

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (Обзор)

© 1994 г. Н. М. Галашина

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 30.11.93 г.

Рассмотрены особенности получения полимерных композиционных материалов на основе изотактического полипропилена путем полимеризации мономера на поверхности наполнителей, обладающих специальными свойствами (электро- и теплопроводность, фото-, пьезо-, пирочувствительность и др.). Разработаны различные пути активации поверхности наполнителей. Обсуждаются свойства композиционных материалов, полученных методом полимеризационного наполнения в сопоставлении с материалами, полученными путем механического смешения компонентов.

В 1974 г. Н.С. Ениколоповым был предложен принципиально новый способ получения полимерных композиционных материалов – метод полимеризационного наполнения. Работы в этом направлении интенсивно развиваются в ИХФ РАН. Исследования показали значительное преимущество данного метода получения композиционных материалов по сравнению с традиционным методом механического смешения [1]. В лаборатории Ф.С. Дьячковского проводятся работы по получению композиционных материалов специального назначения на основе изотактического ПП (электро- и теплопроводящие, магнитопласты, пьезо- и пироэлектрики, фоточувствительные, а также материалы на основе высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики. Целесообразность выбранного направления определяется рядом факторов.

Метод полимеризационного наполнения дает возможность получать композиционные материалы с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице [2]. Для получения композиционных материалов со специальными свойствами этот фактор является особенно важным, поскольку обеспечивает воспроизводимость свойств. Отсутствие однородности материала часто делает невозможным его практическое использование. Например, по указанной причине при прохождении тока через пластину электропроводящего композиционного материала имеют место локальные разогревы, приводящие к прогоранию материала.

В ряде случаев при получении композиционных материалов методом смешения полиолефинов с наполнителями в расплаве, когда наполнители легко окисляются при повышенной температуре и теряют при этом свои свойства (SmCo, FeNbB, ВТСП-керамика), метод полимеризаци-

онного наполнения является практически единственно приемлемым для получения подобных материалов.

Наличие вокруг каждой частицы наполнителя полимерной оболочки, прочно связанной с ней, может привести к новым физическим явлениям в композиционных материалах.

С целью расширения области применения композиционных материалов в качестве связующего нами был выбран изотактический ПП. Повышенная теплостойкость ПП (по сравнению с ПЭ) очень важна для получения изделий, используемых при температурах выше 100°C.

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ

В отличие от этилена получение высокоактивных и стереоспецифических катализаторов полимеризации пропилена на поверхности наполнителя требует применения специальных методик. Чтобы обеспечить на поверхности наполнителя рост стереорегулярного изотактического ПП, необходимо образование фиолетовой стереоспецифической модификации $TiCl_3$. Нами было показано, что синтез достаточно активных и стереоспецифических закрепленных катализаторов на основе соединений Ti^{3+} возможен только на носителях, имеющих поверхность не менее $1 - 3 m^2$ (перлит, туф, кальцит, тальк, мел) [3]. Материалы специального назначения как правило имеют поверхность порядка $0.1 - 0.3 m^2/g$, и использование традиционного подхода [4] для получения активных и стереоспецифических катализаторов (путем газофазного закрепления компонентов катализатора на поверхности таких наполнителей) не привело к положительным результатам.

Активность и стереоспецифичность полученных катализаторов крайне низка.

Кроме того, нам казалось, что с целью упрощения технологии получения композиционных материалов методом полимеризационного наполнения целесообразно исключить стадию предварительного закрепления катализатора на поверхности наполнителя и проводить активацию наполнителя непосредственно в присутствии мономера. Такой подход к технологическому оформлению процесса получения композиционных материалов методом полимеризационного наполнения представлялся наиболее перспективным, поскольку можно было ожидать, что степень диспергирования наполнителя в полимерной матрице будет выше, чем при предварительном газофазном закреплении катализатора, особенно в случае мелкодисперсных наполнителей, склонных к агломерации (магнитоактивные наполнители). При закреплении катализатора на наполнителях с малой поверхностью возможно неполное закрепление фазы $TiCl_3$ и, следовательно, образование свободного полимера в объеме. В дальнейшем правильность нашего предположения была подтверждена экспериментально [5].

Как оказалось, задача получения композиционных материалов методом полимеризационного наполнения без предварительного закрепления катализатора на поверхности наполнителя решается просто для электро- и теплопроводящих материалов на основе углеродных наполнителей (графит, сажа, углеродное волокно). Обнаружено уникальное действие графита и наполнителей с графитоподобной структурой на катализаторы типа Циглера–Натта [6 - 8].

Установлено, что графит сам является модификатором катализаторов Циглера–Натта и принимает участие в образовании активного центра полимеризации пропилена. Так, катализическая система $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ имеет крайне низкие активность и стереоспецифичность при полимеризации пропилена (содержание атактической фракции, растворимой в *n*-гептане, составляет 49 мас. %). В присутствии графита эта система проявляет себя как высокоэффективный катализатор: выход ПП 8 кг/(г Ti ч), содержание изотактической фракции 98 мас. % (рис. 1). Активность полученного катализатора в 3 раза превосходит активность промышленного катализатора $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$.

Для достижения высокой активности и стереоспецифичности катализаторов требуется соблюдение определенных условий формирования катализической системы. Высокая эффективность катализатора достигается лишь в некотором диапазоне соотношений титана к графиту.

Исследование адсорбции и десорбции паров $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ на поверхности графита показало, что возможно необратимое связывание

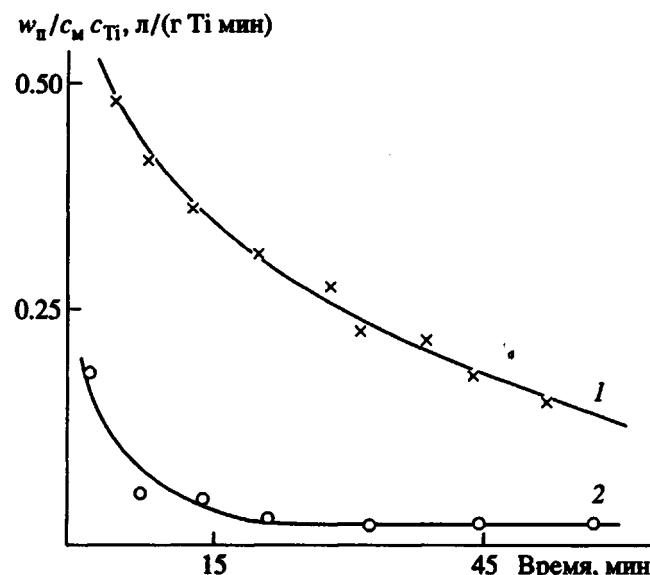


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена от времени на катализаторе $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии графита (1) и без графита (2); содержание атактики 2 (1), и 49% (2). Полимеризация в жидком пропилене, $c_m = 10$, $c_{Ti} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л, $Al : Ti = 20$, $T = 70^\circ C$.

компонентов катализической системы, т.е. образуется химическая связь катализатора с графитом [9], приводящая к модификации активного центра в нужном направлении. Впоследствии было установлено, что с поверхностью графита химически связан не только катализатор, но и образующийся на поверхности графита полимер [9].

При использовании других наполнителей (пьезокерамика, ВТСП-керамика, кремний, ферриты бария и стронция) методом сканирующей электронной микроскопии было показано [10], что при активации поверхности наполнителя хлоридом титана в высшей степени окисления (Ti^{4+} в сочетании с $(C_2H_5)_3Al$) удается получить более равномерное распределение наполнителя в полимерном связующем без стадии предварительного закрепления катализатора; при этом свободный полимер не образуется [10], а активность катализической системы значительно повышается [11]. Однако содержание атактической фракции остается очень высоким (30 - 40 мас. %) и для получения высоких физико-механических характеристик и требуемой теплостойкости необходимо отмывать нерегулярную атактическую фракцию ПП.

Таким образом, возникла необходимость найти катализическую систему, которая, с одной стороны, обладала бы высокой активностью и стереоспецифичностью, а с другой – могла бы активировать поверхность наполнителя без предварительного закрепления. В результате длитель-

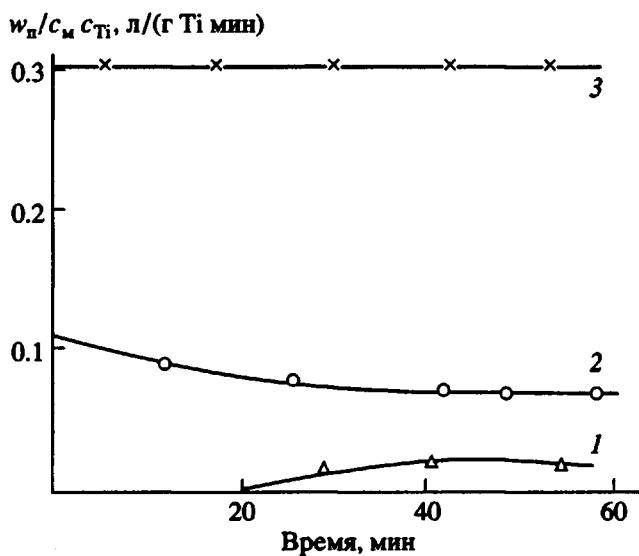


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена от времени на катализаторах $TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ (1), $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl - (C_2H_5)_2AlCl$ (2); катализическая система на основе Ti^{4+} , модифицированная электронодонорными соединениями (3). Содержание атактики 50 (1), 5 (2) и 1.5% (3). Полимеризация в жидком пропилене, $c_m = 10$ моль/л, $Al : Ti = 20$, $T = 70^\circ C$.

ного исследования была разработана катализическая система на основе Ti^{4+} , модифицированная электронодонорными соединениями на стадии приготовления катализатора [12]. Полученный катализатор в сочетании с $(C_2H_5)_2AlCl$ обладает высокой активностью и стереоспецифичностью. Активность разработанной катализической системы в 30 раз выше, чем активность катализатора на основе Ti^{3+} , полученного при газофазном закреплении на поверхности наполнителей, и в

Таблица 1. Анализ химического состава и толщины полимерной пленки на частицах Sm-Co в композите, содержащем 10 мас. % ПП

Элементный состав	Содержание элемента в $Sm(Co)_5$, мас. %	Содержание элемента в композите (мас. %) при разной глубине травления				
		0	60 Å	300 Å	600 Å	900 Å
Co	70	0	0	0	8	22
Sm	12	0	0	0	16	14
O	13	14	32	18	7	9
C	4	77	56	72	60	25
Cl	0	8	11	9	9	31

3 раза выше активности промышленной катализической системы $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl - (C_2H_5)_2AlCl$ (рис. 2). Методом Оже-спектроскопии было показано, что, используя для микрскапсулирования частиц наполнителя разработанную нами катализическую систему, удается полностью покрывать частицы полимером даже при высоком (до 90 об. %) содержании наполнителя в композиционном материале (табл. 1). Анализ химического состава и толщины полимерной пленки, полученной на сплаве SmCo, показал, что линия Co^{2+} в спектре отсутствует. Ион кобальта появляется после травления пленки на глубину более 600 Å. Методом сканирующей электронной спектроскопии было установлено, что частицы наполнителя равномерно распределяются в полимерной матрице. Свободный полимер не образуется.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Интерес к созданию полимерных композиционных материалов со специальными свойствами связан с тем, что в них могут сочетаться такие ценные свойства полимеров как коррозионная стойкость, малая плотность, простота переработки в изделия сложной формы с реализацией специальных свойств, присущих конкретному наполнителю. Такое сочетание позволяет значительно расширить область применения подобных материалов.

Электро- и теплопроводящие материалы на основе углеродных наполнителей

Были исследованы свойства композитов на основе ПП и графита, полученных как методом полимеризационного наполнения (ПНК), так и в виде механических смесей (МС) [13]. Из сравнения зависимости электропроводности пластин ПНК и МС от концентрации графита (рис. 3) видно, что эти зависимости существенно различаются по величине порога переколяции. Так, для ПНК величина порога переколяции составляет 3 об. %, тогда как для МС она близка к 20 об. %. В результате при одинаковой степени наполнения удельное объемное сопротивление ПНК намного ниже, чем у МС. При содержании графита 20 об. % разница в величине удельного сопротивления составляет 8 порядков. Чрезвычайно низкий порог переколяции, наблюдаемый в случае ПНК, в сочетании с полным покрытием частиц графита полимером (диэлектриком) [14], – факт нетривиальный и неожиданный. В связи с этим был выполнен цикл работ по выяснению механизма проводимости в ПНК [14–25]. Основной вывод, который можно сделать из этих работ, сводится к следующему: в случае ПНК электрический ток может протекать через тонкую полимерную прослойку даже в тех случаях, когда расстояние между

ду частицами исключает возможность туннелирования (0.1 мкм) и напряжение недостаточно для пробоя прослойки.

Высокая электропроводность ПНК наблюдается только в том случае, когда имеет место образование химической связи полимера с наполнителем. В противном случае удельное сопротивление композита резко возрастает и приблизительно соответствует значению для МС. Так, если в первом случае сопротивление ПНК составляет 10 Ом см , то во втором его величина равна $1.6 \times 10^5 \text{ Ом см}$ при содержании графита 19 мас. %.

Образование химической связи ПП с графитом, характерное для ПНК, приводит к появлению ряда особенных свойств по сравнению с МС.

1. ПНК устойчив к многократному и быстрому изменению температуры от температуры кипения жидкого гелия до комнатной. Композиционный материал, полученный путем механического смещения, при быстром подъеме температур разрушается при первом цикле.

2. ПНК имеет положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). В области низких температур, вплоть до температуры кипения жидкого гелия, электропроводность практически не зависит от температуры; величина ТКС составляет $10^{-4} \text{ град}^{-1}$, что на порядок меньше, чем для МС такого же состава.

3. ПНК обладает высокой тензочувствительностью. При незначительной деформации материала коэффициент тензочувствительности K при концентрации графита, близкой к пороговой, достигает 150, что в 3 раза превышает K механических смесей и в 10 раз – тензочувствительность широко используемых в настоящее время проволочных резисторов [26].

4. Прочная связь между полимером и наполнителем в случае ПНК приводит к улучшенным физико-механическим свойствам по сравнению с МС. Для ПНК наблюдается независимость разрушающего напряжения при растяжении и предела текучести при сжатии от содержания графита в полимере (рис. 4). Модуль упругости ПНК в 1.6 раза больше, чем для МС. Независимость прочностных характеристик от содержания наполнителя в полимерном связующем наблюдали при химической прививке полимерной цепи (ПВХ к поверхности карбоната кальция) в работе [27]. Без химической связи полимера с наполнителем имело место обычное падение прочностных характеристик при увеличении содержания наполнителя.

При получении других исследованных в данной работе материалов не наблюдалось образования химической связи полимера с наполнителем, однако наличие полимерной оболочки вокруг частиц наполнителя и более сильное межфазное

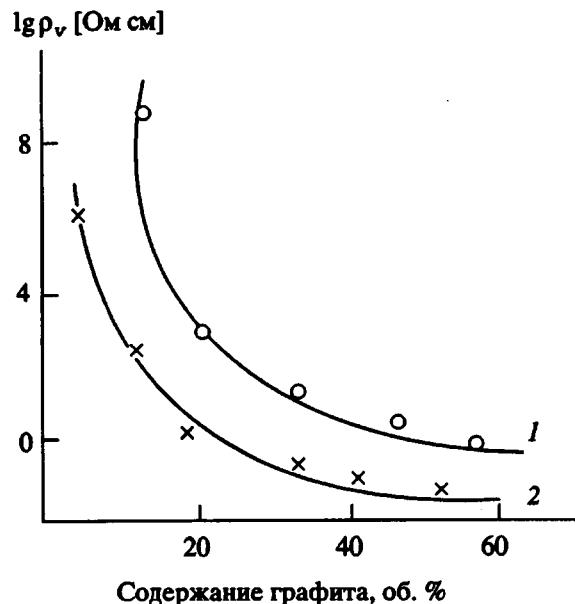


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления ρ_v от объемной концентрации графита для механической смеси (1) и полимеризационно наполненного композита (2).

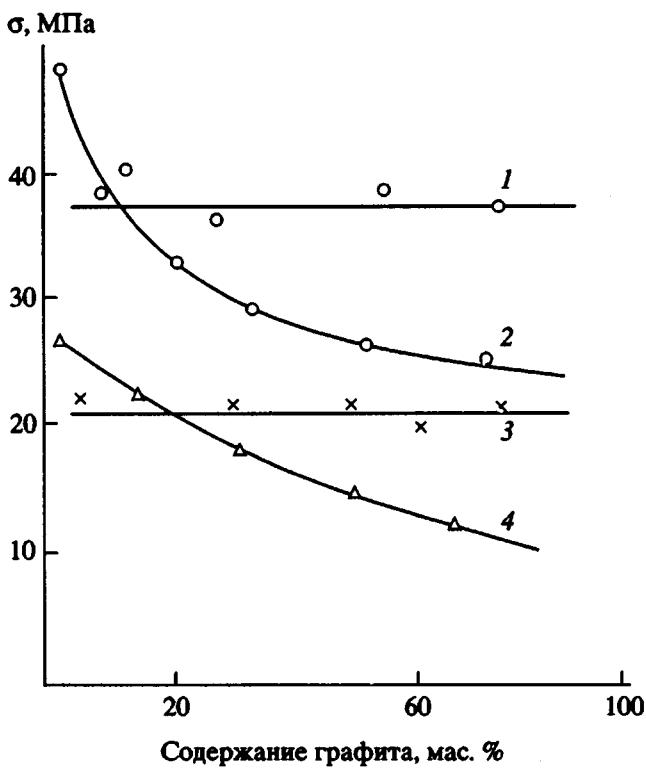


Рис. 4. Зависимость прочности от содержания графита в композитах при сжатии (1, 2) и растяжении (3, 4) для полимеризационно наполненного композита (1, 3) и механической смеси (2, 4).

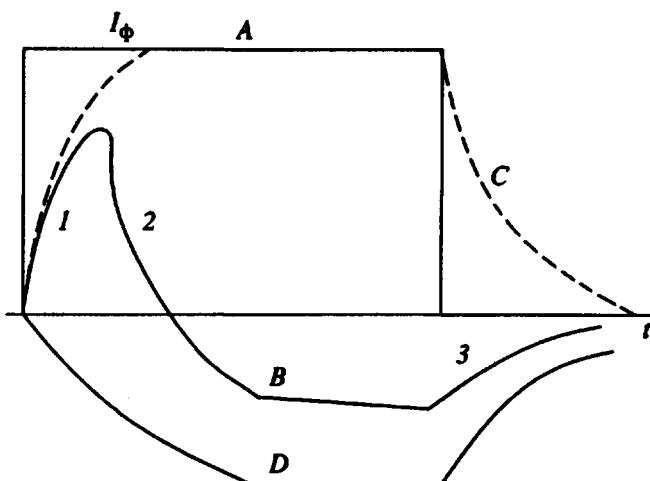


Рис. 5. Зависимость фотопроводимости от времени, импульс света (A), фотоотклик образца при 300 К (B), фотоотклик при 77 К (C), фотоотклик при $\lambda > 2.0$ мкм, 300 К (D); I_ϕ – плотность фототока.

взаимодействие полимера с наполнителем позволило значительно улучшить специальные свойства материалов.

Фотопроводящий композиционный материал на основе кремния

Одним из перспективных направлений применения метода полимеризационного наполнения является создание композиций с полупроводниками наполнителями, обладающими фотопроводимостью и некоторыми другими полезными электрическими свойствами. Использование подобных материалов дает возможность получения тонких фотопроводящих пленок любой формы и площади. Методом полимеризационного наполнения были изготовлены композиты на основе ПП и порошка кремния [28] с размером частиц от 1 до 30 мкм (с максимумом распределения около 5 мкм).

Были изготовлены образцы двух типов. Для образцов первого типа размол кремния производили на воздухе; при полимеризации и прессовании не применяли специальных мер, предотвращающих контакт кремния с кислородом воздуха. Для образцов второго типа кремний размалывали в аргоне квалификации ос. ч. и принимали специальные меры для предотвращения контакта кремния с кислородом.

При освещении образца композита первого типа прямоугольным импульсом света с длиной волны от 0.2 до 2.0 мкм при 300 К наблюдался фотоотклик, состоящий из нескольких стадий (рис. 5, кривая B). Наиболее интересным является то, что при выключении света проводимость возрастает, а затем приходит к стационарному значению

(рис. 5, участок 3). Это стационарное значение сохраняется сутками, если не снять напряжение с образца. После снятия напряжения и повторного приложения, проводимость возвращается к значению, которое наблюдалось до воздействия света. При охлаждении образца ниже 100 К кинетика фототока имеет вид кривой С (рис. 5). При протекании фототока в образце происходит разделение зарядов, о чем свидетельствует участок 3 (рис. 5, кривая В). После выключения света заряды в образце рекомбинируют, и система приходит к равновесию, соответствующему темновому току. Оценка заряда и емкости образца дает значение $Q = 10^{-4}$ Кл/см²; $C = 10^{-6}$ Ф/см². Заряд образца при освещении соответствует квантовому выходу, равному 2×10^{-3} .

При освещении образца импульсом света с $\lambda > 2$ мкм фотоотклик имеет вид кривой D на рис. 5. Зависимость такой аномальной “отрицательной” фотопроводимости от интенсивности света близка к линейной.

Образцы второго типа, изготовленные в бескислородной атмосфере, отличаются от образцов первого типа тем, что их темновая проводимость в 3 - 5 раза больше, а отрицательная фотопроводимость исчезает: фотоотклик при 300 К соответствует рис. 5 (кривая С), т.е. фотоотклику образцов первого типа при температуре меньше 100 К. Остальные характеристики образцов обоих типов аналогичны.

Применение композиционных материалов на основе кремния и ПП позволяет существенно расширить спектральный диапазон фоточувствительности материалов в ИК-области, поскольку пластина кремния, из которой был изготовлен порошок для композита, не поглощает свет при $\lambda > 1.2$ мкм. Для выяснения природы фотопроводимости композита при $\lambda > 1.2$ мкм была изготовлена таблетка из порошка кремния без связующего. При 110 К и напряжении 100 В отношение темновых токов таблетки и композита составляло 10^{-3} . Отношение фототоков равно 10^2 , что свидетельствует о важной роли ПП в фотопроводимости композиционных материалов.

Фотопроводимость в композите кремний-ПП осуществляется не основными носителями, а электронами. Наличие фотопроводимости при $\lambda > 1.2$ мкм свидетельствует об их прохождении через диэлектрические прослойки. Хотя условия прохождения электронов отличны от прохождения основных носителей заряда – дырок, в обоих случаях ток определяется инъекцией носителей в диэлектрические прослойки. Под действием света происходит инъекция электронов из частиц кремния в ПП. Фотопроводимость в области $\lambda > 1.2$ мкм, по-видимому, обусловлена фотовозбуждением находящихся в ловушках электронов. Ловушки сосредоточены в прослойках ПП, а не в окисных слоях на поверхности частиц кремния, поскольку в таблетках фотопроводимость в обла-

Таблица 2. Магнитные и теплофизические свойства постоянных магнитов на основе полипропилена и феррита стронция

Плотность композита, г/см ³	Содержание феррита стронция, мас. %	Магнитная индукция, Гс	Коэрцитивная сила по намагниченности, Э	Коэрцитивная сила по индукции, Э	Магнитная энергия, МГс Э	Степень ориентации, %	Теплостойкость по Вика, °C
2.28	80	1400	3800	1100	0.43	95	-
2.8	86	1890	3910	1510	0.83	90	-
3.24	90	2360	3900	2000	1.28	88	165
3.6	93.5	2540	3960	2100	1.5	86	165
3.9	96	2880	4000	2200	1.8	90	165

сти длин волн, превышающих 1.2 мкм, в 10² раз меньше, чем в композите.

Наличие как положительной, так и отрицательной фотопроводимости, а также накопление большого объемного заряда при освещении открывают принципиальную возможность применения композитов с полупроводниковыми наполнителями в качестве материалов для фотоконденсаторов в системах записи и хранения информации.

Композиционные материалы на основе магнитных наполнителей

В последние годы во всем мире широкое применение находят магниты, изготовленные из композитов на основе порошков ферритов или редкоземельных сплавов в сочетании с полимерным связующим. Замена керамических магнитов на магнитопласти дает большой экономический эффект, так как при этом исключается высокотемпературная энергоемкая стадия отжига, появляется возможность использования высокопроизводительных методов переработки (литье, экструзия и прессование), а также возможность получения изделий сложной формы без дополнительной обработки.

Наилучшими магнитными характеристиками обладают анизотропные магниты, которые получают при переработке композита ориентацией частиц наполнителя под действием магнитного поля. Магнитные свойства определяются степенью наполнения и степенью ориентации частиц в магнитном поле, поэтому для получения высоких параметров необходимо достичь максимальной степени ориентации при максимальном содержании наполнителя в полимерном связующем. При получении магнитопластов механическим смешением компонентов степень ориентации начинает падать уже при содержании наполнителя 70 - 75 мас. %.

Нам представлялось целесообразным использовать в данном случае метод полимеризационно-

го наполнения, который, кроме равномерного распределения частиц наполнителя в полимере, должен облегчить их ориентацию в магнитном поле (благодаря наличию полимерной оболочки). Используя методы электронной сканирующей микроскопии, рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии было установлено, что применение данного метода действительно обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерном связующем и, как правило, удается достигнуть полного покрытия каждой частицы магнитных наполнителей полимером [10, 29]. В результате достигается высокая степень ориентации наполнителя (более 90%) при высоком содержании наполнителя (96 мас. % или 84 об. %). Такой высокий коэффициент текстуры достигается благодаря дополнительной ориентации частиц в магнитном поле в насcentном состоянии, т.е. до плавления полимера. Магнитные характеристики материалов типа ПНК значительно выше, чем у МС (табл. 2 и 3).

Композиционные материалы на основе пьезо- и пирокерамики

Композиционные материалы на основе керамики и полимерного связующего имеют существенные преимущества по сравнению с чистыми керамиками, в частности они имеют более высо-

Таблица 3. Магнитные свойства композитов на основе полипропилена и различных магнитотвердых наполнителей

Тип наполнителя	Магнитная индукция, Гс	Коэрцитивная сила по индукции, Э	Коэрцитивная сила по намагниченности, Э	Магнитная энергия, МГс Э
SmCo ₅	5500 - 6000	5000 - 5500	12000	8 - 9
NdFeB	4000 - 5000	4500 - 12000	12000	4 - 5

Таблица 4. Диэлектрические, пьезо- и пиро свойства образцов композиционных материалов на основе ПП и ЦТС-19 в зависимости от содержания керамики

Содержание ЦТС-19, об. %	$\rho \times 10^{15}$, Ом·см	ϵ	$t_{90} \times 10^2$	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ м Н ⁻¹	γ	γ/ϵ
						мкКл/(К м ²)	
3	3.5	3	0.25	1.4	58	—	—
12.5	8	4.7	0.65	5.3	127	0.3	0.064
14	8	4.7	0.52	5.4	146	0.7	0.148
21	2	6.5	0.9	7.6	146	0.4	0.062
26	—	6.0	1.1	18.4	346	2.3	0.383
29	3	5.7	1.8	21	416	7	1.228
43	0.6	15.2	1.7	79.5	590	26	1.75
53	0.0083	42	3.6	188	505	205	4.88
100	—	1500	—	360	21	300	0.2

кую пьезо- и пирочувствительность [30]. Пьезочувствительность материала g_{33} определяется отношением пьезомодуля d_{33} к диэлектрической проницаемости ϵ : $g_{33} = d_{33}/\epsilon_0\epsilon$ (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме); пирочувствительность – отношение пирокоэффициента γ к диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость полимера более чем на 3 порядка меньше диэлектрической проницаемости чистой керамики (например, для керамики на основе цирконата-титаната свинца $\epsilon = 1500$), в то время как разница в пьезомодуле значительно меньше (в ~400 раз). Вследствие этого смешением двух компонентов удается значительно повысить указанные параметры. Для лучших образцов, полученных традиционным методом механического смешения цирконата-титаната свинца (марки ЦТС-19) с ПЭ, пьезочувствительность по напряжению $g_{33} = 400$ мВ м Н⁻¹, пирокоэффициент $\gamma = 80$ мкКл/(К м²) и пирочувствительность $\gamma/\epsilon = 3$ мкКл/(К м²).

Эффективность электретов определяется разностью между гомо- и гетерозарядами [31]. Гетерозаряд связан с ориентацией векторов спонтанной поляризации сегнетоэлектрических доменов в керамике, а гомозаряд – с миграционной поляризацией, т.е. с накоплением заряда на границе раздела фаз керамика–полимер. При получении композитов на основе керамики и полимера методом полимеризационного наполнения можно было ожидать улучшения свойств из-за перераспределения зарядов в сторону увеличения $\sigma_{\text{гомо}}$ за счет более сильного межфазного взаимодействия по сравнению с механическими смесями.

В табл. 4 представлены данные для композиционных материалов [32, 33], полученных методом полимеризационного наполнения на основе ПП и керамики ЦТС-19 с размером частиц 50–60 мкм. Видно, что диэлектрическая проницаемость, пьезомодуль и пирокоэффициент с увеличением содержания керамики возрастают нелинейно. При этом заметный рост пьезомодуля и пирокоэффициента начинается при содержании ЦТС-19 около 30 об. %, когда диэлектрическая проницаемость еще сохраняет низкие значения. Такое соотношение приводит к резкому увеличению пьезо- и пирочувствительности. По этим параметрам полученные материалы при высоком содержании наполнителя в 20–25 раз превышают исходные керамики и в несколько раз известные в литературе величины для МС керамики ЦТС-19 с полиэтиленом [30].

На рис. 6 представлена зависимость пьезочувствительности материалов на основе ПП и керамики с размером частиц 0.5–5 мкм (марка ЦТСНВ-1) от содержания наполнителя для композитов, полученных методом ПНК и МС. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что пьезочувствительность ПНК в 4 раза выше, чем для МС. Такая разница объясняется тем, что в случае ПНК с увеличением степени наполнения пьезомодуль возрастает по сравнению с МС в большей степени, чем диэлектрическая постоянная.

Композиционные материалы на основе высокотемпературной сверхпроводящей керамики

Начиная работу по получению композиционных материалов на основе ВТСП-керамики и полимера, мы не ставили задачу получения сверхпроводящего композита, поскольку после размола керамика теряет свои сверхпроводящие свойства и для их восстановления требуется высокотемпературный отжиг. Однако покрытие зерен ВТСП-керамики полимерной оболочкой по ряду причин представлялось нам интересным. Основное преимущество высокотемпературных сверхпроводников заключается в возможности перехода при использовании этих материалов от температуры гелия к температуре азота и, как следствие, резкое удешевление и упрощение их эксплуатации. На пути применения ВТСП-керамики существует в настоящее время много проблем. Материалы обладают недостаточной технологичностью для их широкого использования. Кроме того, значительные трудности при применении конкретных изделий возникают из-за деградации свойств керамик при хранении и работе в различных средах. Серьезная проблема – низкие транспортные токи, электромагнитная неустойчивость, необходимость защиты от перехода в непроводящее состояние и др. К тому же возникают проблемы при попытке текстурирования ке-

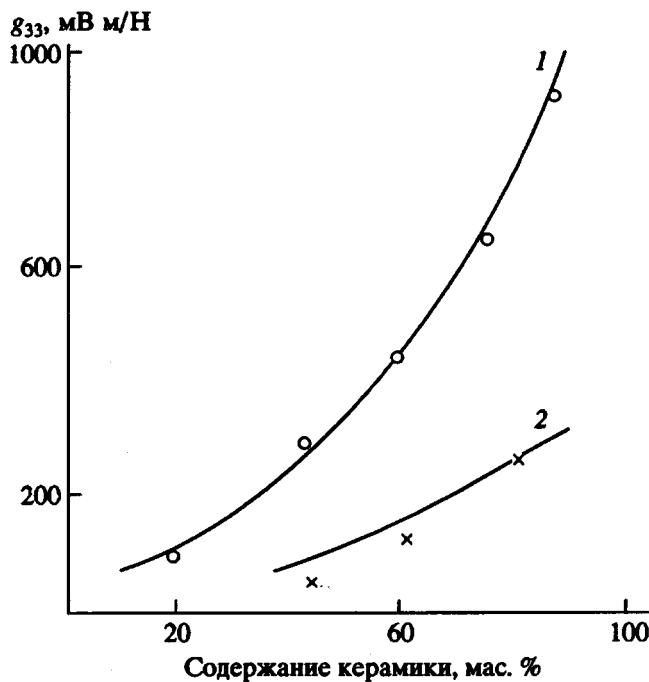


Рис. 6. Зависимость пьезочувствительности g_{33} от содержания наполнителя (керамика ЦТСНВ-1), для полимеризационно наполненного композита (1) и механической смеси (2).

рамических проводников для увеличения транспортных токов.

Решение указанных задач возможно путем создания композиций ВТСП-керамик с другими материалами. В качестве таких материалов чаще всего используют серебро, золото, платину, алюминий и др. [34 - 36]. Совмещением материалов удается несколько повысить критические параметры сверхпроводников, уменьшить электромагнитную неустойчивость, снизить вероятность перехода в нормальное состояние, а также решить проблему формования. Метод ПНК позволяет провести капсулирование каждого отдельного зерна полимерной пленкой заданной толщины с гомогенным распределением полимерной фазы. Последующее текстурирование материала в магнитном поле и отжиг полимерной матрицы должны привести к увеличению плотности тока. В некоторых случаях возможно использование композиционного материала без отжига. При этом наличие полимерной оболочки будет способствовать уменьшению деградации керамики.

Для получения полимерных композиций использовали керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученную различными способами: смесевым, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, криотехнологией.

Учитывая тот факт, что керамика чувствительна к различным воздействиям среды и реа-

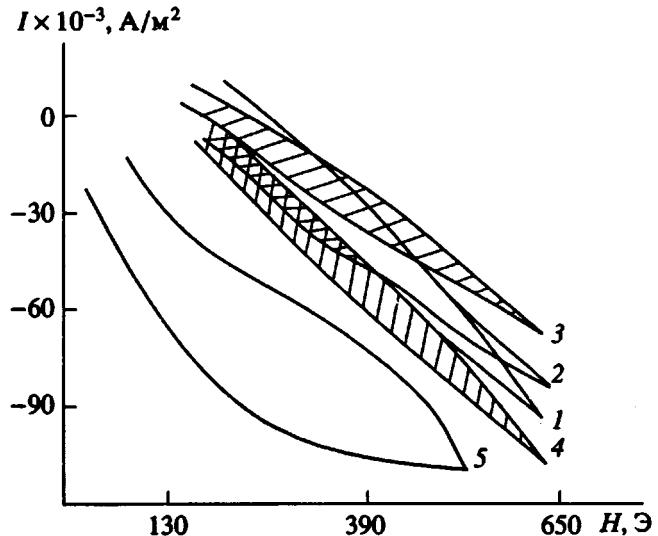


Рис. 7. Кривые намагничивания материалов на различных стадиях капсулирования: 1 – размол, 2 – взаимодействие с компонентами катализатора, 3 – микрокапсулирование, 4 – отмыкация ацетоном или спиртом от остатков катализатора с последующей сушкой, 5 – горячее прессование, $T = 200^\circ\text{C}$, $p = 150$ МПа.

гентов, прежде всего необходимо было исследовать влияние всех стадий получения композита методом ПНК (нанесение компонентов катализатора на керамику, полимеризация, отмыкация от катализатора, прессование) на сохранение свойств керамики. При оценке влияния условий синтеза композиций на свойства использовали дисперсную керамику, полученную по криотехнологии. Использование именно этой керамики объясняется тем, что она является почти бездефектной (содержит малое количество центров пиннинга). Ее обратимые кривые намагничивания близки, а магнитный гистерезис в полях до 650 Гц достаточно мал. Это означает, что даже незначительная дефектность поверхности ВТСП-зерен, которая может возникнуть на разных стадиях микрокапсулирования, может отражаться на кривых намагничивания, изменяя их форму и увеличивая гистерезис.

На рис. 7 показано изменение кривых намагничивания на различных стадиях технологического процесса. Установлено, что активация поверхности керамики компонентами каталитической системы, микрокапсулирование, обработка капсулированной керамики растворителями не приводят к дефектности или существенному увеличению пиннинга, так как ширина и положение кривых намагничивания после этих стадий процесса близки к исходным. Заметный рост гистерезиса на кривой, соответствующей стадии горяче-

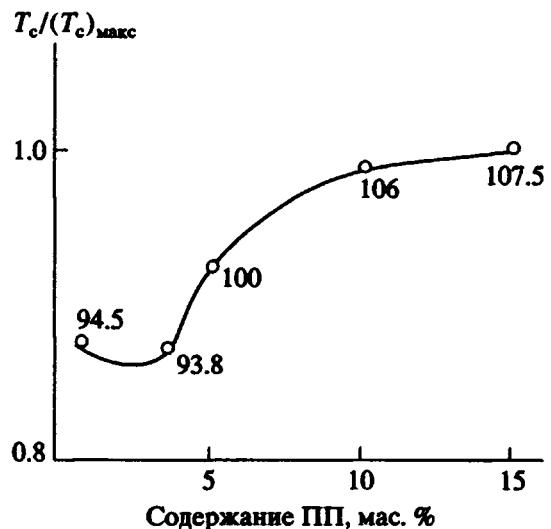


Рис. 8. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c от содержания полимера. Цифры на графике соответствуют температуре перехода в сверхпроводящее состояние.



Рис. 9. Зависимость поглощения СВЧ-мощности полимерными композициями от содержания полимера.

го прессования, скорее всего связан с появлением механических дефектов на границе зерен.

Таким образом, вид кривых намагничивания свидетельствует о том, что технология микрокапсулирования не оказывает заметного влияния на изменение дефектности исходной керамики и может быть использована для получения композиций с ВТСП-керамикой [37]. Были получены композиции в широком диапазоне концентраций керамики в ПП. Исследовали влияние содержания наполнителя на следующие параметры композиций: дефектность, диамагнитные характеристики, температуру и вид перехода в сверхпроводящее состояние, поглощение СВЧ-мощности.

Указанные параметры исследовали как в порошках композитов, так и в прессованных образцах.

При исследовании зависимости диамагнитного выталкивания от содержания наполнителя было установлено монотонное уменьшение диамагнитных свойств композитов при увеличении содержания полимера в них (табл. 5).

Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние при различном составе композита представлена на рис. 8. Установлено, что при увеличении содержания полимера в композите (до 15%) наблюдается существенное повышение температуры перехода образца в диамагнитное состояние (на 13°C). При этом переход является размытым [38]. Значительный интерес представляют зависимости поглощения СВЧ-мощности прессованными образцами композита от расстояния между ВТСП-зернами (рис. 9). Зависимость имеет максимум при содержании полимера 3 мас. %. Измерения проводили на длине волны 30 мм при комнатной температуре. При этом порошки исходной керамики и керамики, капсулированной полимером, не проявляли заметного СВЧ-поглощения. Достаточно резкий рост СВЧ-поглощения наблюдался только на прессованных образцах композита при содержании полимера 3 мас. %. Скорее всего аномальное поглощение СВЧ-мощности не связано непосредственно с изменением температуры сверхпроводящего перехода, однако обращает на себя внимание тот факт, что зависимости температуры перехода и СВЧ-поглощения от содержания полимера имеют по одному экстремуму при содержании полимера 3 мас. %. Необходимо отметить, что перевод керамики в сверхпроводящее состояние не оказал существенного влияния на СВЧ-поглощение [39].

Таким образом, нами было показано, что зерна ВТСП-керамики сохраняют сверхпроводящие, диамагнитные, СВЧ-поглащающие свойства после всех стадий синтеза и переработки, что позволяет разрабатывать новые материалы, сочетающие свойства ВТСП-керамики и полимерной матрицы (диамагнитные экраны, экраны и покрытия для СВЧ-поглощения и т.д.). Возможно использование метода полимерного капсулирования ВТСП-керамики для защиты ее от деградации, а также для получения текстурированных образцов.

Совокупность представленных данных показывает перспективность использования метода полимеризационного наполнения при создании материалов специального назначения. Наличие полимерной оболочки, прочно связанный с наполнителем, позволяет значительно улучшить параметры материалов по сравнению с материалами, полученными традиционным методом механического смешения и расширить область применения композиционных полимерных материалов.

Таблица 5. Характеристики получаемых композиций керамики с полимером

Содержание полимера		Толщина полимерной оболочки, мкм	Диамагнитное выталкивание, %	Относительное поглощение СВЧ-мощности	T_c , К	Пиннинг
мас. %	об. %					
1	6.5	0.02	20	0.36	94.5	-
3	15.1	0.05	15	1.0	93.8	1.394
5	26.6	0.07	11	0.58	100.0	1.437
10	43.5	0.13	8	0.47	106.0	1.953
15	55.0	0.135	7	0.19	107.5	-
20	63.4	0.14	6	-	-	-
25	76.3	0.20	2	-	-	-
28	90.0	0.25	1.5	-	-	-

Измерения СВЧ-поглощения были выполнены в лаборатории Я.С. Лебедева ИХФ РАН. Автор благодарит Ю.А. Гаврилова и Н.Ю. Ковалеву за помощь в измерении адсорбции компонентов каталитических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
2. Смирнов В.В., Ткаченко Л.А., Когарко Н.О., Григоров Л.И., Дорофеева Т.В., Новокшонова Л.А., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 927.
3. Цветкова В.И., Галашина Н.М., Недорезова П.М., Бокарева Н.В., Федотов И.В., Клямкина А.Н., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1986. № 10. С. 134.
4. Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А. А. с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 34.
5. Бокарева Н.В., Цветкова В.И. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Состояние и перспективы развития производства полиолефинов на 12 пятилетку". Л., 1987. С. 81.
6. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
7. Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Галашина П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Полимеры-90. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991. Т. 2. С. 40.
8. Ениколопов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппов П.Г., Цветкова В.И., Пономаренко А.Т., Бендеровский В.А., Дьячковский Ф.С., Гречев В.Г., Григоров Л.Н. А. с. 1240761 СССР // Б. И. 1986. № 24.
9. Галашина Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
10. Ениколопян Н.С., Федотов И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Галашина Н.М., Товмасян Ю.М., Бодров С.Г., Иванов И.И., Ткаленко Э.Н. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1986. № 10. С. 186.
11. Ениколопян Н.С., Федотов И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Галашина Н.М., Бодров С.Г., Ткаленко Э.Н., Иванова И.Н., Кривошеев В.К. А. с. 1289055 СССР // Б. И. 1984. Неопубл.
12. Ениколопов Н.С., Федотов И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Клямкина А.Н., Галашина Н.М., Бокарева Н.В. А. с. 1448653 СССР // 1988. Неопубл.
13. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1315.
14. Григоров Л.Н., Шкларова Е.И., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 351.
15. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Г.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402.
16. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1390.
17. Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
18. Дорофеева Т.В., Шкларова Е.И., Галашина Н.М., Григоров Л.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 6. С. 1155.
19. Григоров Л.Н., Шкларова Е.И., Дорофеева Т.В., Галашина Ч.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 911.
20. Ениколопян Н.С., Груздева С.Р., Галашина Н.М., Шкларова Е.И., Григоров Л.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 283. № 5. С. 1404.

21. Смирнова С.Р., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
22. Ениколопян Н.С., Галашина Н.М., Шклярова Е.И., Смирнова С.Г., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 867.
23. Шклярова Е.И., Смирнова С.Р., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 33. С. 315.
24. Волкова А.В., Галашина Н.М., Григоров Л.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 6. С. 1381.
25. Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Чмутин И.А., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1746.
26. Филиппов П.Г., Пономаренко М.Т., Галашина Н.М., Недорезова П.М., Бендерский В.А., Мисочко Е.А., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. М., 1984. С. 99.
27. Попов В.А., Гузеев В.В., Зверева Ю.А., Гришин А.Н., Палаева Т.В., Савельев А.П., Потепалов С.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1109.
28. Лаврушкин А.Г., Бендерский В.А., Клямкина А.Н., Галашина Н.М., Дьячковский Ф.С. А. с. 1570573 СССР. 1989. Неопубл.
29. Fedotov I.V., Dyachkovsky F.S., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Tshistyakov S.A., Buharkina N.S., Konovalov V.P. // Proc. of the 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Advanced Composite Materials. Moscow, 1991. P. 228.
30. Шахтинский М.Г., Петров В.М., Гусейнов Б.А., Курбанов М.А., Гашарин Ю.Н., Лебедин А.А., Гулиев А.О. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 241.
31. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
32. Бокарева Н.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Полимеры-90. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991. Т. 2. С. 61.
33. Bokareva N.V., Tsvetkova V.I., Dyachkovsky F.S. // Proc. of the 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Advanced Composite Materials. Moscow, 1991. P. 229.
34. Kung G.H. // Modern Ph. Lett. B. 1988. V. 2. № 2. P. 589.
35. Xiao G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 1. P. 4314.
36. Chen G. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 16.
37. Галашина Н.М., Клямкина А.Н., Соснин А.Д., Дьячковский Ф.С. А. с. 1772109 СССР // Б. И. 1992. № 40.
38. Соснин А.Д., Галашина Н.М., Клямкина А.Н., Дьячковский Ф.С. // Тез. докл. Междунар. конф. по композиционным материалам. Москва, 1990. Т. 2. С. 158.
39. Соснин А.Д., Галашина Н.М., Клямкина А.Н., Дьячковский Ф.С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах". Л., 1990. С. 40.

Polymerization Filling as a Method for Preparation of New Composites (Review)

N. M. Galashina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Preparation of polymer composites based on isotactic polypropylene by polymerization of the monomer on the surface of fillers displaying specific properties (electric and heat conductivity, photo-, piezo-, pyrosensitivity, etc.) is discussed. Various procedures for activation of the surface of the fillers are described. The properties of composites prepared by polymerization filling are compared to those of the composites prepared by blending of the components.