

УДК 546.711+538.214

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

*Губин С. П., Кособудский И. Д.*

Рассмотрены методы синтеза, свойства и строение новых композиционных материалов на основе полимеров и кластеров переходных металлов. Показано, что свойства металлополимерных систем такого типа существенно отличаются от свойств обычных металлополимеров, где частицы металла имеют размеры более 100 мкм. Обсуждено влияние металлических кластеров на структуру полимеров, приведены зависимости электрофизических и магнитных свойств металлополимеров от концентрации металлических кластеров.

Библиография — 62 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1350
II. Методы получения металлополимеров . . . . .	1351
III. Структура и физико-химические свойства . . . . .	1355
IV. Возможные области применения материалов «класпол». . . . .	1362

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы у нас в стране и за рубежом интенсивно развиваются поисковые исследования по созданию новых типов материалов для электронной техники на полимерной основе. Обычно такие исследования проводят с полисопряженными полимерами, такими как полиацетил, полифенилен, полидиацетилен, полипиррол и др. [1—3]. Будучи диэлектриками с большой величиной запрещенной зоны в энергетическом спектре носителей заряда, эти материалы при допировании их веществами — акцепторами электронов (типа галогенов или пентафторидов мышьяка или сурьмы) позволяют получить органические полупроводники и органические металлы с широко варьируемыми электрофизическими параметрами.

Однако такие полимерные материалы пока труднодоступны по ряду причин, одна из которых состоит в том, что не разработаны методы получения в больших количествах исходных полисопряженных полимеров. Поэтому мы обратились к хорошо известным и получаемым в больших количествах полимерам — полиэтилену и тефлону. Необходимо было разработать методы целенаправленного допирования таких материалов допантами разнообразной химической природы — как донорами, так и акцепторами электронов. На первом этапе в качестве допантов были выбраны кластеры переходных металлов, поскольку введение металлических частиц различных размеров в такие полимерные матрицы было известно ранее.

Предположение о том, что при такой модификации полиэтилена и тефлона могут быть получены материалы с интересными электрофизическими свойствами, было подкреплено серией статей Ениколопяна с сотр. [4, 5]. Авторы этих работ показали, что благоприятные условия для осуществления обнаруженного ими ранее при высоких давлениях инжекционного механизма электропроводности можно реализовать при обычных давлениях, если совмещение металла и полимера вести на «молекулярном» уровне.

В настоящей работе дан обзор методов получения однофазных металлополимерных композиций инертных полимерных матриц тефлона и полиэтилена, не содержащих кратных связей и допированных частицами металла, размер которых сравним с толщиной отдельной полимерной

цепи. С помощью этой методики был создан новый тип материалов (которым было присвоено название «класпол»), содержащих металлические кластеры в естественных пустотах полимерной матрицы [6].

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время в промышленности для получения металлополимерных композиций обычно используют металлические порошки с довольно крупными частицами, которые вводят в расплав полимера при перемешивании. Однако при таком способе не удается получить равномерного распределения частиц по объему полимера и, как правило, ухудшаются прочностные характеристики композиции.

В литературе имеются сведения о ряде способов получения металлополимеров; некоторые из этих методов синтеза мы рассмотрим более подробно.

1) Электрохимическое восстановление металлов из растворов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7—11]. Часто в качестве ПАВ могут выступать полимеры, содержащие функциональные группы. В работе [12] показано, что даже в случае очень малых добавок активного наполнителя его частицы являются центрами образования сплошной пространственной сетки, возникающей при адсорбции и ориентации молекул полимера под влиянием силового поля частиц наполнителя. В ряде работ [13—15] детально исследовано влияние различных факторов на выход по току и дисперсность металлического наполнителя. Разновидностями электрохимического метода синтеза металлополимеров являются электрофлотационный [16] и электрозвуковой методы [17].

2) Механохимический метод синтеза металлополимеров [18, 19]. Сущность метода состоит в том, что образовавшаяся в процессе диспергирования металла поверхность обладает высокой активностью, способностью к адсорбции и хемосорбции. Авторы указанных работ исследовали процессы полимеризации при вибропомоле солей, металлов, окислов в среде винильных мономеров. Показано, что при вибропомоле железа, никеля, титана, хрома образуются химически привитые к поверхности металлических частиц полимеры.

Интересный факт отмечают авторы работы [20]. Оказалось, что отсутствие в полимере реакционноспособных функциональных групп вызывает изменение физико-химических свойств полимера: например, истирание дисперсного железа с полиэтиленом, даже при большом избытке последнего, не приводит к образованию металлополимера. Кроме того, основные свойства полученной композиции сильно зависят от условий диспергирования, формы частиц металла; большое значение имеет выбор оптимального времени диспергирования, так как при длительном механическом воздействии на полимерную систему происходит ее механодеструкция [21]. Таким образом, механический метод синтеза металлополимеров пригоден в основном для полимеров, содержащих функциональные группы или кратные связи, которые могут обеспечить хемосорбционное взаимодействие молекул полимеров с поверхностью частиц металлов [22, 23].

3) Метод вытеснения. Метод основан на том, что при взаимодействии растворов солей металлов в присутствии полимеров можно создать условия для химического вытеснения металлов (за счет более высокой электроотрицательности) и образования металлополимеров. Этот метод не получил, как нам известно, широкого распространения, и имеется очень ограниченное число работ, обзор которых дан в [24].

4) Термический метод синтеза металлополимеров. Наиболее развитым к настоящему времени методом синтеза металлополимеров можно считать термический метод синтеза [25—28]. Метод основан на том, что соли органических кислот (формиаты, оксалаты и др.), а также многие металлоганические соединения (МОС) при нагревании легко разлагаются до металлов (иногда до окислов металлов) и летучих веществ. Термопластичные полимеры успешно используются в качестве органиче-

ской среды при разложении МОС для получения металлонаполненных композитов.

В отличие от обычных механических смесей полимеров с металлами, полученные по термическому методу металлополимеры характеризуются относительно высокой дисперсностью, равномерностью распределения частиц по объему полимера, значительной необратимой сорбцией макромолекул на поверхности металлических частиц [29—36].

5) Плазмохимический метод. В работе [37] металлосодержащие композиционные материалы получали с помощью высокочастотной плазменной техники, причем процесс полимеризации происходил в самом плазменном реакторе. Предложены два метода получения металла в газовой фазе с последующим включением его в растущий полимер: испарение самого металла (олова) в инертной газовой среде и распад в плазме летучих соединений металлов, например  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Анализ продуктов проводился с помощью ЭСХА-методики; было показано, что подобная техника позволяет получать высокодисперсные металлические частицы в полимере, причем в широкой области составов металл — полимер. Кроме того, оказалось, что размер частиц металла зависит от свойств самого полимера; например, в  $\text{C}_2\text{H}_4$  размер частиц  $\text{Sn}$  равен 150 Å, в  $\text{C}_8\text{H}_4$  размер частиц  $\text{Cr}$  равен 500—700 Å, в  $\text{C}_2\text{F}_4$  размер частиц  $\text{Cr}$  равен 3000 Å.

Несмотря на перспективность подобной методики получения металлосодержащих полимеров, нам неизвестны еще какие-либо работы в данном направлении.

6) Криохимические методы. Весьма перспективными являются криохимические методы синтеза металлосодержащих полимеров, разработанные авторами работы [38]. Суть метода заключается в том, что пары металла диффундируют с высокой скоростью на охлаждаемую поверхность, покрытую тонким слоем полимера, либо реакцию проводят в ротационном реакторе, тогда получают металлополимерную композицию в колбе ротационного аппарата. В работах [39, 40] были получены и исследованы с помощью УФ-спектроскопии металлосодержащие полимеры типа полиметилфенилсилооксана (ДС-510). В качестве наполнителей использовали такие металлы как титан, хром, молибден, ванадий, вольфрам. Показано, что при низких концентрациях металла в полимере происходит координирование металлических кластеров на фенильные группы полимера и образование соединений бис-аренового типа. Авторы [40] получили в матрице полиметилфенилсилооксана моно-, би-, триатомные кластеры металлов как монометаллические, так и биметаллические, например,  $\text{Cr}_x \text{Ti}_y$  и др. Однако оказалось, что полученные металлосодержащие полимерные композиции неустойчивы при повышении температуры до 25°С и росте концентрации металла.

Таким образом, несмотря на значительное количество известных методов синтеза металлополимеров, для создания материалов, устойчивых при обычных условиях и содержащих частицы металла размерами 15÷50 Å (с узким распределением по размерам) требуется разработка новых методов синтеза металлополимеров.

## 1. Влияние дисперсных наполнителей на свойства и строение полимеров

Рассмотрим подробнее структуру полимерных молекул и попытаемся оценить влияние, которое оказывает введение относительно грубодисперсных металлических наполнителей на некоторые свойства полимеров.

Для полимеров характерна структура в виде кристаллических участков (блоков или пачек), хаотически расположенных внутри аморфной части; вытягивание и прокатка полимерного образца может привести к ориентационной упорядоченности кристаллических фрагментов [41].

Внедрение даже такой относительно небольшой частицы металла (~250 Å) должно вызвать существенные нарушения в структуре поли-

мера; обычно же размеры частиц металла в металлополимерах на несколько порядков больше, что, безусловно, сильно искажает структуру полимера.

Введение металлических дисперсных наполнителей обычных размеров ( $1\text{--}5$  мкм) может придавать полимерным материалам такие специфические свойства, как повышенная тепло- и электропроводность, повышенная магнитная восприимчивость, повышенная теплопроводность и экранирующая способность против действия радиационных излучений. Однако практически значимого изменения свойств удается достичь в этих случаях только при высоких концентрациях металлического наполнителя [42]. Например, в случае композиций никель — полиэтилен достаточно высокая электропроводность  $5,8 \cdot 10^3$  Ом $^{-1}\cdot$ м $^{-1}$  может быть получена лишь при содержании металлических частиц более 50 об.% (90 масс.-%). Согласно существующим представлениям, наибольшая проводимость наблюдается в тех случаях, когда значительный объем образца пронизывают взаимосвязанные цепочки соприкасающихся между собой токопроводящих частиц с сечением, равным площади соприкосновения частиц. Подобные материалы могут найти лишь ограниченное применение в современной технике, поскольку их свойства не являются оптимальными.

Известно, что на шкале проводимости материалов крайние положения занимают, с одной стороны, такие типичные изоляторы как тефлон и полиэтилен, с другой стороны, такие типичные металлы как медь и серебро. Допирение некоторых материалов может увеличить их проводимость на 5—14 порядков [1]. Подобное допирение (как частный случай легирования) обычно проводят так, что частицы допиравшего вещества в кристаллической решетке основного материала занимают вакансии и, как правило, сравнимы с ними по размерам. Исходя из формальной аналогии, можно ожидать, что подобное допирение полиэтилена или тефлона металлами изменит их проводимость таким образом, что они займут место на шкале проводимости в той области, где находятся типичные полупроводники.

Итак, проблема изменения электрофизических свойств тефлона или полиэтилена сводится к задаче введения в эти полимерные матрицы донаторов с размерами, сравнимыми с размерами вакансий (или пустот) в исходном полимере.

Рассмотрим еще раз более подробно структуру полимерных матриц. Полиэтилен и тефлон — типичные полукристаллические полимеры. Степень кристалличности составляет 60—85% для полиэтилена и 75—80% для тефлона. Молекулы в цепи полимера образуют плоскую зигзагообразную цепочку с углом между звеньями  $112^\circ$ . В случае полиэтилена повторяющееся звено состоит из двух CH<sub>2</sub>-групп. Молекула политетрафторэтилена из-за довольно большого размера атомов фтора имеет сложную зигзагообразную структуру [43].

Кристаллическая часть структуры полимера обычно состоит из пластин размеров 10—20 мкм и толщиной  $\sim 100$  Å. Исследования показали, что главные оси цепей лежат перпендикулярно плоскости пластины; толщина пластины существенно меньше длины цепей. Следовательно, одна молекула полиэтилена, имеющая, например, молекулярную массу 50 000 и длину 4500 Å, много раз проходит через кристаллическую и некристаллическую области. Даже в кристаллической части полимера имеется значительное число пустот (дефектов): области поворотов пачек, нерегулярности в укладке лент, пластин и т. п., в связи с чем микрокристаллиты полимеров обычно рассматривают как весьма дефектные образования [44].

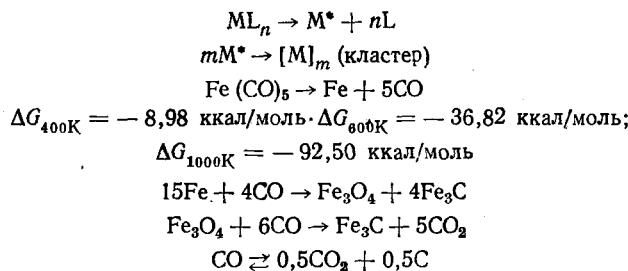
Аморфные области структуры полимеров, еще более «рыхлые», содержат значительное число естественных «пустот», связь между цепями слабее, чем в кристаллических блоках, что проявляется в большей подвижности аморфных частей молекул.

## 2. Методика синтеза композиционных материалов типа «класпол»

Ниже рассмотрены пути формирования металлических кластеров в естественных пустотах полимерных матриц за счет высокоскоростного мономолекулярного термораспада растворов соединений металлов в расплаве полимера.

По современным представлениям, расплавы полимеров состоят из отдельных сферолитов, внутри которых сохраняются в несколько искаженном виде пластинки или ламели как неизмененные участки структуры исходного полимера. Иными словами, в расплаве сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера, но имеющиеся в полимере пустоты становятся доступными для введения металлических частиц [45].

Термораспад соединений металлов исследовался неоднократно в различных условиях. Показано, что термораспад некоторых соединений может быть хорошим способом получения высокодисперсных чистых металлов [46]. Ниже приведена общая схема термораспада с образованием летучих лигандов и «горячего» атома металла  $M^*$ . В расплаве полимера начинает расти кластер из атомов металла  $M_n$ , стабилизирующийся в полимерной матрице. Приведен также конкретный пример термораспада  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .



Найдено, что с увеличением температуры эксперимента соответственно увеличивается и степень разложения карбонила по основной реакции и резко снижается выход побочных продуктов [47].

В последние годы появились работы, авторы которых использовали термораспад карбонилов металлов как источник получения чистых металлов — наполнителей полимеров. Так, в работах [27, 48] исследован процесс получения нульвалентного железа при термораспаде  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в растворе «функциональных» полимеров. Показано, что полимеры, содержащие функциональные группы, являются катализаторами термораспада  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  до железа (0) через интермедиат типа бутадиенил —  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , а в полимерах, не содержащих функциональных групп, термораспад происходит через диспропорционирование  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Средний размер частиц железа в композициях составил ~70—80 Å.

Ультрадисперсные частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получены в работах [49—51] при термораспаде  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в условиях окисления в полимерах, не содержащих функциональных групп: полиэтилен, политетрафторэтилен, полипропилен. Метод получения заключается в адсорбции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на поверхности и в объеме полимеров и последующем термоокислении при 105°C на воздухе. Авторы убедительно показали, что при таком методе удается получить устойчивые композиции окисла железа(III) с полимерами. Средний размер частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составил 30—80 Å.

В связи с изложенным выше процесс формирования металлических кластеров в расплаве полимера проводили таким образом, чтобы обеспечить как можно более высокую температуру расплава, существенно повышающую температуру начала термораспада данного соединения. Необходимо было иметь как можно более разбавленный раствор металлоносодержащего соединения в момент термораспада и как можно более быстрое и полное удаление лигандов из реакционной смеси. Методика получения апробирована на нескольких видах полимеров с использованием различных соединений металлов (карбонилов железа, кобальта, молибдена, хрома,  $\pi$ -аллильных соединений платиновых металлов, аце-

татов, формиатов и других соединений металлов) [6]. Полученные металлополимерные материалы легко подвергаются переработке прессованием. Были получены: пленки полиэтилена высокого давления ПЭВД+М (где М=Fe, Cr, Ni, Cu) при 125°С и 150 атм; таблетки и стержни политетрафторэтилена ПТФЭ-40+Fe при ~280°С и 150 атм.

Многочисленные эксперименты показали, что разработанный метод применим для широкого круга полимерных матриц и для различных соединений любых металлов, а также металлических смесей, сплавов, окислов, сульфидов и т. п. Получающиеся порошки могут быть обычными методами переработаны в изделия любой формы. Таким образом, разработан метод получения нового типа материалов, которым присвоено техническое название «класпол».

Остановимся более подробно на особенностях структуры полученных материалов. Для изучения строения полученных материалов, характера распределения частиц металла, его окисленного состояния, взаимодействия с полимерной матрицей и т. д. был проведен комплекс физико-химических исследований и анализов.

Использовались следующие методы исследования: ДТА, рентгеновский фазовый анализ, малоугловое рентгеновское рассеяние, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, спектроскопия ядерного ү-резонанса.

Как правило, наиболее подробно исследовались образцы полиэтилена высокого давления и фторопласта-40, содержащие кластеры железа. Образцы с другими металлами и другими матрицами исследовались эпизодически.

### III. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### 1. Рентгеновские и мессбауэровские исследования металлических кластеров в полимерных матрицах

Рентгенофазовый анализ материалов «класпол» не обнаруживает линий металла вплоть до концентраций металлов выше 10%. Исследование образцов с концентрацией металла менее 10% проводилось методом рентгеновского малоуглового рассеяния [6]. Типичная картина приведена на рис. 1. Для хрома во фторопласте-40 наблюдается кривая распределения частиц по размерам с единственным узким максимумом при  $d \sim 12,1$  Å. Более сложная картина наблюдается в случае кластеров железа в матрице полиэтилена; при малых концентрациях также наблюдается узкая кривая распределения с максимумом при 14,8 Å. С увеличением концентрации железа на кривой появляется второй пологий максимум при  $d \sim 70$  Å (рис. 2). Дальнейшее увеличение содержания металла в материале приводит к сдвигу максимума в сторону больших размеров кластеров; однако и при этом более 80% кластеров имеют размеры, не превышающие 40 Å [6].

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет определить порядок периодичности расположения кластеров в матрице; соответствующие данные для кластеров железа в полиэтилене приведены в табл. 1 [6]. Видно, что при больших концентрациях средние расстояния между кластерами не превышают двух-трех диаметров кластеров. Размеры кластеров железа были определены методом статической магнитной восприимчивости. На рис. 3, б приведены зависимости удельной намагниченности от температуры при разной концентрации железа. Видно, что падение намагниченности с увеличением температуры происходит более быстро, чем следовало ожидать для компактного железа, имеющего температуру Кюри ~1000 K. Не исключено, что в случае очень малых частиц размерный эффект влияет на температуру Кюри.

Из измерений намагниченности в малых полях были определены размеры кластеров железа в полимерной матрице, исходя из предположения о супермагнетизме отдельных кластеров [52]. Известно, что по наклону экспериментальной кривой на начальном участке можно определить число атомов железа ( $n$ ), входящих в суперпарамагнитную частицу, ее объем ( $V$ ) и размер ( $r$ ):

$$n = \mu / 2,2 \mu_B; V = n M_B(Fe) / N_A \rho$$

где  $\mu$  — магнитный момент суперпарамагнитных частиц,  $2,2\mu_B$  — магнитный момент атома Fe,  $\rho$  — плотность. Из рис. За видно, что наиболее отчетливо линейный участок наблюдается для образца с концентрацией железа, равной 3 масс.%. Для этого состава получены следующие результаты:  $n=286$ ;  $V=3401 \text{ \AA}^3$ ;  $r=15,1 \text{ \AA}$ . Отклонения от линейности связаны с тем, что наряду с основной массой супермагнитных частиц с размерами  $\sim 15 \text{ \AA}$  имеются частицы большего размера, вносящие равный  $\sim 5\%$  вклад в общую намагниченность. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом малоуглового рассеяния для тех же образцов.

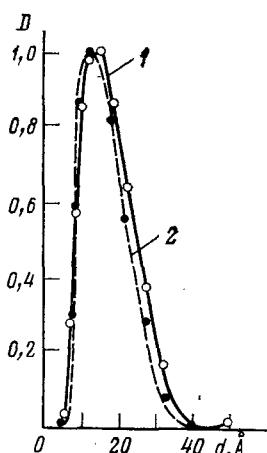


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма распределения кластеров хрома по размерам в матрице фторопласта-40; содержание Cr в матрице: 1 — 1,0; 2 — 5,0 масс. %

Рис. 2. Диаграмма распределения по размерам кластеров железа в матрице полиэтилена высокого давления (*a*) и фторопласта (*b*); содержание Fe в матрице ПЭВД: 1 — 0,7; 2 — 1,0; 3 — 5,0; 4 — 7,0 масс.%; содержание Fe в фторопласте: 1 — 1,0; 2 — 5,0; 3 — 25,6; 4 — 10,0 масс.%

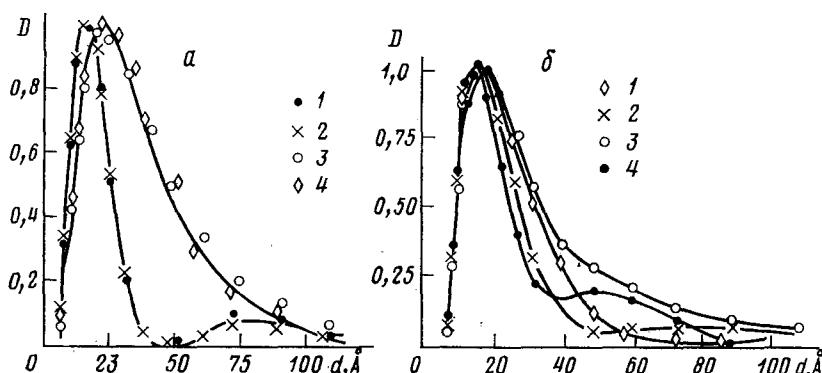


Рис. 2

О наличии в исследуемых материалах кластеров железа также свидетельствуют результаты изучения мессбауэровских спектров материалов «Класпол». Типичные спектры приведены на рис. 4. Основным компонентом спектров при 300 К является дублет с квадрупольным расщеплением величиной 0,6—0,9 мм/с и изомерным сдвигом 0,6—0,7 мм/с. Параметры спектра отличаются от соответствующих значений как для  $\alpha$ -,

#### ТАБЛИЦА 1

Период ( $t$ ) расположения кластеров железа в полиэтилене высокого давления [6]

$[\text{Fe}]$ , масс.%	$t$ , $\text{\AA}$	$[\text{Fe}]$ , масс.%	$t$ , $\text{\AA}$
1,10	$315 \pm 30$	8,08	$110 \pm 5$
2,64	$220 \pm 12$	29,6	$90 \pm 5$

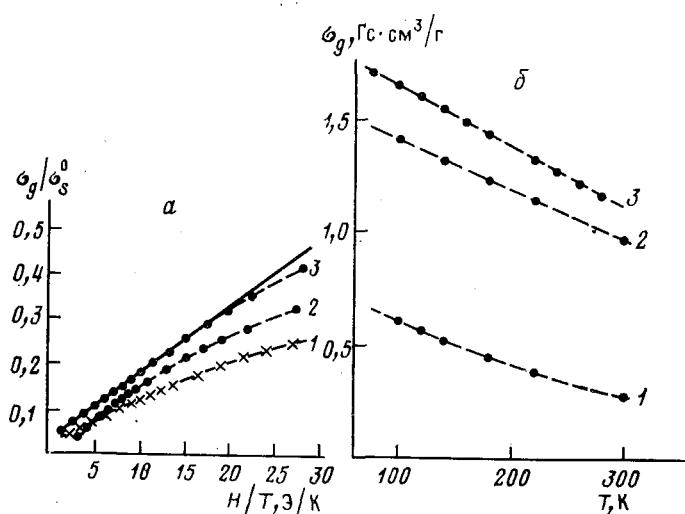


Рис. 3. Зависимость отношения  $\sigma_g/\sigma_s^0$  (где  $\sigma_s^0$  — намагниченность насыщения при 0 К) от  $H/T$  (а) и зависимость удельной намагниченности  $\sigma_g$  от температуры (б) для образцов полиэтилена с различным содержанием железа: 1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 3,0 масс.-%

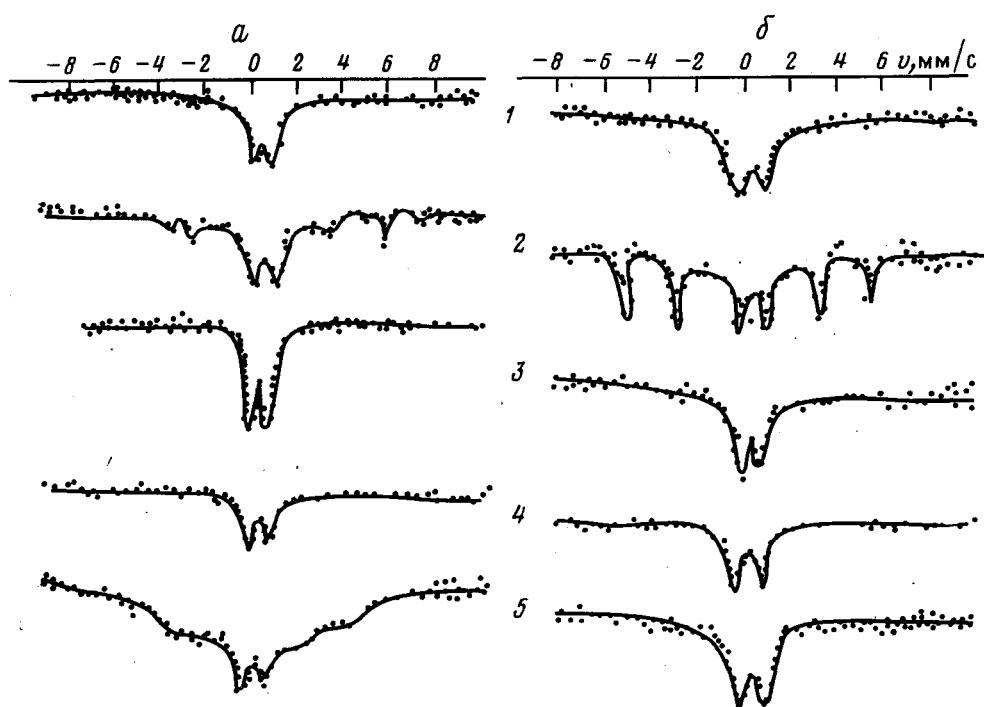


Рис. 4. Мессбауэровские спектры материалов «класпол»: а — на основе ПЭ+Fe, б — на основе ПГФЭ+Fe; концентрация металла: 1 — 3,0; 2 — 5,0; 3 — 7,0; 4 — 10,0; 5 — 30,0 масс.-%

так и для  $\gamma$ -железа (как в компактном металле, так и в тонких пленках) [53, 54], и соответствуют параметрам спектров ЯГР кластеров железа в аргоновой матрице [55].

Таким образом, имеющиеся данные убедительно показывают, что разработанный метод позволяет получить металлические кластеры с узким распределением по размерам, стабилизированные в полимерной матрице.

## 2. Влияние металлических кластеров на структуру полимеров; ЯМР-исследования

Информация о характере взаимодействия металлических кластеров с полимерной матрицей и об изменениях в матрице была получена методом ЯМР. Спектры ЯМР исходных образцов полиэтилена симметричны, состоят из широкой и узкой компонент (рис. 5). Узкая компонента спектра относится к аморфной части полимера, широкая — к кристаллической. При увеличении концентрации металлических кластеров спектры ЯМР претерпевали значительные изменения. Вначале изменялась интенсивность и ширина узкой компоненты спектра, затем резко уширялась широкая компонента и при определенных больших концентрациях металла спектр ЯМР записать становилось невозможным [56].

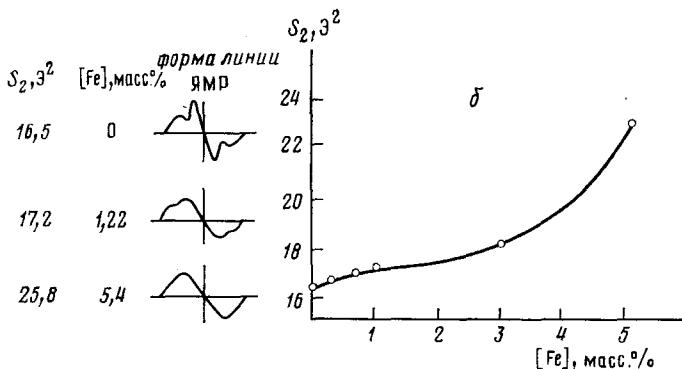


Рис. 5. Изменение формы линии ЯМР (а) и величины второго момента  $S_{2,3}^2$  (б) для полимерных композиций на основе полиэтилена по мере увеличения содержания в них железа

Местами локализации кластеров могут быть как кристаллические, так и аморфные области полимеров. Анализ спектров ЯМР позволяет проследить за процессом внедрения частиц металла в полимер. Действительно, как уже указывалось выше, в спектре ПЭ первоначально претерпевает изменение узкая компонента. Поскольку данные ЯМР-спектра несут информацию о подвижности молекулярных цепей, то уменьшение интенсивности и увеличение ширины этой компоненты свидетельствуют об изменениях в сегментальных движениях молекулярных цепей аморфной фазы и о различного типа вращательных и диффузионных движениях групп  $\text{CH}_2$  вокруг фиксированных осей [57]. Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что внедрение частиц металлов начинается с аморфных, более «рыхлых» по сравнению с кристаллическими, областей.

В результате введения металлических кластеров материал становится более монолитным, «псевдокристаллическим», увеличивается его термостойкость.

На рис. 6 приведены результаты прямых экспериментальных определений термостойкости полимеров. Видно, что введение небольших количеств металла повышает  $T_{\text{разв.}}$  на 50—80°. Наиболее интересные результаты получены на примере атактического полипропилена (ПП). Последний представляет собой воскоподобную массу с температурой размягчения ~90°C. Введение в него даже небольших количеств железа позволяет резко повысить температуру плавления и приблизить ее к температуре плавления изотактического полипропилена (табл. 2).

Поскольку термостойкость во многих случаях удается связать с величиной молекулярной подвижности, представляет принципиальный интерес исследование динамики полимерных цепей. Изучена температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) протонов в образцах ПЭНД (полиэтилена низкого давления) с концентрацией железа ~30 масс.% (размер частиц ~20 Å). На рис. 7 представлены темпера-

ТАБЛИЦА 2

## Влияние внедрения кластеров железа на температуру плавления композиций

Образец	[Fe], масс. %	T. пл., °C	Образец	[Fe], масс. %	T. пл., °C
ПП (атакт.) *	0	89,0	ПП (атакт.)	30	155,0
ПП (атакт.)	3	123,0	ПП * (изотакт.)	0	158,0
ПП (атакт.)	5	145,0	ПП (изотакт.)	5	166,0

\* Образец был прогрет с соблюдением всех необходимых операций по приготовлению «Класпол», кроме добавления МОС.

турные зависимости времен спин-решеточной релаксации в исходном ПЭ и в ПЭНД + 30% Fe. Наблюданная температурная зависимость  $T_1$  отражает усредненную характеристику молекулярной подвижности обеих фаз — кристаллической и аморфной. Наблюдаемые минимумы в области 260 и 280 K для исходного ПЭ и для ПЭ + 30% Fe соответственно, очевидно, можно связать с сегментальным движением полимерных цепей, термодинамические характеристики которого в целом отражают термостойкость ПЭ. В температурной области, в которой наблюдается минимум  $T_1$ , совпадают корреляционная частота ( $v_c$ ) молекулярного движения и частота спиновой прецессии  $v_0$  (~40 МГц). Глубина релаксационного минимума в рассматриваемом случае может отражать как величину

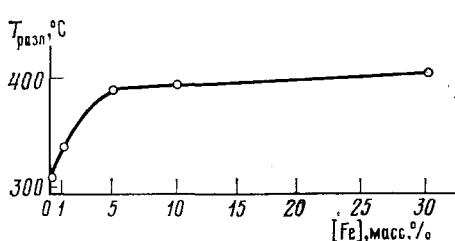


Рис. 6

Рис. 6. Изменение термостойкости ( $T_{разл}$ ) полиэтилена при введении кластеров железа

Рис. 7. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации в исходном полиэтилене и полиэтилене, содержащем 30 масс. % железа: 1 — исходный ПЭНД; 2 — ПЭНД + 30% Fe

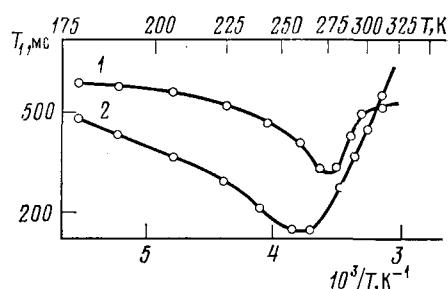


Рис. 7

смещений элементов полимерной цепи при сегментальном движении, так и изменение соотношения фаз с различной молекулярной подвижностью.

В данном случае смещение положения релаксационного минимума в области высоких температур в ПЭ + 30% Fe и одновременное увеличение значения  $T_1$  отражают один и тот же факт, что в данном образце сегментальное движение сильно затруднено по сравнению с исходным ПЭ и соответствующая амплитуда смещений уменьшается. Поскольку аморфная фаза характеризуется большей молекулярной подвижностью, то именно в ней в первую очередь происходит торможение движения полимерных цепей, а ее термодинамические характеристики приближаются к характеристикам кристаллической фазы. При этом мало вероятно, что введение дисперсного железа перевело аморфную фазу в кристаллическую. По всей видимости, частицы железа вследствие их малого размера в первую очередь размещаются в аморфизованных, более рыхлых участках образца ПЭ, тем самым затрудняя соответствующее молекулярное движение как за счет уменьшения свободного объема, так и за счет возможного образования химических связей матрицы. Этот процесс, наряду с повышением термоустойчивости, должен сопровождаться изменением всех спектральных характеристик, включая время спин-решеточной ре-

лаксации, теплоемкость и механические свойства при обычных температурах.

Наиболее убедительные данные получены при сравнении индекса расплава полиэтилена и полиэтилена с 20% железа: средняя масса вытекающего образца уменьшается с 6,12 до 0,049 г, т. е. более чем в 100 раз.

### 3. Некоторые физико-химические свойства материалов типа «класпол»

Полимерные матрицы — полиэтилен и тефлон известны как материалы, достаточно устойчивые в агрессивных средах. Проведено изучение взаимодействия порошкообразных материалов «класпол» с соляной и фтористоводородной кислотами (разбавленными водой в отношении 1 : 1) и с бромом при нагревании до 50°C в течение 5 ч [6]. При этом не наблюдали существенного разрушения материала; цвет порошка изменялся от черного до темно-серого. В результате такой обработки некоторая часть металла извлекалась в раствор. Так, при концентрации железа 7,39 масс.% в раствор извлекалось 14% исходного количества железа.

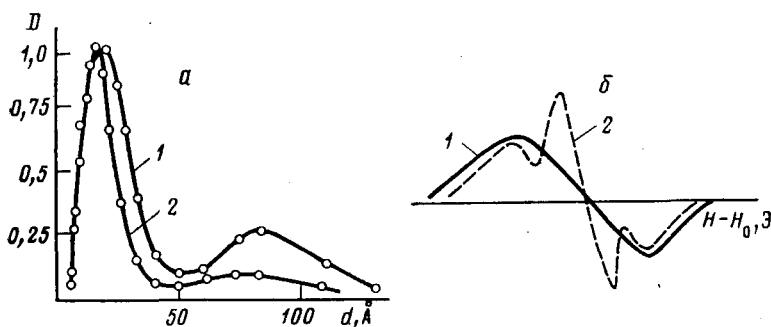


Рис. 8. Изменения в распределении частиц по размерам по данным рентгеновского малоуглового рассеяния (а) и по виду спектров ЯМР (б) для образцов из материалов «класпол» после их обработки кислотой:  
1 — исходный образец, 2 — образец после обработки HCl

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния показывает (рис. 8), что после воздействия кислот на образец ПЭВД + Fe вымываются кластеры с  $d > 60 \text{ \AA}$ . В спектрах ЯМР обработанных образцов наряду с широкой компонентой наблюдали узкую, хотя ранее было установлено, что при концентрациях железа в полиэтилене более 3 масс.% в спектрах ЯМР этой компоненты не наблюдается. Полученные результаты показывают, что местами локализации крупных ( $d > 60 \text{ \AA}$ ) кластеров являются внешние, преимущественно аморфные, области частиц полимера. Оставшиеся кластеры размером 15—20  $\text{\AA}$  проникают в пустоты и закрепляются там достаточноочно прочно. В полиэтилене местами размещения кластеров размером 15—20  $\text{\AA}$  могут быть различные дефекты кристаллических областей и пустоты в аморфной фазе.

Таким образом, разработан метод получения материалов «класпол», содержащих металлические кластеры с узким распределением по размерам, в полимерных матрицах типа полиэтилен и тефлон. Показано, что метод применим для широкого круга металлов и различных матриц. Комплекс физико-химических и структурных исследований позволяет считать, что металлические кластеры располагаются в естественных пустотах полимерной матрицы и сильно взаимодействуют с матрицей. Свойства материала и его физико-химические характеристики (магнитные, электрические и т. п.) не позволяют обнаружить в нем характерных свойств фазы металла. Сильное взаимодействие кластеры — полимер приводят к тому, что и полимерная матрица становится псевдокристаллической. Таким образом, в определенном интервале концентраций металла материалы типа «класпол» являются однофазными металлополимерами.

ТАБЛИЦА 3  
Электросопротивление образцов композиций типа «класпол»

№ п/п	Образец	[Fe], масс. %	R, Ом·м
1	ФТ-40	20	$10^{13}-10^{14}$
2	ФТ-40	30	14
3	ПЭВД	20	$2,4 \cdot 10^2$

Исследование свойств полученных материалов еще только начинается; изучены два типа характеристик — электрофизические и магнитные свойства.

#### 4. Электрофизические свойства материалов «класпол»

Полимерные матрицы, использованные для получения материалов типа «класпол», принадлежат к типичным диэлектрикам. Введение металлических частиц в диэлектрики с целью получения электропроводящих полимерных композиций широко используется в промышленности, в частности, в электронной и радиопромышленности, для создания токопроводящих паст, клеев и т. п. [58, 59]. Как правило, содержание металла в таких композициях составляет несколько десятков массовых процентов, а степень дисперсности частиц металла меняется от долей микрона до десятков микрон.

Рис. 9. Зависимость сопротивления образцов материалов «класпол» от обратной температуры: 1 — ПТФЭ+30% Fe; 2 — ПЭВД+20% Fe

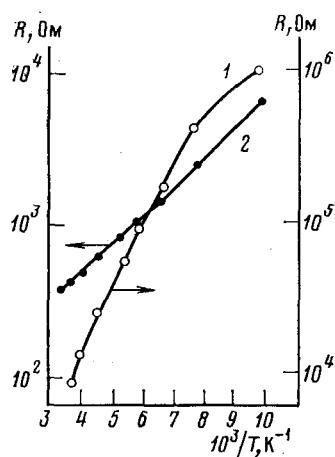


Рис. 9

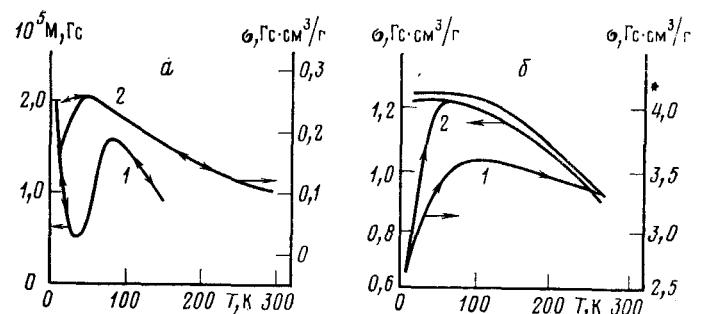


Рис. 10

В материалах «класпол» металлические кластеры расположены в естественных пустотах полимерной матрицы на средних расстояниях друг от друга, изменяющихся от 90 до 220 Å (в зависимости от концентрации металла). Такое расположение кластеров исключает возможность прямого контакта между частицами металла и образования токо-

проводящих каналов. Были проведены некоторые электрофизические измерения для образцов из материалов «класпол». Результаты этих измерений представлены в табл. 3. Видно, что внедрение в матрицу полимера кластеров железа влияет на величину электросопротивления. Сопротивление уменьшается от величины  $10^{15}$ — $10^{16}$  Ом·м, характерной для таких полимеров, как ПЭВД и ПТФЭ, до 14 Ом·м. Такие значения проводимости, как известно, характерны для полупроводниковых материалов.

Эти данные также указывают на то, что сопротивление в очень большой степени зависит от условий приготовления образца. Например, образец № 2 получен прессованием порошка при давлении 120 атм и температуре 280°С в виде цилиндра. На этом образце были проведены исследования зависимости сопротивления от обратной температуры. На рис. 9 приведены результаты измерений. Видно, что с ростом температуры растет электропроводность образцов в том интервале температур, где проводились измерения. Эта зависимость напоминает соответствующие закономерности для типичных полупроводниковых материалов.

Таким образом, введение металлических кластеров в естественные пустоты полимеров может изменять их электрофизические свойства в довольно широких пределах; необходимы дальнейшие более широкие исследования в этом направлении.

## 5. Магнитные свойства материалов «класпол»

Статические магнитные свойства измерены для концентраций 0,1—30 масс.% железа в диапазоне температур от 1,6 до 300 К в полях до 10 кЭ (рис. 10). Характерной особенностью всех образцов является наличие температуры максимума ( $T_m$ ) на кривой зависимости намагниченности от температуры в том случае, если образец был охлажден от 300 К до 4,2 К в отсутствие магнитного поля. Охлаждение в поле приводит к исчезновению максимума [60, 61].

Магнитные свойства определяются ансамблем суперпарамагнитных частиц соответствующих металлов. Кристаллическая структура этих частиц отличается от структуры массивного металла. На примере образца ПЭ+Fe показано [56], что изменение структуры вызвано влиянием макромолекул полимера; аналогичное изменение наблюдали авторы работы [62]. Изменение кристаллической структуры частиц приводит к резкому изменению их магнитных свойств. В случае железа и кобальта увеличивается эффективная константа анизотропии кристаллического поля [61]. Ниже температуры  $T_m$ , определяемой температурой блокировки  $T_{\text{блок}}$ , магнитные моменты частиц железа и кобальта «замораживаются» в анизотропном поле кристалла. Наличие  $T_{\text{блок}}$  обусловливает зависимость магнитных свойств образцов от условий охлаждения, аналогично свойствам спиновых стекол. На образцах ПЭ+Сг магнитные моменты частиц не замораживаются вплоть до 1,6 К, что, по-видимому, связано с их малыми размерами. В металлокомпозитах с железом, кроме частиц со средним размером  $d \geq 100$  Å, присутствуют более мелкие частицы, остающиеся супермагнитными вплоть до 1,6 К.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в материалах «класпол» сохраняются обменные и другие коллективные взаимодействия частиц металлических кластеров.

## IV. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛА «КЛАСПОЛ»

На данной стадии исследования получено пока очень немного данных, необходимых для определения областей применения нового материала. Однако можно предположить, что такие материалы могут найти применение как термостойкие материалы; как магнитные материалы, обладающие свойствами аморфных магнетиков и спиновых стекол; как новый класс полимерных полупроводниковых материалов с широким спектром характеристик.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hatfield W. E. Molecular Metals. New York — London: Plenum Press, 1979, p. 556.
2. Hamann C., Heim J., Burghardt H. Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter. Berlin: Akademie-Verlag, 1980, S. 196.
3. Wegner G. Yu. Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals. Ed. Keller H. J. New York: Plenum Press, 1977.
4. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Шорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 911.
5. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1982, т. 264, с. 1402.
6. Губин С. П., Кособудский И. Д., Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Кашикана Л. В., Коломейчук В. Н. Там же, 1981, т. 260, с. 144.
7. Натансон Э. Н. Коллоидные металлы. Киев: Изд-во АН УССР, 1959, с. 347.
8. Ульберг Э. Р., Ильина З. Т., Натансон Э. М. Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 1017.
9. Чубарь Т. В., Ульберг Э. Р., Натансон Э. М., Товбин М. В. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, вып. 6, с. 129.
10. Брык М. Т., Ульберг Э. Р., Ильина З. Т., Натансон Э. М. В сб.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1973, вып. 4, с. 108.
11. Натансон Э. М., Ульберг Э. Р. Коллоидные металлы и металлокомпьютеры. Киев: Наукова думка, 1971, с. 348.
12. Ребиндер П. А., Аб Г. А., Вейлер С. Я. Докл. АН СССР, 1941, т. 31, с. 444.
13. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг Э. Р., Швец Т. М. Порошковая металлургия, 1966, № 1, с. 29.
14. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Швец Т. М., Высоцкая В. Н. Укр. хим. ж., 1968, т. 34, с. 832.
15. Натансон Э. М., Ульберг Э. Р., Хандрос Э. Л., Дун Т. И. В сб.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1968, вып. 1, с. 213.
16. Брык М. Т., Ильина З. Т., Чернова В. И., Дрозденко В. А., Огнев Р. К. В кн.: Композиционные металлокомпьютерные материалы на основе дисперсного титана. Киев: Наукова думка, 1980, с. 97.
17. Василенко В. П., Швец Т. М., Натансон Э. М. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, с. 387.
18. Каргин В. А., Платэ Н. А. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, с. 330.
19. Левина С. Д., Лобанова К. П., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 1140.
20. Смирнова А. М., Райнова Т. В., Бродова Э. М., Коварская Л. Б. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, с. 742.
21. Барамбайм Н. К. Механохимия полимеров. М.: Гостехиздат, 1961, с. 232.
22. Брык М. Т., Ильина З. Т., Чернова В. И., Дрозденко В. А., Огнев Р. К. В кн.: Композиционные металлокомпьютерные материалы на основе дисперсного титана. Киев: Наукова думка, 1980, с. 99.
23. Долгополова К. И., Блох Г. А., Чегорян В. Н. Изв. вузов. Сер. хим., 1968, т. 11, с. 604.
24. Натансон Э. М., Брык М. Т. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1465.
25. Брык М. Т., Анистратенко Т. А., Ильина З. Т., Натансон Э. М. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, вып. 9, с. 147.
26. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Чегорян В. М. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. 1968, вып. 1, с. 194.
27. Smith T. W., Wychick D. Y. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1621.
28. Hess P. H., Parker P. H. J. Appl. Polym. Sci., 1966, v. 10, p. 1915.
29. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Радкевич Л. С., Лысенко М. Г. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 726.
30. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Харитинич Н. Е., Ульберг Э. Р. Пластмассы, 1964, № 10, с. 3.
31. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг Э. Р., Харитинич Н. Е. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 573.
32. Брык М. Т., Филь Т. И., Карданов В. К. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1973, с. 88.
33. Натансон Э. М., Ульберг Э. Р., Даниленко Е. Е., Приходько Г. П. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 553.
34. Коршак В. В., Даниленко Е. Е., Брык М. Т. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 230.
35. Натансон Э. М., Черногоренко В. Б., Полетова З. Н. Коллоидн. ж., 1975, т. 27, с. 70.
36. Савицкий А. И., Коровский Ш. Я., Просвирин В. И. Там же, 1979, т. 41, с. 88.
37. Shuttleworth D. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1629.
38. Ozin G. A., Francis C. G. J. Molec. Struct., 1980, v. 59, p. 55.
39. Francis C. G., Timmes P. L. Chem. Commun., 1977, p. 466.
40. Francis C. G., Huber H., Ozin G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, p. 625.
41. Todokoro H. Structure of Crystalline Polymers. New York: John Wiley Publ., 1979, p. 205.
42. Blyth A. R. Electrical Properties of Polymers. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1979, p. 205.
43. Вайнштейн В. К., Фридкин В. М., Инденбом В. А. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979, т. 2, с. 173.
44. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 625.

45. Липатов Ю. С., Нестеренко А. Б., Игнатов Т. Д., Шумский В. Ф., Горбатенко Г. Д. Высокомолек. соед., 1982, т. 24 А, с. 549.
46. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Соломатин Б. А. МОС в электронике. М.: Наука, 1971, с. 364.
47. Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов. М.: Химия, 1977, с. 175.
48. Griffits C. H., O'Hara M. P. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, 11(1), p. 7108.
49. Galembeck F., Galembeck S. E., Vargas H., Ribeiro C. A., Miranda L. C. M., Ghizoni C. C. Surface Contamination, 1979, v. 1, p. 57.
50. Galembeck F., Ghisoni C. C., Ribeiro C. A., Vargas H., Miranda L. C. M. J. Appl. Polym. Sci., 1980, v. 25, p. 1427.
51. Galembeck F., Leite N. F., Miranda L. C. M., Rechenberg H. R., Vargas H. Phys. Status Sol., 1980, v. 60 a, p. 63.
52. Sellwood P. W. Magnetochemistry. New York: John Wiley Publ., 1956.
53. Lin C. M., Ingals R. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 1751.
54. Kenne W., Halbauer R., Gonser U. J. Magnet. Mater., 1977, v. 6, p. 192.
55. Montano P. A., Barrett M., Shanfield Z. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2896.
56. Губин С. П., Кособудский И. Д., Кашина Л. В., Коломейчук В. Н. Тезисы докл. II Семинара по аморфному магнетизму. Красноярск, 1980, с. 102.
57. Федотов В. Д., Абдрашитов И. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21 А, с. 2275.
58. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Ред. Кац Г. С., Милевски Д. В. М.: Химия, 1981, с. 302.
59. Металлополимерные материалы и композиции. Ред. Белый В. А. М.: Химия, 1979, с. 123.
60. Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Губин С. П., Кособудский И. Д. Физика тв. тела, 1980, т. 22, с. 1507.
61. Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Губин С. П., Кособудский И. Д., Баюков О. А., Смирская Н. М. В сб.: Магнитные и резонансные свойства магнитных материалов. Красноярск, 1982, с. 97.
62. Berkowitz A. E., Lahut J. A., Jacobs I. S., Levinson L. M. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 34, p. 594.

Институт неорганической химии  
СО АН СССР, Новосибирск