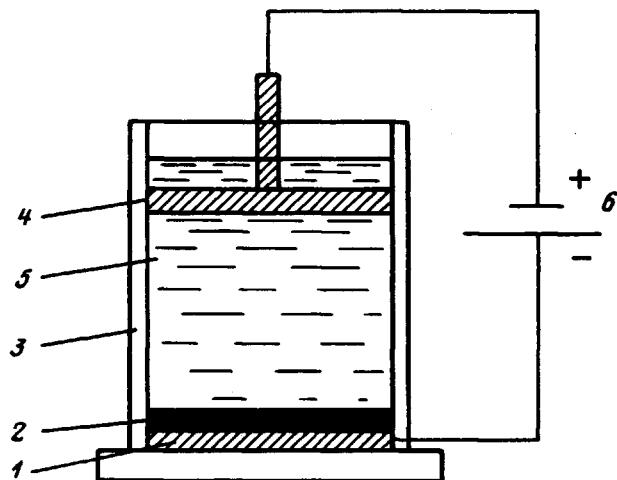


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. 1 – катод, 2 – образец пористого полимера, 3 – корпус ячейки, 4 – анод, 5 – раствор соли металла, 6 – источник постоянного тока

дисперсностью. Таким образом, в полимеры можно вводить самые разнообразные низкомолекулярные органические и неорганические низкомолекулярные вещества [4].

Используя высокодисперсные полимерные матрицы, удалось также получить и металло полимеры. Такие материалы можно получить с использованием многоступенчатого химического пути (фотографический процесс) [5] или путем восстановления солей металлов непосредственно в пористой структуре полимера с использованием сильного восстановителя (боргидрида лития) [6]. Первый из указанных путей является весьма сложным и требует больших затрат времени, а во втором случае выделяющийся в полимерной матрице металл содержит соединения бора.

В настоящей работе описан электрохимический способ получения металло полимеров с использованием высокодисперсных матриц. С этой целью деформированную в адсорбционно-активной среде пористую пленку полимера помещают на графитовом электроде (катоде) в специальной электрохимической ячейке (рис. 1). Ячейку заполняют раствором соли того металла, которым необходимо наполнить полимерную матрицу. В раствор опускают второй электрод и подают электрическое напряжение необходимой величины. На катоде начинается выделение металла, но, поскольку катод покрыт тонкой пористой полимерной пленкой, металл выделяется непосредственно в объеме пор. Таким путем удается наполнить различными металлами (Cu, Ni, Co, Fe, Ag и т. д.) самые разнообразные полимерные матрицы (ПВХ, ПЭТФ, ПЭ, ПП и др.). Количество вводимого металла можно регулировать изменения как время электролитического восстановления металла, так и пористость исходной матрицы.

Поскольку сам характер пористости может быть различен в зависимости от вида крейзинга [7], то и локализация металла в одной и той же полимерной матрице может различаться. Например, металл может быть локализован в дискретных зонах или образовывать высокодисперсную непрерывную фазу по всему объему полимера.

В качестве примера рассмотрим систему ПЭТФ – Cu (рис. 2). В этом случае (рис. 2, а) полимерная матрица имеет дискретные крейзы, заполненные высокодисперсным ориентированным материалом. Необходимо отметить, что пористая структура, представленная на рис. 2, а, не соответствует структуре полимера, который использован для наполнения метал-

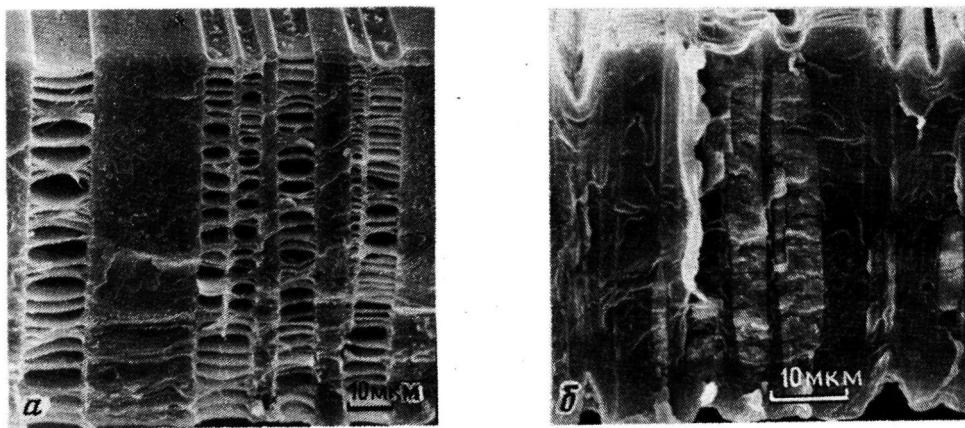


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии: *а* – исходная пористая матрица ПЭТФ; *б* – пористая матрица ПЭТФ, наполненная медью

лом по методике, указанной выше. Дело в том, что для исследования в электронном микроскопе необходимо полное удаление активной жидкости, в которой проводят деформацию полимера из объема крейза. При этом происходят сложные структурные перестройки в высокодисперсном материале [4], что и приводит к образованию достаточно больших пустот (порядка 0,1–0,01 мкм) и протяженных агрегатов полимера, которые представлены на рис. 2, *а*.

На самом деле после растяжения в активной жидкости полимерную пленку переносят в электрохимическую ячейку, которую заполняют раствором электролита без ее предварительного высушивания, что позволяет в значительной степени предотвратить коагуляционные процессы и сохранить высокую дисперсность полимерной матрицы. На рис. 2, *б* представлена микрофотография образца ПЭТФ, в которой указанным выше путем введен металлический наполнитель (Cu). Хорошо видно, что в этом случае весь объем крейза от одной поверхности до другой заполнен металлической медью.

Металлический наполнитель в объеме крейза не является монолитным, а диспергирован в полимерной матрице, размер пор которой, определенный методом проницания жидкостей под действием градиента давления [8], составляет 5–10 нм. Оценка размеров кристаллов меди в полимерной матрице рентгеноструктурным методом дает значение 12–20 нм.

Таким образом, показано, что существует новая методика получения металлополимерных смесей, обладающих высокой дисперсностью компонентов и агрегативной устойчивостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Натансон Э. М., Ульберт З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев, 1971. 347 с.
- Натансон Э. М., Брык М. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1465.
- Губин С. М., Кособудский И. Д. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
- Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
- Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1266.
- Стаханова С. В., Никонорова Н. И., Занегин В. Д., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.

7. Волынский А. Л., Шматок Е. А., Уколова Е. М., Аржакова О. В., Ярышева Л. М.,
Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 688.
8. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. //
Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.10.91

A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, G. M. Lukovkin,
N. F. Bakeev

ELECTROCHEMICAL METHOD OF PREPARATION
OF METAL-POLYMER SYSTEMS

S u m m a r y

The new method of preparation of fine-dispersed metal-polymer mixtures on the base of polymers strained in liquid media is proposed. The metallic filler isn't the monolyte one, but is dispersed in the porous polymer matrix. The amount of the introduced metal and the degree of its dispersity depend on parameters of the porous structure of a polymer realized under stretching.