

УДК 541.64:546.74

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ¹

© 1997 г. С. В. Стаканова, Н. И. Никонорова, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119890 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 02.11.95 г.
Принята в печать 05.06.96 г.

Проведен кинетический анализ реакции восстановления металлов из их солей борогидридом натрия в объеме пористой полимерной матрицы. Показано, что параметры формирующегося металлического слоя определяются соотношением скорости диффузионного потока реагентов в глубь полимерной матрицы и скорости реакции восстановления. Правомерность сделанных выводов проиллюстрирована на примере никельсодержащих композитов, полученных в пористой полипропиленовой матрице при различных температурах. Приведены примеры модельных схем композитов, получение которых возможно в рамках данного метода.

В работах [1, 2] был предложен новый метод получения металлоконтактирующих полимерных композитов, заключающийся в восстановлении металла из его солей непосредственно в порах полимерной матрицы (ПМ). В качестве ПМ использовали пленку изотактического ПП, предварительно деформированную в активной жидкой среде. В результате такой обработки в матрице возникала система взаимопроникающих открытых пор. Полученная пористая структура проницаема для водных растворов, что позволяет проводить реакции в порах ПМ методом противоточной диффузии. В результате такого процесса образуется материал, содержащий регулируемое количество металла внутри и(или) на поверхности полимерной пленки. Были установлены закономерности, обуславливающие то или иное расположение слоя металла в ПМ и общее количество наполнителя в матрице. Однако основные электрофизические характеристики композитов определяются не только соотношением компонентов в материале, но также зависят от формы и размера частиц наполнителя, характера их распределения в матрице [3].

Поскольку полученные ранее сведения в этом вопросе разрознены, в настоящей работе поставлена задача сопоставить данные кинетического анализа реакции восстановления в порах ПМ и структурных исследований, чтобы выяснить, какие именно условия проведения процесса вызы-

вают то или иное изменение указанных структурных параметров композита. Знание таких закономерностей может послужить как выяснению взаимосвязи структурных характеристик композитов с его электрическими и магнитными свойствами, так и созданию материалов с прогнозируемым поведением в электрических, магнитных, механических и тепловых полях [4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для получения ПМ использовали промышленную пленку изотропного изотактического ПП толщиной 130 мкм, которую для модификации надмолекулярной структуры отжигали на воздухе в течение 3 ч при 140°C. Отожженную пленку растягивали в *n*-бутаноле до степени удлинения 200%. Пористая структура формируется в этом случае по механизму деградации крейзинга, причем полученная ПМ обладает объемной пористостью 45% и эффективным диаметром пор 6 нм [5]. Введение металла в ПМ осуществляли по методике [1]. Реакцию проводили при 3, 20 и 50°C.

Количественный состав композита характеризовали массовой концентрацией *m*(%) наполнителя в композите.

Структурные исследования полученных композитов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi-S520" с использованием методики хрупких сколов. По электронным микрофотографиям определяли размеры (толщину) слоя металла и диаметр поликристаллических частиц металла *d*. Кроме того, контролировали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-04-09830а) и Международной соросовской программы науки и образования.

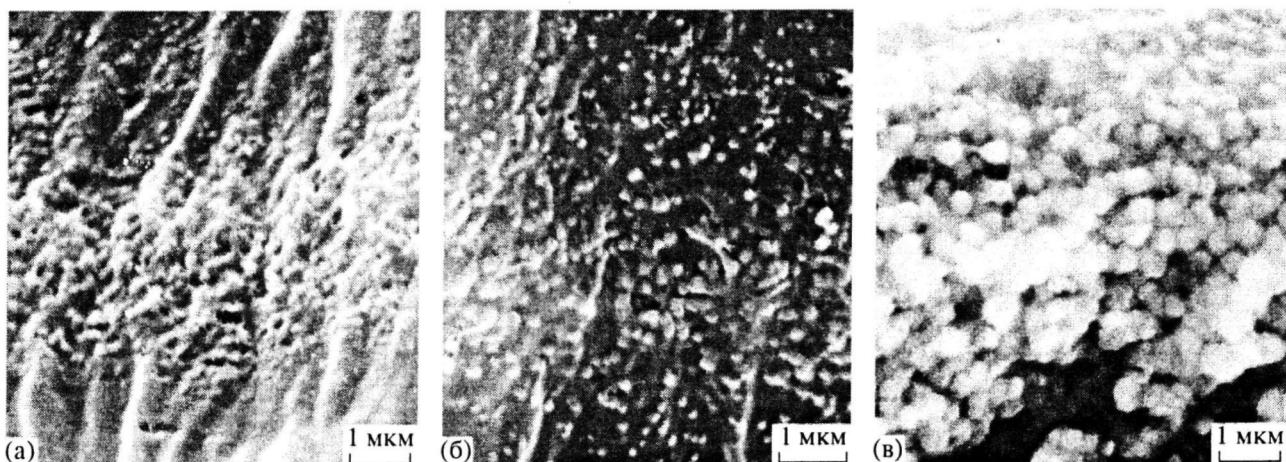


Рис. 1. Микрофотографии слоев металла в композитах с массовым содержанием никеля 8 (а), 18 (б) и 40% (в). Время проведения реакции 15 (а), 30 мин (б) и 1 ч (в).

распределение содержания металла, а также количество и диаметр его частиц вдоль поперечного сечения ПМ. Для этого выбранный участок микрофотографии разбивали на полосы фиксированных размеров, расположенные вплотную друг к другу вдоль поперечного сечения ПМ. Затем в каждом из прямоугольников подсчитывали количество видимых частиц металла n_i и определяли их средний диаметр d_i . Содержание металла в каждом слое характеризовали величиной $Q = \frac{1}{6} \rho d^3 n$. На основании полученных данных строили графики зависимостей $Q = f(l)$, $n = f(l)$ и $d = f(l)$, где l – ось, направленная вдоль поперечного сечения ПМ от границы, контактирующей с раствором соли металла, к границе, контактирующей с раствором восстановителя.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3. Средние размеры кристаллитов B рассчитывали по формуле $B = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, где k – приборная константа, λ – длина волны (\AA), β – полуширина пика на полувысоте (радианы), θ – угол отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие металлической фазы во времени было исследовано на примере композита, полученного при 20°C . На рис. 1 представлены микрофотографии слоев металла в композитах с $m = 8\%$ (время проведения реакции 15 мин), $m = 18\%$ (время проведения реакции 30 мин) и $m = 40\%$ (время проведения реакции 1 ч). На основе представленных микрофотографий построены графики зависимостей $Q = f(l)$, $n = f(l)$ и $d = f(l)$ (рис. 2). Графики зависимостей $Q = f(l)$, отражающие также и изменение скорости процесса вдоль поперечного сечения

ПМ, во всех случаях имеют вид колоколообразной кривой с несимметричными ветвями. Максимумы на графиках $D = f(l)$ совпадают по расположению с максимумами зависимостей $Q = f(l)$. Если рассматривать развитие металлического слоя во времени, то оказывается, что на начальных этапах реакции в определенном месте ПМ (место расположения слоя, как было показано в работе [1], определяется соотношением исходных концентраций реагентов) начинает формироваться слой металла толщиной ~ 5 нм, состоящий из довольно мелких частиц металла, диаметр которых не превышает 0.15 мкм.

В процессе реакции увеличение содержания металла в композите происходит в основном путем роста размеров частиц металла и лишь в небольшой степени вследствие увеличения их количества. В то же время зависимость $n = f(l)$ с увели-

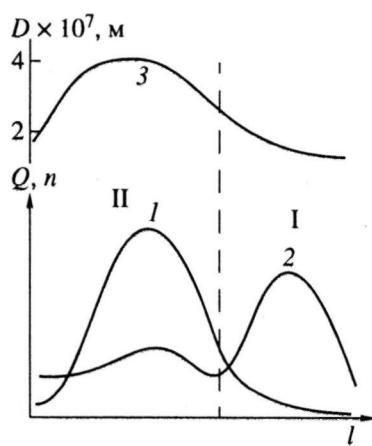


Рис. 2. Распределение содержания металла Q (1), количества n (2) и диаметра его частиц D (3) вдоль поперечного сечения полимерной матрицы.

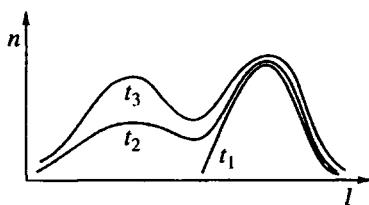


Рис. 3. Эволюция распределения количества частиц металла в полимерной матрице, $t_1 < t_2 < t_3$.

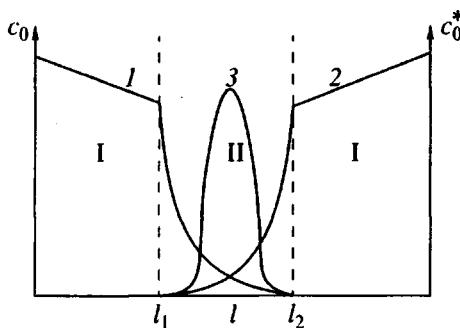


Рис. 4. Распределение концентраций реагентов (1, 2) и скорости реакции между ними (3) вдоль поперечного сечения полимерной матрицы. Пояснения в тексте.

Чиением времени реакции приобретает все более четко выраженный бимодальный характер: наряду с максимумом, сформировавшимся на начальных этапах реакции (область I), появляется максимум в области II, т.е. там, где реакция протекает наиболее интенсивно. Интересно, что наиболее интенсивный рост размеров частиц металла происходит не в той области, где первоначально сформировалось максимальное их количество, как этого следовало бы ожидать. Судя по всему, с течением времени происходит пространственное смещение области, в которой скорость процесса наиболее велика, что можно показать, проследив эволюцию распределения количества частиц металла в ПМ (рис. 3). Действительно, максимум в области I, сформировавшийся в начале реакции, в ходе ее не увеличивается. Рост количества частиц в дальнейшем наблюдается в области II.

Чтобы объяснить указанные особенности структуры композитов, обратимся к рассмотрению кинетики процесса восстановления ионов никеля в порах матрицы.

Очевидно, что процесс получения композита включает в себя по крайней мере две последовательные стадии: диффузию реагентов к фронту реакции и непосредственно химическую реакцию. Обычно для описания кинетики таких процессов сравнивают величины констант скорости диффузии $b = D/\delta$ (δ – длина диффузионного пути) и константу удельной скорости реакции k [6].

Скорость процесса в целом возрастает при увеличении скоростей как кинетической, так и диффузионной стадий. Однако, как будет показано ниже, важны не только абсолютные величины k и b , но и их соотношение.

Рассмотрим распределение концентраций реагентов вдоль поперечного сечения полимерной матрицы, т.е. вдоль оси l (рис. 4). В начальный момент времени концентрации реагентов в поверхности ПМ равны c_0 и c_0^* , а внутри пор – нулю. С течением времени фронт диффузии каждого из веществ продвигается от поверхности в глубь ПМ, и в определенный момент реагенты начинают смешиваться. Реакция между Ni^{2+} и NaBH_4 , как и любая реакция, протекающая с появлением твердой фазы, характеризуется индукционным периодом, в течение которого происходит образование и рост центров кристаллизации металла [7, 8]. Поэтому при встрече двух фронтов диффузии реакция не начинается мгновенно, а создается область определенных размеров, в которой концентрация обоих реагентов отлична от нуля. По истечении времени индукции скорость реакции резко возрастает. В этот момент образуется большое количество мелких частиц металла, которые пространственно расположены в области, где были смешаны оба вещества.

Таким образом, расположение первоначально образующегося слоя металлических частиц определяется местом встречи двух фронтов диффузии, а его размеры – временем индукции. Далее формирование металлической фазы протекает путем вторичного зародышобразования и главным образом роста как уже имеющихся, так и вновь образующихся кристаллитов металла. Поскольку образующийся никель катализирует реакцию, а с ростом металлических частиц увеличивается и площадь поверхности, на которой протекает реакция, скорость ее существенно возрастает. Так как скорость химической стадии теперь значительно превышает скорость диффузии, выполняется условие, когда к процессу применимо квазистационарное приближение [9]. Распределение концентрации реагентов вдоль оси l на этом этапе представлено на рис. 4 (линии 1 и 2). Диффузионная область обозначена цифрой I, реакционная – цифрой II. График функции $Q = f(l)$ в реакционной области схематически изображен кривой 3. На границах областей в точках l_1 и l_2 концентрация одного из реагирующих веществ падает до нуля. В области I применим первый закон Фика: $J = D \frac{dc}{dl} S$. В квазистационарном приближении распределение концентрации реагента в этой области описывается прямой, которая наклонена к оси l тем круче, чем выше значения D .

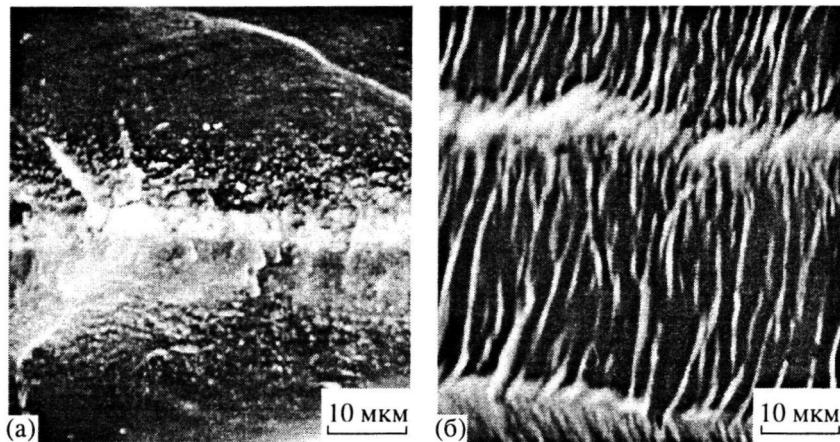


Рис. 5. Микрофотография слоев металла в композитах, полученных при 3 (а) и 50°C (б).

Для описания изменения концентраций реагирующих веществ в области II можно использовать

$$\text{уравнение диффузии со стоком } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - w(l),$$

аналитическое решение которого зависит от вида функции $w(l)$, описывающей изменение скорости химической стадии процесса. Поскольку $w(l)$ в каждой точке поперечного сечения ПМ зависит от концентрации обоих реагентов, проинтегрировать последнее выражение достаточно сложно. Однако именно шириной реакционной области определяются размеры растущего металлического слоя на данном этапе реакции, а ширина этой области зависит от того, насколько резко снижаются в ней значения функций $c = f(l)$ и $c^* = f(l)$. Кроме того, от поведения указанных функций зависит и вид кривой 3, которая характеризует распределение металла внутри слоя. Важно понять, как зависит поведение этих функций от таких параметров, как D , k , и каким образом следует изменять условия эксперимента с тем, чтобы контролировать структурные характеристики композита.

Как известно [10], в случае одномерной диффузии вещества вдоль модельной поры с площадью поперечного сечения S и одновременного протекания реакции с его участием, количество вещества, образованного в слое Δl за время Δt

$$\text{равно } Q = \left[\frac{\partial}{\partial l} \left(D \frac{\partial c}{\partial l} \right) - kf(c, c^*) \right] S \Delta l / \Delta t. \text{ Из послед-}$$

него выражения следует, что в реакционной области концентрация c снижается при продвижении от поверхности в глубь ПМ, причем тем более резко, чем выше k , и тем менее резко, чем выше D . Следовательно, ширина реакционной области уменьшается с понижением скорости диффузионного потока и увеличением скорости химической стадии. В предельном случае, когда $D \ll k$, скорость процесса в целом полностью лимитируется

скоростью диффузии и ширина реакционной области минимальна. Если же $D \gg k$, то скорость процесса определяется скоростью химической стадии, и реакционная область распространяется на все поперечное сечение ПМ. Действительно, можно представить, что при увеличении D происходит переход от режима идеального вытеснения к режиму идеального смешения: скорость диффузионного потока настолько велика, что уменьшение концентрации реагента в результате химической реакции существенно не влияет на скорость процесса в любой точке ПМ.

Правомерность приведенных выше рассуждений была проиллюстрирована на примере никельсодержащих композитов, полученных при различных температурах – 3, 20 и 50°C. Как скорость обеих стадий, так и скорость процесса в целом увеличиваются при повышении температуры. Поскольку константа скорости реакции возрастает с температурой значительно быстрее, чем коэффициенты диффузии реагентов, повышение температуры благоприятствует переходу процесса в диффузионную область. А это в свою очередь должно приводить к уменьшению размеров металлического слоя, формирующегося в период квазистационарного протекания процесса. Повышение температуры вызывает также изменение соотношения индукционный период–скорость диффузионного потока, что способствует уменьшению размеров реакционной области в “достационарный” период.

На рис. 1в и рис. 5 приведены микрофотографии композитов, полученных при различных температурах, с близкими значениями массовой концентрации металла. Видно, что с повышением температуры реакции толщина металлического слоя падает: при 3°C она составляет 20–25 мкм, при 20°C 10–12 мкм, а при 50°C только 5–7 мкм. Наиболее компактным вполне закономерно оказывается слой металла наименьших размеров,

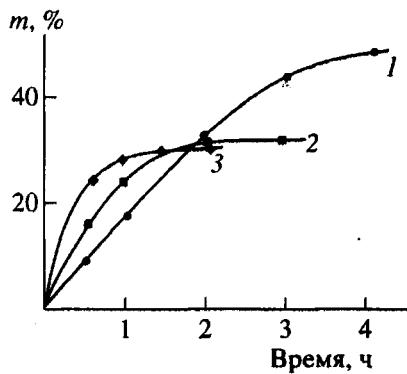


Рис. 6. Зависимости массовой концентрации металлического наполнителя от времени для температур 30°C (1), 20°C (2) и 50°C (3).

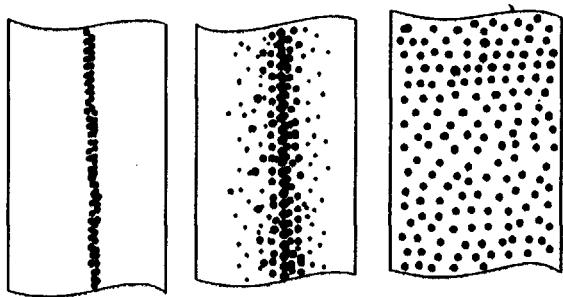


Рис. 7. Модельные схемы композитов, получение которых возможно в рамках данного метода. Точками обозначены зерна металлов.

сформировавшийся при 50°C. Зависимости массовой концентрации металлического наполнителя от времени имеют характерную особенность: в определенный момент времени наблюдается резкое замедление скорости процесса и вскоре достигается предельное значение m (рис. 6). Такое явление характерно для данного способа получения композитов и связывается с образованием плотного, практически непроницаемого для реагентов слоя металлических частиц [1].

Расчеты показывают, что содержание металла в таком слое составляет 70–75% от теоретически возможного (с учетом того, что форма частиц близка к сферической). Предельное значение состава композита определяется размерами сформированного в нем металлического слоя. Следовательно, эта величина может служить своеобразной характеристикой условий получения композита. Для композитов, полученных при 50°C, предельная концентрация металла составляет 36–38%, при 20°C – 40–45% и при 30°C – 70–80%. Поскольку толщина металлического слоя не претерпевает существенных изменений в ходе процесса, для получения желаемой компактности металлического слоя данных размеров достаточно остановить реакцию в соответствующий момент. Следует отме-

тить, что во многих случаях слой металла в ходе реакции компактируется не по всей толщине, а лишь в пределах определенной области (рис. 5а), что приводит к занижению предельного значения m .

Итак, любое изменение условий реакции, вызывающее изменение соотношения скоростей диффузионного потока и собственно химической стадии, должно отразиться на характеристиках формирующегося металлического слоя. Скорость диффузионного потока можно регулировать, варьируя в первую очередь параметры полимерной матрицы: объемную пористость, размер пор, толщину. Кроме того, скорость диффузионного потока зависит от вязкости среды, размера диффундирующей частицы, температуры. Скорость химической стадии изменяется при варьировании температуры, а также концентрации реагентов, которую можно регулировать, например, связывая ионы Ni^{2+} в комплекс. Композит с требуемыми параметрами металлического слоя можно получить, подбирая соответствующее соотношение перечисленных условий проведения реакций. Естественно следует учитывать и тот факт, что образование металлического слоя в композите является как бы наложением результата двух стадий процесса – “достационарной” и квазидостационарной. Пространственно области протекания этих стадий не всегда совпадают, особенно если процесс происходит быстро. Такое несовпадение может привести к образованию как бы двух отдельных слоев металла или “размытости” слоя. Для получения композитов с минимальными размерами металлического слоя важно выбрать такие условия, при которых обе стадии процесса будут протекать в одной пространственной области. На основании сопоставления теоретического анализа кинетики процесса восстановления ионов металла в пористой матрице и экспериментальных структурных данных можно представить несколько модельных схем композитов, получение которых возможно в рамках данного метода (рис. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 123.
- 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.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Reneker D.H., Mattice W.L., Qwirk R.P., Kim S.J. // Smart Materials and Structures. 1992. V. 1. № 1. P. 84.
- Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.
- Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.

7. Мальцева Н.Н., Хайн В.С. Борогидрид натрия. М.: Химия, 1985.
8. Маллин Дж. Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.
10. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Гостехиздат, 1953.

The Formation of Highly Disperse Nickel Particles in Porous Polymer Matrices

S. V. Stakhanova, N. I. Nikonorova, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119890 Russia*

Abstract—A kinetic analysis of the reduction of metal salts by sodium borohydride in the bulk of porous polymer matrices was carried out. Parameters of the as-formed metal layer were shown to be controlled by interplay between the rate of the diffusion flux of reagents into the polymer matrix and the rate of the reduction reaction. The validity of the conclusions is demonstrated for the nickel-containing composites based on a porous polypropylene matrix, which were prepared at different temperatures. The model schemes of composites that can be obtained using this method are presented.