

МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:542.941

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

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Изучены реакции химического восстановления металлов в полимерных матрицах различной природы. Отмечено, что процесс восстановления в подобных системах протекает с образованием чистых металлов; в аналогичных условиях в набухающих матрицах возможно образование оксидов металлов. Применение метода противоточной диффузии позволяет увеличить количество введенного металла до 140 мас. %. Изучение электрических свойств композитов свидетельствует о том, что для тонкодисперсного наполнителя (размер зерен металла от 10 нм до 30 нм) резкое изменение удельного сопротивления (на 14 порядков) наблюдается при малом его содержании (9 об. %). Наиболее стабильными во времени по электрическим показателям являются композиции на основе ПЭ-матрицы.

В настоящей работе описано получение металлонаполненных полимерных композитов нетрадиционными методами, связанными с переводом полимера в раствор или расплав или поверхностью металлизацией полимеров [1—3]. Суть метода заключается в следующем. Стеклообразный или кристаллический полимер путем вытяжки в адсорбционно-активной среде (ААС) переводят в высокодисперсное состояние, параметры пористой структуры которого можно контролировать в зависимости от различных факторов [4]. Далее пористая пленка служит матрицей, в которой осуществляют реакцию химического восстановления металлов из их солей с образованием металлонаполненного композита. В работе [5] использовали в качестве матрицы пленку ПЭТФ, находящуюся в высокодисперсном состоянии, для изучения химических процессов, лежащих в основе фотографии: получение галогенидов серебра путем обменной реакции с последующим разложением и выделением металлического серебра.

Цель настоящей работы — выяснение корреляций между природой полимерной матрицы и активностью восстанавливаемого металла, условиями протекания реакции (рН среды, концентрация реагирующих веществ и т. д.), структурой образующегося композита (состав, дисперсность) и его физическими свойствами (электрическими и магнитными). Одной из основных задач при изучении реакции химического восстановления в полимерных матрицах является выбор оптимальных условий эксперимента. Оптимизацию проводили по таким параметрам, как привес восстановленного вещества, его фазовый состав (поскольку в качестве побочных продуктов возможно образование боридов металлов, оксидов и т. п.), характеристики

образующегося слоя (его толщина, компактность), расположение слоя в пленке, размеры кристаллитов.

Матрицами служили два типа полимеров: способные в некоторых ААС при деформировании образовывать высокопористую структуру (такие, как ПЭТФ, ПП, ПВХ, ПЭВП) и набухающие в определенных растворителях (гидрат целлюлозы, нафционовая мембрана, ПВС, поликомплекс на основе ПАК и ПЭИ¹). Использовали промышленные пленки полимеров. Деформацию в ААС для ПЭТФ, ПЭВП и ПП проводили способом, описанным ранее в работе [6].

Для изучения реакции химического восстановления в полимерной матрице использованы соединения металлов различной химической активности (Ag, Cu, Ni, Co, Fe).

Восстановителем служил водно-спиртовой раствор боргидрида натрия (NaBH_4). Применение спиртовой среды обусловлено двумя причинами. Во-первых, спирты являются ААС для используемого ряда полимеров и при деформировании в них происходит образование высокопористой структуры в полимерах. Размер пор и их число зависит от природы ААС и может резко уменьшаться до полной коагуляции подобной структуры от ААС (спирты) к неактивной жидкости (вода). Поэтому для стабилизации пористой структуры полимеров использовали спирто-водные растворы как восстановителя, так и солей. Кроме того, восстановитель более устойчив к разложению в спиртовой среде, тогда как в водной среде возможны побочные реакции, которые приводят к появлению нежелательных продуктов реакции (оксидов, гидроксидов и боридов металлов) [7].

Реакцию проводили в диялизаторе, между камерами которого закрепляли пленку-мембрану, разделяющую раствор соли и восстановителя. Для выяснения влияния противоиона на процесс диффузии соли по порам были взяты соли меди CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Использование комплексирующих агентов для ионов меди, таких как аммиак, этилендиамин (ЭДА), дает возможность изменять размер катиона и тем самым можно варьировать скорость его диффузии по порам. Кроме того, прочность комплексов в зависимости от природы лиганда различна и, следовательно, можно дозировать количество ионов меди, вступающих в реакцию восстановления.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3. Средние размеры кристаллитов B рассчитывали по формуле

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

где K — приборная константа; λ — длина волны, \AA ; β — ширина пика на полувысоте, радианы; θ — угол отражения.

Структурные исследования полученных металлонаправленных полимерных композитов выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi-S 520» с использованием методики хрупких сколов. Электрическое сопротивление пленок регистрировали с помощью универсального прибора В7-18 (под давлением 0,1 МПа). Удельное сопротивление ρ ($\text{Ом}\cdot\text{м}$) рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l},$$

где R — сопротивление, Ом; l — толщина образца, м; S — площадь контакта, м^2 .

Пленки промышленных образцов ПЭТФ, ПЭВП, ПП, предварительно деформированные в ААС (изопропаноле, этаноле) для создания пористой структуры служили матрицами, в которых изучали реакцию химического восстановления. $\text{M}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{M}^0$. Реакцию осуществляли по методу противоточной диффузии. Схема эксперимента описана в предыдущей работе [6].

Процесс химического восстановления в полимерной матрице зависит от многих факторов, таких как скорости диффузии ионов металла и ионов восстановителя в полимерную матрицу и скорости их движения по порам, скорости химического восстановления, которая определяется стандартным электродным потенциалом, скорости кристаллизации выделившегося метал-

¹ Пленки были любезно предоставлены В. Б. Рогачевой.

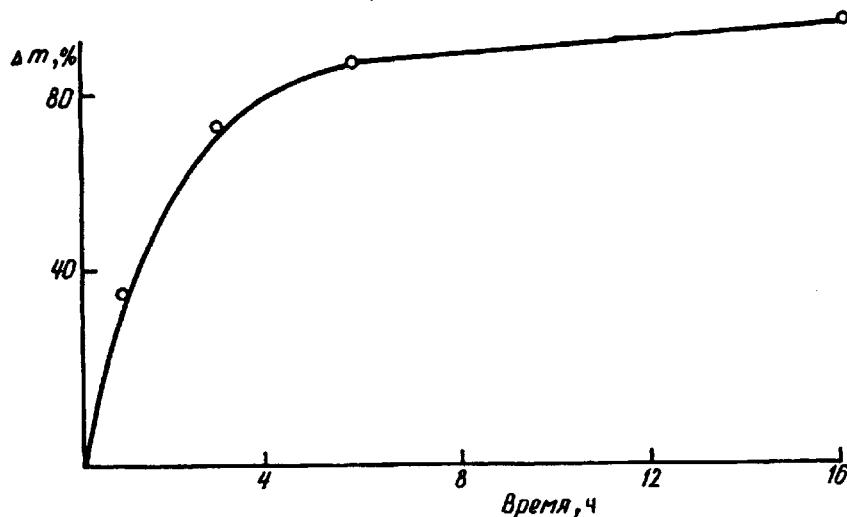


Рис. 1. Зависимость привеса восстановленного металла от времени проведения реакции для системы ПЭ — никель

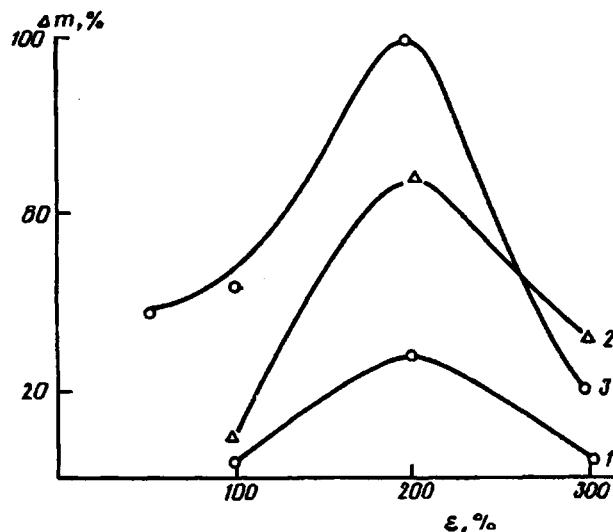


Рис. 2. Зависимость привеса восстановленного металла Δm от степени деформации исходной ПЭ-матрицы для Ni (1, 3) и Cu (2). Концентрация реагентов 0,1 (1, 2) и 1 моль/л (3); время проведения эксперимента 1 сут

ла. Анализ конечных продуктов реакции дает возможность выявить влияние рассмотренных факторов на скорость реакции восстановления. Более детально кинетические особенности этой реакции были изучены на примере ПЭ-матрицы, в которой восстанавливали соли меди и никеля. Обнаруженные закономерности носят общий характер для всех изученных полимерных матриц, обладающих пористой структурой.

Одним из основных параметров образованной металлополимерной композиции является ее состав. Такой характеристикой материала может служить привес Δm

$$\Delta m = \frac{m_b - m_n}{m_n},$$

где m_b — масса пленки с веществом; m_n — масса исходной пленки.

Зависимость от времени восстановления привеса, образованного в матрице за счет металла, представлена на рис. 1. На начальных стадиях реакции (время менее 1 ч) всегда наблюдали линейную зависимость Δt от t . Далее происходит уменьшение скорости реакции и постепенно достигается предельное значение Δt . Подробный анализ кинетических кривых проведен для системы ПП — Ni в работе [6]. Количество вещества в пленке зависит от исходной концентрации реагентов, их соотношения и природы среды. Максимальную степень заполнения пленки металлом удается получить при соотношении соль : восстановитель = 1 : 2; она достигает 140% для системы ПП — Ni. Аналогичные результаты получены для никельнаполненных композитов на основе ПЭ-матрицы (концентрация исходных компонентов составляла 0,25 моль/л). При малых концентрациях (0,1 моль/л) привесы порядка 100% удается получить при длительности реакции около 24 ч. Как указано в экспериментальной части, реакцию восстановления проводили в водно-спиртовом растворе. Уменьшение pH среды за счет добавления спирта к водному раствору восстановителя влияет на состав конечного продукта. Так, с понижением pH реакционной среды увеличивается до 5—7% количество бора, «растворенного» в металле [7]. Для водонабухающих полимеров (гидрат целлюлозы) уменьшение pH раствора приводит к экстремальной зависимости привеса.

Δt , мас. %	40	83	63
pH раствора	11,5	10,5	9,5

Как показано ранее, параметры пористой структуры полимеров, деформированных в ААС, можно варьировать в широких пределах путем изменения степени деформации [4]. На рис. 2 представлена зависимость количества выделившегося вещества в результате химического восстановления от степени деформации исходной матрицы. Экстремальный характер кривых свидетельствует о том, что количество выделившегося вещества определяется не только размером пор (так как для системы ПЭ — пропанол наблюдали увеличение размера пор от ϵ [4]), но и их числом. Можно думать, что резкое понижение привеса при больших степенях деформации ($\epsilon = 300\%$) отражает еще и изменения во внутренней структуре пор в присутствии щелочной среды.

Для выяснения влияния природы матрицы на процесс восстановления были проведены эксперименты с одинаковыми исходными концентрациями солей и восстановителя, времени реакции и pH среды. Полимерные пленки предварительно были деформированы на 200%. Максимальный привес был получен для системы ПЭ — никель. Для объяснения полученного результата следует привлечь сведения о размере пор для различных полимеров. Оказалось, что при фиксированной степени деформирования ($\epsilon = 200\%$) размер пор изменяется от 3 (ПЭТФ) до 16 нм (ПЭ) [4]. Следовательно, количество восстановленного вещества определяется концентрациями вступивших в реакцию реагентов, а они тем выше, чем больше диаметр пор, и скорость реакции восстановления будет контролироваться скоростью диффузии вещества по порам.

Основным вопросом о структуре полученного композита является фазовый состав наполнителя, т. е. соотношение окисленных и восстановленных форм металла. С помощью рентгенофазового анализа в работе установлены оптимальные условия проведения эксперимента, т. е. когда количество побочных продуктов минимально. Оказалось, что продукты реакции находятся в зависимости от значения E_0 . Так, при восстановлении солей никеля в матрицах ПЭ и ПП в композите практически отсутствуют побочные продукты реакции кроме чистого никеля. Получение чистой меди требует проведения реакции восстановления в более жестких условиях (определенное значение

pH раствора, использование в качестве исходного соединения солей Cu¹⁺ или соединений Cu²⁺, но в присутствии комплексирующих агентов (типа ЭДА). Эти данные позволяют предположить, что контролирующей стадией в реакции восстановления является сама реакция восстановления, $Mt^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mt^0$, определяемая значением E_0 .

Было обнаружено, что природа матрицы также влияет на состав конечных продуктов при проведении реакции в одинаковых условиях (концентрации солей, восстановителя, pH среды). Так, в набухающих матрицах (нафционовых) наблюдали образование оксида меди, а в пористых матрицах (ПЭ, ПЭТФ) преимущественно выделялась чистая медь.

Характеристика полученных композитов включает не только установление валового состава наполнителя, но и его дисперсности. Попытки получения металлонакопленных полимерных композитов с дисперсным железом (размер частиц 2—5 нм) путем термического разложения металлоорганических соединений, введенных через раствор или расплав полимера, не всегда успешны. Удается получить композит в виде порошка [2]. Композиты, получаемые по описанной выше методике сохраняют хорошие механические показатели. Подробнее механическое поведение металлонаполненных полимерных композитов рассмотрено в работе [8].

Расчет средних размеров кристаллитов B показывает, что проведение реакции химического восстановления в полимерной пористой матрице дает возможность получить металл в тонкодисперсном состоянии (размер кристаллитов колеблется от 5 до 30 нм). Следует подчеркнуть, что размер кристаллитов можно регулировать, меняя природу матрицы. При восстановлении никеля в идентичных условиях, но в различных матрицах (пористых и набухающих) размер кристаллитов Ni составлял для ПЭ 13 нм, для ПП 10 нм, для ПЭТФ 8 нм, для нафционовой мембранны 8 нм. Для набухающих мембран, таких как целлофан и ПВС, рентгенографически не удается обнаружить наличие кристаллов, хотя пленка имеет характерный металлический блеск. Возможно, размеры кристаллитов лежат за пределами чувствительности данного метода (< 3 нм).

Кроме того, размеры кристаллов металлов могут резко отличаться в зависимости от природы пористой матрицы (табл. 1).

Следует обратить внимание на то, что размер кристаллитов часто превышает размер пор, в которых происходит кристаллизация металла (например, для ПЭТФ матрицы независимо от природы металла размер кристаллитов в 4 раза больше размера пор). Подобное расхождение может быть обусловлено тем, что при своем росте кристаллы раздвигают фибриллы, соединяющие стенки крейзов, тем самым увеличивая диаметр пор, либо происходит изменение размера пор за счет коагуляции фибрилл в процессе реакции восстановления, поскольку природа ААС при этом изменяется.

Наиболее широкие возможности варьирования размеров кристаллитов наблюдаются при восстановлении солей меди и серебра (от 10 до 30 нм).

Таблица 1

Зависимость средних размеров кристаллитов для металлов, полученных в различных полимерных матрицах

Матрица	Диаметр пор, нм	Значение B (нм) для металлов			
		Ag	Cu	Ni	Fe
ПЭТФ	3	12	12	12	—
ПП	10	—	—	10	11
ПЭ	16	30	24	13	—

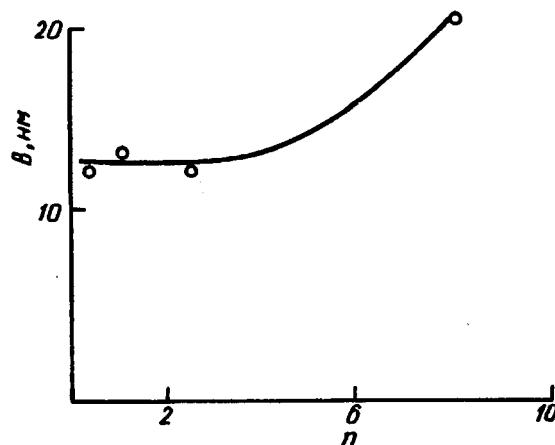


Рис. 3. Зависимость средних размеров кристаллитов B от соотношения реагентов для системы ПЭТФ — Ag. n — число молей восстановителя на 1 моль соли

На примере восстановления солей серебра показано, что размер кристаллитов зависит от соотношения реагентов n (рис. 3).

Таким образом, полимерная матрица, в которой проводится реакция химического восстановления, контролирует не только фазовый состав продуктов реакции, но и размер кристаллических зерен, причем удается варьировать их размеры в широких пределах. Для активных металлов (никеля) размер кристаллитов практически сохраняется постоянным, вероятно, за счет того, что скорость восстановления является лимитирующей стадией, и при постоянной температуре проведения реакции (в данном эксперименте комнатн^гя) она неизменна.

В набухающих матрицах, таких как ПВС, полиэлектролитные комплексы, реакция химического восстановления обратима, т. е. через некоторое время (иногда это составляет несколько часов) пленки, содержащие медь, из коричневых превращаются в голубовато-зеленые, т. е. соответствуют окраске исходных солей меди. Подобный эффект можно объяснить, по-видимому, очень малыми размерами кристаллитов, окисление которых легко протекает в присутствии ионов металла за счет образования гальванической пары Mt^0/Mt^{+2} . Однако пленка из гидратцеллюлозы с медью устойчива во времени, хотя кристаллы рентгенографически не регистрируются. Возможно, основную роль в обратимости процесса восстановления играет появление гальванической пары и сохранение открытопористой структуры мембранны в высушенном состоянии, необходимой для миграции ионов меди.

Морфологическую картину металлополимерных композитов получали с помощью метода электронной микроскопии (на отражение). Использование данного метода позволяет получить информацию о расположении металлического слоя в пленке, его размере, компактности и уровне агрегации кристаллитов. На рис. 4 представлены микрофотографии, полученные с хрупких сколов различных полимерных матриц с различными металлами. Для ПЭТФ, деформированного в спирте, наблюдали типичную структуру для крейзов, в порах которых расположены частицы металла. Когда размер кристаллитов составляет порядка 10 нм, образуется довольно компактный слой из кристаллитов никеля (матрица ПЭТФ). Степень агрегации кристаллитов составляет 10^3 единичных кристаллов в агрегате. Распределение агрегированных кристаллов по размерам довольно узкое. В зависимости от матрицы наблюдается различное расположение металлического слоя в пленке и его компактность. Для ПЭ-матриц удается застабилизировать фибрillлярную структуру путем введения металла (рис. 4, г).

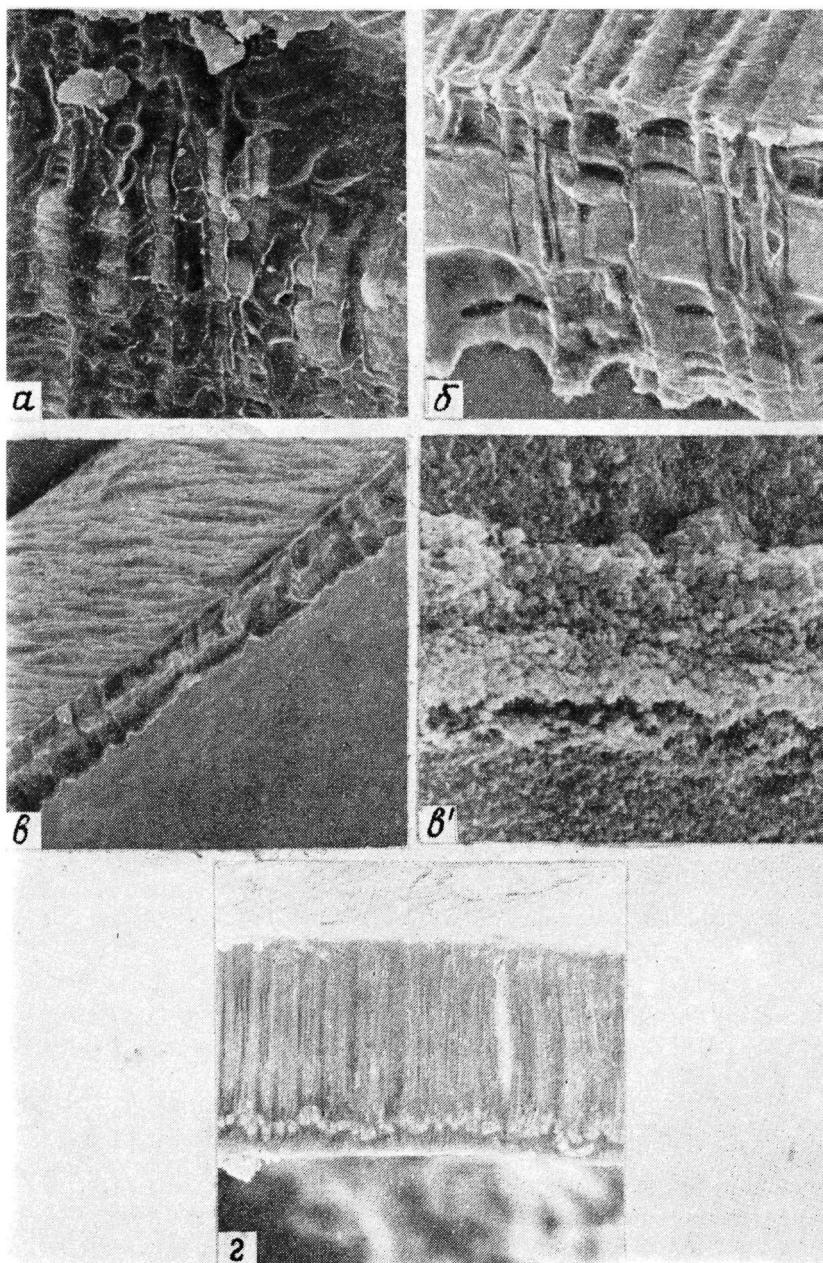


Рис. 4. Микрофотография хрупких сколов композитов на основе ПЭТФ-Су (а), ПЭТФ-Ни (б), ПП-Ни (в, в') и ПЭ-Су (г). $\times 6000$ (а), 1000 (б), 150 (в), 5000 (в') и 500 (г)

Таким образом, получение металлонаполненных полимерных композитов на основе пористых матриц по методу противоточной диффузии позволяет регулировать состав наполнителя, его количество и дисперсность.

Одним из важных параметров металлонаполненных композитов является удельное сопротивление. Известно, что при содержании металлического наполнителя с размерами частиц от долей микрона до нескольких микрон резкий скачок в значениях удельных сопротивлений наблюдается при содержании наполнителя около 20 об. % [1, 2]. В настоящей работе изучали электрические свойства в основном для ПЭТФ матриц с медью (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость удельного сопротивления композитов от содержания металлической меди и размеров кристаллитов (наполнитель медь)

Образец, №	Матрица ($\varepsilon = 200\%$)	Привес, мас. %	Размер кристаллитов, нм	ρ , Ом·м
1	ПЭТФ	25	13	10^6
2	*	33	13	10^2
3	*	80	11	10
4	*	110	—	40
5	*	125	13	10^2
6	ПЭ	90	10	10^2
7	*	70	17	10^2
8*	ПЭТФ	60	10	10^6

* В качестве наполнителя использовали никель.

Обращает внимание тот факт, что резкий скачок в удельном сопротивлении наблюдается при содержании меди около 9 об. % (образец 3). Кроме того, увеличение валового содержания меди приводит к росту ρ . Вероятно, это обусловлено не только увеличением размеров кристаллитов, но изменением фазового состава наполнителя и его компактности.

Важным представляется вопрос о стабильности полученных композитов во времени. Неизменное значение ρ зависит от природы аниона исходной соли меди: сопротивление может меняться на один порядок за месяц хранения пленок. Показано, что соли меди с комплексным анионом при восстановлении образуют малоустойчивые осадки, которые при хранении на воздухе окисляются до исходной соли. Наиболее стабильны во времени композиты на основе ПЭ-матрицы с медью в качестве наполнителя. Пленки обладают на 14 порядков меньшим сопротивлением, чем исходная ПЭ-пленка при введении лишь 9 об. % меди.

Таким образом, получение включенного в полимерную матрицу металлического наполнителя в тонкодисперсном состоянии позволяет варьировать свойства таких композиций от диэлектриков до полупроводников при малых содержаниях металлического наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Натансон Э. М., Брык М. М.//Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1465.
- Губин С. П., Кособудский И. Д.//Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
- Белый В. А. Металлонаполненные материалы и композиции. М., 1979. С. 123.
- Шматок Е. А.//Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
- Шитов Н. А., Волынский А. Л., Чеголя А. С., Бакеев Н. Ф.//Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
- 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.
- Мальцева Н. Н., Хашн В. С. Боргидрид натрия. М., 1985. С. 83.
- Стаханова С. В., Никонорова Н. И., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.//Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
09.10.91

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

**PREPARATION OF METAL-FILLED COMPOSITIONS
ON THE BASE OF POLYMER MATRICES BY CHEMICAL
REDUCTION OF METALS**

S u m m a r y

Chemical reduction of metals in polymer matrices of various nature have been studied. High-dispersed state of polymer matrices permits to obtain pure metals, while the same process in analogous conditions in swelled matrices can result in formation of metals oxides. Application of the countercurrent flow diffusion method permits to increase the amount of the introduced metal up to 140 weight %. Study of electrical properties of compositions points out the sharp change of the specific resistance (14 orders) for the low content (9 vol. %) of the fine-dispersed filler (the size of metal particles is equal to 10-30 nm). The most stable in time (towards electrical characteristics) are compositions on the base of the PE matrix.