

УДК 541.64:546.74

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИКЕЛЯ<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 17.12.96 г.

Принята в печать 04.03.97 г.

Выявлены кинетические и структурные особенности реакции восстановления соединений металлов в пористых полипропиленовых матрицах, полученных по механизму как классического, так и делокализованного крейзинга. Установлено, что процесс формирования металлической фазы в матрице протекает иначе, чем в свободном объеме: в зависимости от типа пористой матрицы скорость восстановления отличаются в 3 раза. Морфологические особенности исходной матрицы наиболее наглядно наблюдаются при заполнении пор металлическим наполнителем, причем возможна реализация слоевой структуры наполнителя (в случае использования матрицы, сформированной по делокализованному крейзингу) и в виде отдельных чередующихся участков, состоящих из металлических частиц и недеформированного материала. Для каждого типа матрицы скорость рассматриваемого процесса определяется изменениями объемной пористости матрицы.

Процесс деформирования стеклообразных и кристаллических полимеров, сформованных в виде пленок или волокон, в ААС протекает по механизму крейзинга [1–3]. В результате крейзинга полимер диспергируется на агрегаты коллоидных размеров из ориентированных макромолекул, разделенных в пространстве микропустотами сопоставимых размеров. Данный процесс приводит к возникновению в полимере пористой структуры, которая обуславливает целый ряд необычных физико-химических и других свойств полимерного материала. Очень важным является то обстоятельство, что при этом полимерная пленка или волокно сохраняют свою целостность и непрерывность несмотря на высокий уровень дисперсности. Было обнаружено, что в зависимости от природы ААС и морфологии исходного полимера можно реализовать два вида крейзинга – классический и делокализованный [1, 2]. Переход от одного вида крейзинга к другому можно осуществить изменения природу активной среды (от адсорбционно-активной до пластифицирующей) либо надмолекулярную организацию исходного полимера.

Помимо прямых методов изучения пористой структуры полимеров представляется заманчивым использование косвенных методов, позволяющих получить информацию о пористой структуре полимера. К такому подходу можно отнести

проведение какой-либо реакции (например, реакции восстановления ионов металла до металла) в порах полимерной матрицы. Естественно предположить, что структурные параметры матрицы (размер и число пор) должны существенно влиять на кинетику восстановления и морфологию кристаллического металла. Кристаллизация низкомолекулярных веществ в объеме мелких пор, характерных для структуры крейзов, имеет целый ряд особенностей, отличающих этот вид кристаллизации от кристаллизации того же вещества в свободном состоянии [4–6]. Так, могут наблюдаться корреляция между размерами пор матрицы и кристаллитов низкомолекулярного вещества, преимущественная ориентация кристаллитов в направлении предварительной вытяжки полимера [5].

Цель настоящей работы – изучение влияния структуры пористой матрицы, сформированной по различным механизмам крейзинга (классического и делокализованного) на примере ПП на процесс восстановления никеля из его соединений и изучение структуры образующегося металлического слоя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на полимерных матрицах (ПМ), пористая структура которых была сформирована по механизмам классического крейзинга (ПМ-1) и делокализованного крейзинга (ПМ-2). Для этого использовали соответственно образцы неотожженного ПП и отожженного при 140°C ПП, деформированные в *n*-бутаноле до необходимых

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32254).

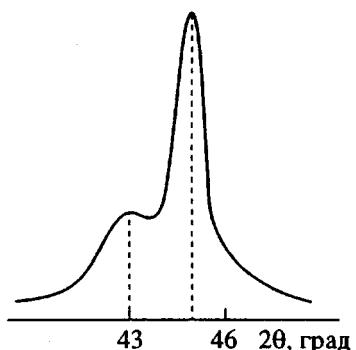


Рис. 1. Характерный вид рентгенодифрактограммы никельсодержащих композитов на основе ПП-матриц.

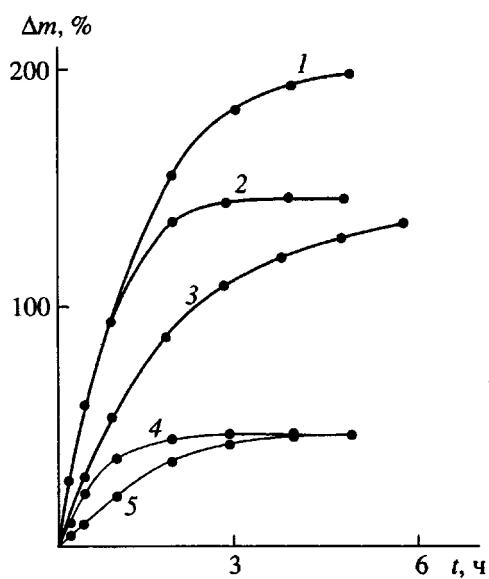


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления никеля в ПМ-1 (1–3) и ПМ-2 (4, 5). Концентрация растворов исходных реагентов соли 0.25 (1, 2, 4) и 0.125 моль/л (3, 5). Кривая 1 соответствует условиям эксперимента, когда восстановитель заменяли через 1 ч.

степеней удлинения (от 100 до 400%). Толщина ПМ в обоих случаях составляла 70–80 мкм. Параметры пористой структуры ПМ характеризовали методом проницаемости ранее в работе [7]. Объемная пористость  $W$  и средний эффективный диаметр пор  $d$  составляют 55 об. % и 10 нм для ПМ-1 и 45 об. % и 5 нм для ПМ-2.

Эксперименты проводили при комнатной температуре. В работах [8–10] была показана принципиальная возможность использования метода противоточной диффузии для создания композитов на основе пористых полимерных матриц. Проведение экспериментов и структурный анализ подробно описаны ранее в работе [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что взаимодействие при комнатной температуре растворимых в воде солей никеля с водными растворами борогидрида натрия приводит в большинстве случаев к образованию черного осадка, который, по-видимому, представляет собой высокодисперсный металлический никель с размерами частиц 1–2 нм, содержащий 7–8% бора. Порошок, полученный при слиянии 0.25 М водно-спиртовых растворов борогидрида натрия и сульфата никеля, при исследовании дал рентгеноаморфную картину. Аналогичные результаты описаны и в работе [11].

Для оценки влияния структуры пористой матрицы на процесс восстановления металла реакцию проводили в сопоставимых условиях в объеме ПМ-1 и ПМ-2 методом противоточной диффузии.

Преимущество метода состоит в том, что этим способом возможно заполнение низкомолекулярным компонентом практически всего объема крейзов. Однако вопрос о влиянии структуры пористой матрицы на кинетику протекающих в ее объеме реакций, состав продуктов реакций, особенности кристаллизации наполнителя изучен не был.

Реакция восстановления металла в объеме ПМ протекала с меньшей скоростью, чем в растворе, о чем можно было визуально судить по менее интенсивному выделению водорода, и не заканчивалась даже в течение нескольких часов. В результате реакции пленки приобретали черную окраску, иногда с металлическим блеском, масса их увеличивалась, что однозначно указывало на осаждение наполнителя внутри матрицы.

Для выяснения состава осадка, образовавшегося в полимерной матрице, проводили рентгенофазовый анализ композитов. На дифрактограммах хорошо регистрируются пики, соответствующие металлическому никелю при  $\theta = 22.3^\circ$  и ПП при  $\theta = 21.5^\circ$  (рис. 1). Побочные продукты реакции (бор, борид, оксид и гидроксид никеля), образования которых можно было бы ожидать в ходе реакции, рентгенофазически не обнаруживаются. Размер кристаллитов никеля, вычисленный на основании данных рентгенофазического анализа, составляет 10–13 нм независимо от типа ПМ. (Время реакции – 3 ч.)

На фоторентгенограммах рефлекс в больших углах, соответствующий металлическому никелю, проявляется в виде кольца равной интенсивности, что свидетельствует об отсутствии предпочтительного направления предварительной ориентации кристаллитов никеля в обеих матрицах.

Таким образом, реакция восстановления солей никеля в объеме ПМ протекает существенно иначе, чем при проведении реакции в свободном состоянии. Образование кристаллической фазы металла указывает на более низкую скорость

процесса восстановления металла внутри ПМ. Размер кристаллитов никеля одинаков для обоих типов ПМ. Полимерная матрица не оказывает ориентирующего влияния при кристаллизации никеля.

Кинетические кривые, соответствующие восстановлению никеля из его соли непосредственно в объеме пористых матриц, представлены на рис. 2. По оси ординат на графике отложены значения привеса композита  $\Delta m$ , рассчитанного по формуле  $\Delta m = (m_k - m_0)/m_k \times 100\%$ , где  $m_0$  – масса ненаполненной ПМ,  $m_k$  – масса композита той же площади. Эта величина пропорциональна массе восстановленного металла, приходящейся на единицу площади поверхности композита, и ее изменение во времени характеризует скорость восстановления металла в ПМ. Объем диализной ячейки подобран таким образом, что изменение количества компонентов за счет протекания реакции не превышало 1%, и концентрацию реагентов в ходе процесса можно считать постоянной. Значение  $\Delta m$  увеличивается пропорционально времени реакции в течение 1–3 ч в зависимости от типа ПМ.

Из рис. 2 видно, что начальные участки зависимости  $\Delta m$  от времени  $t$  являются прямыми, однако спустя некоторое время после начала реакции (обычно около 1 ч) появляются отклонения рассматриваемых зависимостей от прямых (рис. 2, кривые 2, 4). Одной из причин отклонения является уменьшение концентрации восстановителя из-за его гидролиза [11]. Для исключения этого фактора на кинетику процесса провели эксперимент, при котором раствор восстановителя в диализной ячейке меняли каждый час, т.е. поддерживали концентрацию восстановителя практически постоянной. В данном случае прямолинейный участок зависимости оказывается более протяженным, и начало отклонения от прямой наблюдается не ранее, чем через 2 ч после начала реакции (рис. 2, кривая 1). Уменьшение скорости реакции, по-видимому, связано с изменением свободного объема пор ПМ, происходящим за счет их заполнения частицами металла. Таким образом, влияние пористой матрицы на ход процесса проявляется прежде всего в значительном уменьшении его скорости.

Процесс восстановления никеля в объеме ПМ можно представить в виде нескольких последовательных стадий (схема 1) из работы [10].

- Проникновение ионов  $Ni^{2+}$  и  $BH_4^-$  в полимерную матрицу. Соотношения  $[BH_4^-]/[BH_4^-]_0$ ,  $[Ni^{2+}]/[Ni^{2+}]_0$  описываются константами распределения  $K_b$  и  $K_m$  соответственно, где  $[Ni^{2+}]_0$  и  $[BH_4^-]_0$  – концентрации растворов реагентов на внутренней границе ПМ, а  $[Ni^{2+}]$  и  $[BH_4^-]$  – концентрации исходных растворов.

- Диффузия реагентов вглубь полимерной матрицы.  $[Ni^{2+}]_l$  и  $[BH_4^-]_l$  – концентрации реагентов

у фронта реакции. Толщина  $\delta$  ПМ в обоих случаях составляла 70–80 мкм.

3. Химическая реакция между сульфатом никеля и борогидридом натрия характеризующаяся константой скорости реакции  $k$ .

Скорость процесса в целом лимитируется самой медленной стадией, каковой является, по-видимому, скорость диффузии реагентов вглубь ПМ, поскольку наблюдаемые скорости протекания реакции в ней оказываются существенно ниже соответствующих скоростей при протекании реакции в свободном объеме. Исходя из этого предположения, рассмотрим, каким кинетическим закономерностям должен подчиняться процесс.

Итак, в определенный момент времени скорость процесса восстановления никеля в ПМ уменьшается и достигается предельное значение  $\Delta m$ . Интересно, что хотя при различных концентрациях исходных растворов выход кривой на плато и происходит в разное время, само значение предельного привеса для данного типа матрицы остается одним и тем же (рис. 2, кривые 2 и 3). Это позволяет говорить об образовании композитов определенной структуры и состава, которые характерны для данного типа матрицы. Обращает на себя внимание тот факт, что скорости рассматриваемого процесса в ПМ-1 и ПМ-2 существенно различаются. Хорошо видно, что при одинаковой концентрации исходных реагентов скорость реакции в ПМ-1 практически в 3 раза превышает скорость реакции в ПМ-2. Соответствующим образом различаются и предельные значения  $\Delta m$  композитов на основе ПМ разных типов. Такие особенности могут быть обусловлены как различной морфологией ПМ-1 и ПМ-2, так и разницей в значениях объемной пористости и диаметра пор.

Как показано в работе [12], объемная пористость и размер пор определенным образом изменяются в зависимости от степени вытяжки полимера в жидкой среде. Чтобы выяснить, как изменяются характеристики металлического слоя при варировании объемной пористости и диаметра пор ПМ, получали композиты на основе ПМ обоих типов, деформированных в *n*-бутаноле до различных степеней удлинения. Зависимости привесов композитов, достигнутых за время реакции 1 ч (эта величина характеризует и скорость процесса восстановления металла в ПМ), от степени предварительной вытяжки ПМ в жидкой среде представлены на рис. 3. Концентрация растворов реагентов равна 0.125 моль/л. Видно, что величины объемной пористости ПМ и привеса композита изменяются симбатно в обеих матрицах. Не исключено, что свой вклад вносит и изменение размера пор, особенно в случае ПМ-2, когда значение диаметра пор возрастает во всем интервале степеней вытяжки. Однако в случае ПМ-1 очевидно, что возрастание привеса никеля в композите в области степеней вытяжки 100–250% обуславливается исключительно увеличением объемной

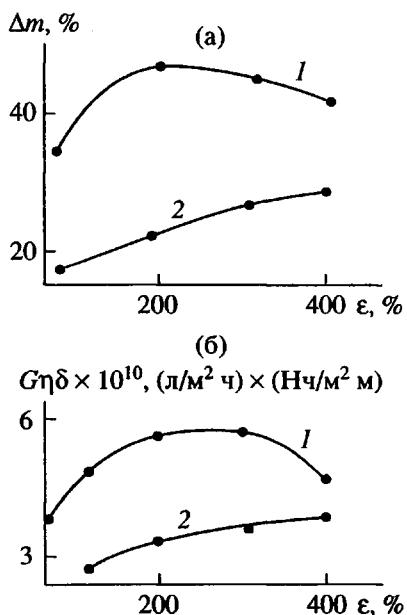


Рис. 3. Зависимость количества восстановленного никеля  $\Delta m$  (а) и проницаемости  $n$ -бутанола  $G\eta\delta$ , приведенной на вязкость жидкости  $\eta$  и толщину пленки  $\delta$  (б) от степени предварительной вытяжки ПП  $\epsilon$  в  $n$ -бутаноле: 1 – ПМ-1, 2 – ПМ-2. Концентрация растворов исходных реагентов 0.125 моль/л, время реакции 1 ч.

пористости ПМ, так как значение диаметра пор в этом интервале остается постоянным, а увеличение пористости обеспечивается ростом числа пор. Значения  $\Delta m$  композитов на данном участке увеличиваются пропорционально возрастанию значений  $W$  пористой матрицы. Обращает на себя внимание тот факт, что во всем рассматриваемом интервале степеней вытяжки скорость реакции восстановления металла в ПМ-1 существенно выше, чем в ПМ-2.

Причину значительной разницы в скорости реакции восстановления на основе ПМ разных типов, очевидно, следует искать в тех особенностях пористой структуры матриц, которые могли бы обусловить различные скорости диффузионных потоков реагентов. Прежде всего диффузионный поток вглубь пористой матрицы зависит от значения объемной пористости последней. Действительно, количество металла  $q$ , введенного в композит в пересчете на единицу площади поверхности ПМ за время  $t$ , должно быть пропорционально доле площади полимера  $S_n$ , занятой порами. Величина  $S_n$  численно равна пористости полимерной матрицы

$$S_n = \pi r_n^2 n_n = W$$

$$q = \frac{D_m [\text{Ni}^{2+}]}{l} W t \quad (1)$$

Здесь  $D_m$  – коэффициент диффузии иона металла,  $l$  – расстояние от поверхности пленки до фронта реакции (мкм),  $l \leq \delta$ , где  $\delta$  – толщина пленки,  $r_n$  – радиус пор,  $n_n$  – число пор на единицу площади полимерной матрицы.

Итак, экспериментально наблюдаемое увеличение скорости процесса с повышением объемной пористости ПМ определенного типа легко объяснить возрастанием диффузионного потока реагентов к фронту реакции за счет увеличения площади поверхности, через которую протекает диффузия. Однако, как следует из уравнения (1), только увеличение объемной пористости матрицы при переходе от ПМ-2 ( $W = 45$  об. %) к ПМ-1 ( $W = 55$  об. %) не может вызвать повышения скорости реакции восстановления металла в объеме пор в 3 раза.

Другими факторами, влияющими на скорость диффузионного потока реагентов вглубь ПМ, является размер и структура пор. Известно, что значение  $D$  в случае диффузии в пористых телах всегда меньше соответствующей величины в сплошной среде и зависит от структуры твердого пористого тела (величины и конфигурации пор, распределения пор по размерам, характера их соединения между собой и т.д.) [13]. Таким образом, даже в случае пористых структур, характеризующихся одинаковым значением объемной пористости и размера пор, но различной их морфологией, можно ожидать разной скорости диффузионных потоков реагентов в порах.

Кроме того, как показано в работе [2], при переходе от классического крейзинга к делокализованному изменяется механизм транспорта жидкой среды в объем полимера. Если в случае классического крейзинга это вязкое течение жидкости, то в случае делокализованного крейзинга – диффузионный поток отдельных молекул в порах полимера. В таком случае коэффициент диффузии  $D_1$  молекул или ионов реагентов внутри ПМ-1 должен быть близок к соответствующей величине в водном растворе. В случае же ПМ-2 коэффициент  $D_2$  должен оказаться более чувствительным к параметрам пористой структуры ПМ. Если учесть, что реакция между борогидридом натрия и солью никеля протекает в середине полимерной матрицы и  $l_1 = 1/2\delta = 40$  мкм, то, определив из графика тангенс угла наклона рассматриваемой прямой, можно вычислить значение коэффициента диффузии иона  $\text{Ni}^{2+}$   $D_m$ . В случае ПМ-1 значение  $D_m = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , что по порядку величины соответствует значениям коэффициентов диффузии в водной среде неорганических солей при 25°C.

Итак, наблюдаемые различия скоростей реакций в ПМ-1 и ПМ-2 могут быть объяснены не только разницей в пористости ПМ разных типов, но и различными значениями коэффициента диффузии соли никеля в этих матрицах. Увеличение

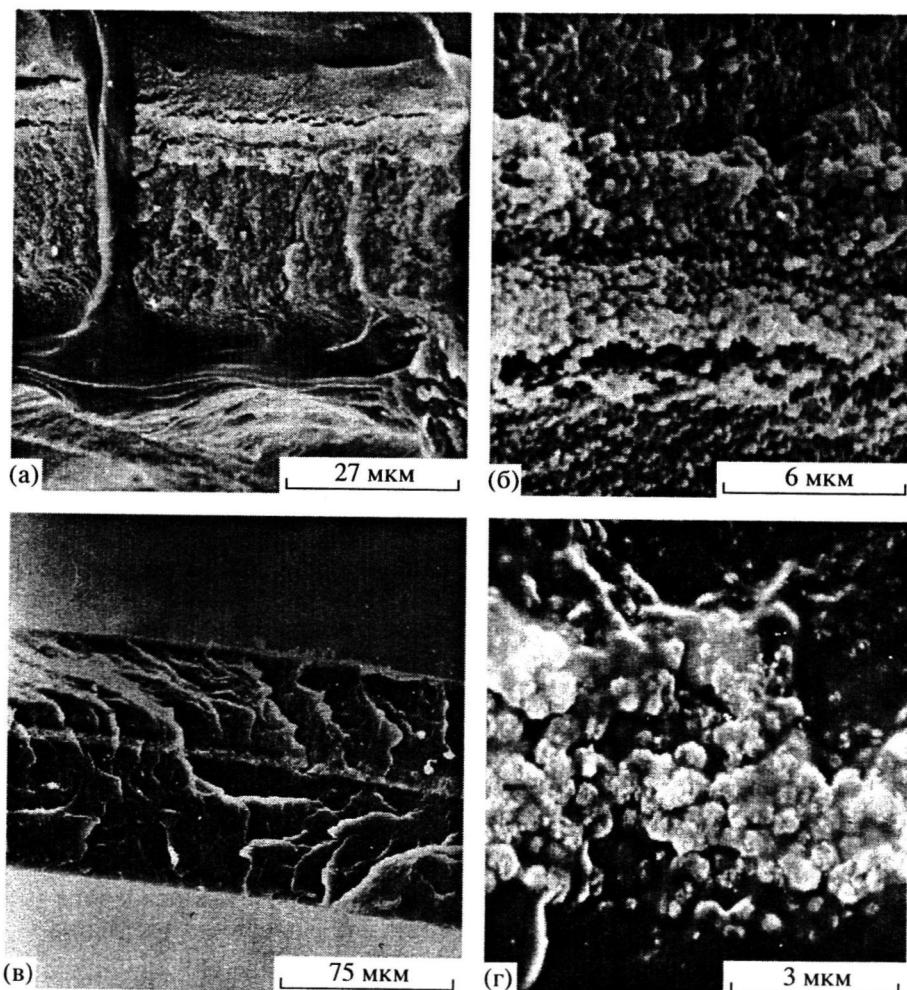


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии хрупких сколов образцов ПМ-1-Ni (а, б) и ПМ-2-Ni (в, г).  $\times 850$  (а),  $4000$  (б),  $300$  (в) и  $8000$  (г).

$D_m$  при переходе от ПМ-2 к ПМ-1 может быть связано с возрастанием диаметра пор, а также с возможными различиями в их внутренней структуре.

Сопоставление кинетических данных и результатов электронно-микроскопических исследований дает возможность объяснить выявленные особенности кинетики восстановления никеля в объеме ПМ. На рис. 4 представлены микрофотографии композитов, полученных на основе различных типов ПМ при исходных концентрациях реагентов 0.25 моль/л. Видно, что характер распределения металлического наполнителя в ПМ-1 и ПМ-2 существенно отличается. Структура композитов на основе ПМ-1 представляет собой чередование крейзов, поры которых заполнены металлом, и участков блочного недеформированного ПП. Размер слоя наполнителя в ПМ-1 составляет около 1/2 от толщины полимерной матрицы. В ПМ-2 металлическая фаза формируется в виде непрерывного слоя, расположенного примерно в середине матрицы параллельно поверх-

ности. Толщина такого слоя составляет 7–9 мкм, т.е. примерно 1/10 часть толщины полимерной матрицы.

При больших увеличениях видно, что в обоих случаях металлический наполнитель диспергирован на отдельные зерна, форма которых близка к сферической. Обращает на себя внимание неравномерное распределение металлического наполнителя вдоль поперечного сечения ПМ. Как правило в середине металлического слоя формируются наиболее крупные зерна диаметром около 0.4 мкм, при продвижении к границам ПМ размер и количество зерен металла постепенно уменьшается.

Сопоставим данные кинетических и электронно-микроскопических исследований. Параметры металлических слоев, сформировавшихся в ПМ-1 и ПМ-2 при достижении максимального привеса ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), приведены в таблице.

Очевидно, что толщина слоя и значение предельного привеса композитов взаимосвязаны.

Параметры металлических слоев, сформировавшихся в ПМ-1 и ПМ-2 в условиях достижения предельного состава композитов

Матрица	Толщина $h$ , мкм	Привес $\Delta m$ , %	Объемная доля $V_f$ , %	Компактность $A$ , %
ПМ-1	40–50	200	20	50–55
ПМ-2	7–9	45	5	70–75

Действительно, увеличение привесов металла прекращается при образовании в ПМ слоя металла определенной компактности. Было обнаружено, что для композитов с одинаковой долей металла толщина металлического слоя может сильно отличаться. Поэтому помимо прочих характеристик металлического слоя, ввели такое понятие как компактность, которую несложно посчитать с учетом того, что форма частиц близка к сферической (таблица). Для композитов на основе ПМ-2 при достижении максимального привеса компактность металлического слоя составляет около 75% от теоретически возможного. Для ПМ-1 компактность металлического слоя несколько ниже (50–55%), что обусловлено выраженной неравномерностью распределения зерен металла внутри его. В обоих типах композитов объем, занимаемый наполнителем, существенно меньше общего объема пор в ПМ. Геометрические размеры ПМ в результате реакции практически не меняются, что свидетельствует о сохранении ими высокой пористости.

Итак, в результате рассматриваемой реакции образуются полимерные материалы, содержащие до 20 об. % металлического никеля с размерами кристаллитов около 10 нм и сохраняющие высокую пористость. Характер распределения металла внутри матриц, размеры и компактность металлического слоя для ПМ-1 и ПМ-2 существенно различаются. Указанные различия не могут быть объяснены только разными значениями объемной пористости исходных ПМ-1 и ПМ-2. В то же время размеры кристаллитов никеля и их агрегатов постоянны и не зависят от типа ПМ.

На основании приведенных в работе [14] подходов о роли процессов диффузии и кинетики зародышеобразования новой фазы можно корректно объяснить различия в характере распределения частиц металла в композитах на основе ПМ-1 и ПМ-2. Действительно, как было установлено, значения коэффициентов диффузии  $D_1$  в ПМ-1 и  $D_2$  в ПМ-2 различаются:  $D_1 > D_2$  за счет разницы в размере и конфигурации пор, соотношение  $D/k$  больше для ПМ-1 и размеры реакционной области (а значит, и толщина металлического слоя) в этом случае выше. В ПМ-2 процесс приближается к диффузионно-контролируемому.

Микроскопические исследования показали, что независимо от степени вытяжки ПМ композиты на основе ПМ-2 характеризуются слоевым распределением металла (рис. 4). Для композитов на основе ПМ-1 в интервале степеней вытяжки 100–300% характерно чередование участков неориентированного полимера и крейзов, заполненных зернами металла, а при степени вытяжки 400%, когда весь полимер переходит в высокодисперсное состояние, металл располагается в виде непрерывного слоя, толщина которого около 40–50 мкм. Несмотря на то, что уменьшение пористости и размера пор при повышении степени вытяжки ПМ-1 приводит к некоторому сближению морфологии композитов на основе ПМ разных типов, различия в характере распределения металла в ПМ-1 и ПМ-2 остаются значительными.

Важно было выяснить, на каком этапе процесса восстановления закладываются эти особенности. Количественный анализ электронно-микроскопических данных позволил установить, что на начальном этапе реакции внутри ПМ начинает формироваться слой металла определенных размеров, состоящий из отдельных зерен, диаметр которых не превышает 0.10–0.15 мкм. При увеличении продолжительности реакции размеры слоя существенно не увеличиваются, но происходит рост зерен металла и компактизация металлического слоя. Следовательно, морфологические различия композитов на основе разных типов матриц закладываются уже на начальных этапах реакции.

Таким образом, показано, что процесс восстановления соединений металлов до металлов в полимерных пористых матрицах одной химической природы отражает те структурные и морфологические различия, которые заложены в матрицах, полученных по двум видам крейзинга (классического и делокализованного).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crasing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. Ярышева Л.М., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
3. Kambour R.P. // Makromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
4. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
5. Вольинский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1456.
6. Москвина М.А., Волков А.В., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2369.
7. Стаканова С.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.

8. Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 418.
9. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 711.
10. Стаканова 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. 175.
11. Мальцева Н.Н., Хайн В.С. Борогидрид натрия: Свойства и применение. М.: Наука, 1985.
12. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
13. Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 577.
14. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.

## The Effect of the Polymer Matrix on the Reduction Reaction and Characteristics of the Metallic Phase of Nickel

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

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

Kinetic and structural specific features of the reduction of the metal compounds in porous polypropylene matrices prepared by the mechanisms of classical and delocalized solvent crazing were revealed. The development of the metallic phase in the polymer matrix was shown to proceed in a different fashion than that in the bulk. Depending on the type of porous matrix, the rates of reduction differ by a factor of 3. The morphological features of the initial matrix are well observed when the pores are filled with a metallic filler, and the development of a layered structure of the filler (when a porous matrix is prepared by delocalized crazing) and of separate alternating regions composed of metallic particles and undeformed polymer is possible. For each type of matrix, the rate of this process is determined by the changes in volume porosity of the matrix.