

Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов

А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)522–3507

Рассмотрены термические превращения металлополимеров и их наиболее типичных предшественников, в результате которых формируются нанокомпозитные материалы. Особое внимание уделено методологии термолиза, в том числе кинетическим подходам. Обсуждены основные химические реакции, протекающие при проведении процесса в органических матрицах. Проанализированы микроструктура формирующихся наночастиц и механизмы их самоконсервации при термолизе металлодержащих предшественников.

Библиография — 292 ссылки.

Оглавление

I. Введение	272
II. Кинетические подходы к исследованию термолиза (металло)полимерных систем	273
III. Методы исследования кинетики термического разложения (металло)полимеров и их предшественников	275
IV. Характеристика основных методик термолиза (металло)полимеров и их предшественников	277
V. Термолиз металлодержащих предшественников	280
VI. Сопряженный процесс термолиза – формирования наночастиц и полимерной матрицы	285
VII. Термолиз предшественников в полимерных матрицах	290
VIII. Компьютерное моделирование кинетики формирования наночастиц в ходе твердофазного термолиза	301
IX. Заключение	303

I. Введение

Исследования термического разложения органических (металло)полимеров имеют длительную историю. Еще во время Второй мировой войны по заказу военно-воздушных сил США были начаты работы по созданию полимеров, устойчивых до 870 К (цит. по работе¹). Особое внимание уделялось координационным полимерам, поскольку было известно, что при координационном связывании с ионами

металлов устойчивость органических соединений повышается. Так, *N*-гидроксиэтилэтилендиамин быстро разлагается под действием горячей азотной кислоты, в то время как его комплекс с Co^{II} выдерживает длительное (в течение нескольких часов) кипячение в концентрированной азотной кислоте. Аналогично β-дикетимин, разлагающийся при умеренных температурах, в виде комплекса с медью медленно разрушается только при 620 К. И хотя в то время поиски термостойких координационных полимеров успехом не увенчались (в некоторых случаях формировались очень короткие полимерные цепи, в других происходило разрушение органических групп, связывающих металлы, и т.д.), они положили начало исследованиям, в результате которых в последние годы были получены металлополимерные нанокомпозиты.

В настоящее время разработаны различные способы формирования композитов типа «ядро–оболочка». К ним относятся, например, методы сонохимического синтеза,² электрохимические методы,³ индуцированные лазером реакции в расплаве⁴ и каталитический рост,^{5,6} транспорт в паровой фазе,⁷ ИК-пиролиз,^{8,9} методы полимерного золь–гель-синтеза,¹⁰ «мокрые»[†] химические методы^{11,12} и др.^{13–15}

† Согласно «мокрому» способу, при формировании полимерных материалов с внедренными наночастицами один из компонентов (хотя бы на одном этапе многостадийного процесса) применяют в виде раствора или дисперсии в растворителе. Из-за трудностей последующего удаления растворителя и по экологическим соображениям, а также вследствие плохой растворимости компонентов более предпочтительны «сухие» методы.

А.Д.Помогайло. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией металлополимеров ИПХФ РАН.

Телефон: (496)522–7781, e-mail: adpomog@icp.ac.ru

Область научных интересов: физикохимия макромолекулярных металлокомплексов, катализ иммобилизованными комплексами, функциональные металлополимерные нанокомпозиты.

А.С.Розенберг. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института.

Область научных интересов: кинетика и механизм химических реакций в твердом теле, горение и взрыв, физикохимия формирования наночастиц.

Г.И.Джардималиева. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (496)522–7781, e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Область научных интересов: металлодержащие мономеры и полимеры, физикохимия металлодержащих наночастиц, металлополимерные нанокомпозиты.

Дата поступления 29 апреля 2010 г.

Наиболее простым, эффективным, экономичным и универсальным признан метод контролируемого термоллиза. Этот процесс обычно проводят при температурах от 500 до 1300 К. Он является экологически чистым и служит одним из направлений утилизации полимерных отходов. Его важное приложение — получение углеродных наноматериалов (например, одно- и многостенных нанотрубок, наностержней, наносфер и др.). В зависимости от природы полимера и условий его термоллиза могут формироваться различные углеродные структуры, в том числе графито- или алмазоподобные.

Термическая стабильность полимера обычно определяет верхнюю температуру его эксплуатации в окружающей среде. Она связана с кинетическими параметрами — начальной температурой и скоростью деструкции.¹⁶ Знание данных параметров необходимо для использования и хранения полимеров.¹⁷ Термоллиз полимеров — сложный процесс, в ходе которого происходит целый ряд химических реакций: деструкция, сшивание цепей, превращение функциональных групп и внутримолекулярные перегруппировки. Для стабилизации полимера и снижения его реакционной способности иногда используют химическое или физическое внедрение металлосодержащих частиц. В результате образуются новые материалы и композитные системы. Преимуществами данного подхода являются одновременный синтез высокодисперсных частиц (в условиях их достаточно высокой относительной концентрации) и стабилизирующей их полимерной оболочки, а также технологическая простота и возможность контроля.

Известно большое число способов получения металлосодержащих полимерных композитов. Основной метод — термоллиз легкоразлагающихся (как в чистом виде, так и в объеме полимерной матрицы) соединений металлов (карбониллов, нитрозидов, тиолатов, солей насыщенных карбоновых кислот, металлоорганических и комплексных соединений), при деструкции органической части которых образуется полимерная оболочка. Широко распространены и другие методы — введение металлосодержащих порошков различной степени дисперсности в готовые полимерные матрицы и смешение их с олигомерами; гетероадагуляция или напыление наночастиц на полимерные порошки, пленки и волокна; упаривание растворителя из раствора полимера и металлосодержащего предшественника либо отверждение аналогичных расплавов в жидких средах; экстракционное замещение и т.п., — однако все они имеют целый ряд недостатков. Среди основных можно назвать статистический характер распределения металлосодержащих частиц в матрице и их пространственную неоднородность, а также невозможность контроля за взаимодействиями на уровне дисперсная фаза – полимерная среда. Однако во всех случаях полимерная оболочка, разобщающая металлочастицы друг с другом и с внешней средой, выполняет функции стабилизирующего агента, которым может быть природный (белки, полисахариды) или синтетический материал полимеризационного либо поликонденсационного типа.

Особый интерес представляют макромолекулярные металлокомплексы, в которых металл химически связан с полимером, содержащим активные функциональные группы (карбоксилатные, нитрильные, amino-, амидо-, имино-, гидроксигруппы и др.), но термические превращения таких систем только начали изучать.

Сравнительно недавно был разработан новый подход,¹⁸ основанный на использовании в качестве предшественников металлосодержащих мономеров. В ходе их термических превращений полимеризация и синтез металлосодержащих

наноразмерных частиц осуществляются одновременно. Это наиболее интенсивно развивающаяся в последние годы область исследований, названная нами «полимер-опосредованным синтезом»,¹⁹ а в иностранной литературе получившая название «комбинированный метод твердофазная полимеризация – термоллиз». Для рассматриваемых систем в основном применяют «сухие» способы формирования композитов.

Отметим, что количественные исследования процесса термоллиза при получении матрично-стабилизированных наночастиц немногочисленны. В основном такие работы носят качественный характер и ставят своей целью описание усредненных характеристик частиц и их распределения по размерам. Кроме того, до настоящего времени окончательно не установлен механизм термоллиза полимеров, хотя его изучают с середины прошлого века.²⁰

В настоящем обзоре проанализированы современные данные, полученные при исследовании термического разложения (металло)полимеров и их предшественников, а также перспективы развития этой области химии.

II. Кинетические подходы к исследованию термоллиза (металло)полимерных систем

Кинетические подходы к исследованию термоллиза (металло)полимерных систем позволяют получать количественную информацию о ходе превращения на всех стадиях для сравнительно медленных процессов при температурах ниже 1370 К.

Любой термический процесс в той или иной степени сопровождается изменением внутреннего теплосодержания системы — поглощением или выделением тепла. При низкотемпературном термоллизе большинства конденсированных полимерных систем скорости превращения относительно малы, а температуры при достаточно интенсивном теплопереносе — довольно низкие. Такие процессы независимо от величины теплового эффекта протекают во времени пространственно-изотермически,²¹ т.е. температура поверхности конденсированного образца (T_a) совпадает с температурой окружающей среды (T_s). В этом случае можно применять изотермические методы классической химической кинетики, а условия процесса формулируются из требований его масштабирования, в частности из соотношения характерных времен прогрева (τ_h) и превращения (τ_r).

Кинетику термопревращения металлополимерных систем в общем виде описывают макрокинетическим уравнением

$$W(T, \eta) = k(T)\varphi(\eta), \quad (1)$$

где $W(T, \eta)$ — скорость реакции (в с^{-1}), T — температура (в К), $k(T)$ — зависящая от температуры константа скорости реакции, определяемая ее механизмом[‡] (в с^{-1}), $\varphi(\eta)$ — кинетическая функция. Последняя зависит от механизма реакции и отражает соотношение между концентрацией непрореагировавшего и прореагировавшего вещества

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n, \quad (2)$$

где n — порядок реакции, η — степень превращения, изменяющаяся от 0 до 1.

[‡] Константа скорости реакции может быть выражена аррениусовской зависимостью $k(T) = k_0 \exp(-E_{a,\text{eff}}/RT)$, где k_0 — предэкспоненциальный множитель (в с^{-1}), $E_{a,\text{eff}}$ — эффективная энергия активации (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), R — универсальная газовая постоянная.

Тогда характерное время реакции

$$\tau_r \approx W(T, \eta)^{-1}.$$

Так как превращения протекают в конденсированной фазе, то в качестве τ_h целесообразно использовать традиционное для макрокинетики характерное время прогрева образца:²²

$$\tau_h = \frac{d^2}{a},$$

где d — диаметр образца, a — его температуропроводность. В этом случае для получения достоверных кинетических результатов необходимо выполнение условия

$$\tau_h \ll \tau_r.$$

Как правило, термолит полимеров представляет собой многостадийный процесс. При изучении его механизма используют различные типы кинетических моделей. В псевдооднокомпонентной модели материал рассматривается как упорядоченный однокомпонентный, а для описания потери массы исследуют кинетику твердофазной или газофазной реакции во всем интервале температур.²³ Однако такая модель не описывает возможных изменений кинетики и механизма при повышении температуры термолита.

Псевдомногокомпонентная суммарная модель анализирует материал как состоящий из различных псевдокомпонентов, каждый из которых представляет отдельный реальный компонент или смесь нескольких, а термолит полимера моделируется суперпозицией разложения этих компонентов. Однако такой подход существенно усложняет кинетические исследования термодеструкции.

Например, в случае термолита полиарилсульфидов наблюдается двухступенчатая потеря массы полимеров.²⁴ Псевдодвухкомпонентная стадийно-разделенная модель первого порядка рассматривает материал как разлагающийся в двух температурных областях, которые описываются различными кинетическими моделями. Температура, соответствующая минимуму на дериватограмме, представляет собой точку разделения между двумя стадиями потери массы. Этот метод существенно усложняется, когда два пика не полностью разделены, а перекрываются друг с другом.

Для описания кинетики и механизма реакций в конденсированной фазе широко используется неизотермический метод. Поскольку скорость термолита зависит от температуры, изменение массы образца может быть представлено в виде зависимости:

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T)\varphi(\eta) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\varphi(\eta). \quad (3)$$

Когда температура образца контролируется постоянной скоростью нагрева β ($\beta = dT/dt$), это уравнение приобретает вид

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\eta)^n. \quad (4)$$

В интегральной форме выражение (4) выглядит следующим образом:

$$\varphi(\eta) = \int_0^\eta \frac{d\eta}{(1-\eta)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} P(u) \quad (5)$$

и

$$\ln \left[\frac{\varphi(\eta)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}. \quad (6)$$

При $n = 1$

$$\ln \left[-\ln \frac{1-\eta}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}, \quad (7)$$

при $n \neq 1$

$$\ln \left[\frac{1-(1-\eta)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}. \quad (8)$$

Уравнения (5) и (6) — фундаментальные выражения для вычисления кинетических параметров по термогравиметрическим (ТГ) данным. Для их анализа используют методы Киссинжера, Флинна — Уолла — Озавы (Flynn — Wall — Ozawa, FWO) и Коатса — Редферна в дифференциальном и интегральном виде.

Так, динамический параметр термического разложения при условии линейного нагрева определяется с помощью модифицированного уравнения Киссинжера при $T_{\max}$ — температуре, соответствующей скорости максимальной конверсии на ТГ-кривых. Из прямолинейной зависимости на графике $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1000/T_{\max}$ вычисляют энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Уравнениями (5) и (6) описан термолит при 473 К полимерных сеток и звездчатых полимеров на основе этиленгликольдиметакрилата, содержащих деградируемые акриловые группы, с образованием низкомолекулярных продуктов.²⁵

С применением нескольких кинетических методов изучено термическое разложение хромполиакрилатных комплексов.^{26, 27} В сопоставимых условиях начальные температуры соответственно для полимера и металлокомплекса составляют 628 и 591 К, конечные — 806 и 813 К, температурные пики на дериватограмме наблюдаются при 713 и 690 К, потеря массы (в %) — 53.40 и 65.56, а энергии активации разложения (при $0.05 < \eta < 0.90$) — 187.8 и 122.5 кДж·моль⁻¹, причем для всех моделей разложения порядки реакции отличаются от первого. Эти параметры в некоторой степени зависят и от времени выдержки «соста-ренного» (в течение 1–5 недель) макрокомплекса.

Температурное воздействие на полимерный материал существенно изменяет его строение и свойства. Это связано в первую очередь с физическими и химическими процессами, сопровождающими деструкцию полимера. Физические процессы деструкции (кристаллизация, перекристаллизация и др.), как правило, обратимы и не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей. Химические процессы необратимы и связаны с разрывом химических связей, сшиванием макромолекул, изменением их химической структуры, уменьшением или увеличением их молекулярной массы.^{28, 29}

При создании металлополимерных композиций большое значение имеет термическая устойчивость полимерных матриц. Ее можно оценить из прочности связи между атомами. Согласно закону Больцмана, прочность связи определяется выражением

$$S = \frac{E_b}{RT^2},$$

где E_b — энергия связи (в кДж·моль⁻¹). Зависимость S от $\gamma = (E_{X-Y} - E_{C-C})/E_{C-C}$ — изменения энергии связи между атомами X и Y (E_{X-Y}) относительно средней энергии связи углерод–углерод (E_{C-C}) в органических полимерах — показывает, что термически наименее стабильными являются органические гомо- и гетероцепные полимеры. Неорганиче-

Таблица 1. Энергии связи (кДж·моль⁻¹) между атомами в полимерных матрицах.^{30,31}

Связь	Углеродсодержащие матрицы	Неорганические матрицы
C—C	336	715 ^a
C—O	327	—
C—N	277	—
C—Si	241	—
C—Al	258	—
C—B	372	—
Al—N	363	1121
Si—O	364	586
B—O	500	1047
B—N	387	1289
Al—O	—	1027.6
Ti—O	—	933

^a Для графита в кристаллическом состоянии.

ские матрицы (глины, гексагональный нитрид бора, силикатные стекла, цеолиты и др.), в которых отсутствует углеродный скелет, а также графит отличаются повышенной термической стабильностью и механической прочностью. Величины энергий связи между наиболее типичными атомами органических и неорганических матриц приведены в табл. 1. Полимерные соединения характеризуются особо прочными связями Si—O, B—N, B—O. (Отметим, что вероятность разрыва химических связей зависит и от температуры.)

Иная кинетическая картина наблюдается при достаточно высоких температурах. При высокотемпературном термоллизе время τ_r , связанное с температурой T_a , уменьшается, а τ_h не зависит от T_a и остается постоянным. Тогда в случае экзотермической реакции при $\tau_h \approx \tau_r$ возможен тепловой взрыв, а при условии $\tau_h \gg \tau_r$ происходит загорание, задолго до того как исследуемое вещество прогреется и успеет прореагировать в области, примыкающей к горячей поверхности.²¹ В случае быстротекущих эндотермических реакций[§] с повышением T_a самовоспламенения не происходит, и профиль температуры для исследуемого вещества пространственно не изотермичен. Он зависит как от координаты реакции, так и от времени, а температурное отнесение регистрируемого превращения становится неопределенным.

Следовательно, для исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных процессов классические изотермические приемы непригодны. Для этого необходимо использовать методы и подходы неадиабатических методов химической кинетики, основы которых заложены в фундаментальных работах отечественных ученых — Н.Н.Семёнова, Д.А.Франк-Каменецкого, Я.Б.Зельдовича, А.Г.Мержанова — и подробно рассмотрены в работе²¹.

III. Методы исследования кинетики термического разложения (металло)полимеров и их предшественников

Для исследования термических превращений (металло)полимеров и их предшественников применяют внешний (или

§ В частности, при форсированной высокотемпературной деструкции полимерных связующих теплозащиты космических аппаратов, сопровождающей горение компонентов твердых ракетных топлив.

внутренний) нагрев в изотермических (или неадиабатических) условиях в замкнутой (или открытой) системе. В зависимости от задачи используются разнообразные способы контроля за степенью превращения исходного соединения. Они подразделяются на весовые (термогравиметрические) или объемные (волнометрические) и определяют выбор экспериментальной аппаратуры.

Инструментальная база для изучения кинетики термоллиза начала развиваться с первой четверти XX века, а подробный анализ подходов к созданию приборов и методик проведен около полувека назад в монографии³², которая и до сих пор сохраняет свою актуальность. В последние годы стали появляться комплексные (синхронные) устройства, позволяющие совмещать в одном приборе несколько способов контроля за степенью превращения в сочетании с их автоматизацией и возможностями современной компьютерной техники. Ниже кратко проанализирована специфика основных методов, используемых для исследования кинетики формирования наночастиц.

1. Методы термогравиметрии

В термогравиметрических методах измеряют относительное изменение массы вещества в ходе превращения как функцию температуры. Обычно образец подвергают программированному воздействию температуры в линейной зависимости от времени. Иногда термогравиметрию сочетают с тензиметрией, одновременно измеряя газовыделение. Как правило, такие измерения проводят в изотермических условиях при динамическом вакууме, с регистрацией как в непрерывном, так и в дискретном режиме. Например, при исследовании кинетики распада летучих фракций, образующихся в результате пиролиза нефракционированного полистирола с молекулярной массой 230 кДа, использовали пружинные весы.³² Полученные кинетические кривые имели S-образный вид с максимумом скорости превращения при $\eta = 0.35–0.55$. Современные термовесы позволяют непрерывно (автоматически) регистрировать временное изменение массы образца (Δm), а при известном законе изменения во времени температуры можно визуализировать эти зависимости на мониторе через компьютерный блок. ТГ-Методы в большинстве своем представляют традиционные неадиабатические варианты линейного нагрева.

В последние годы широкое применяют, в том числе и для исследования термоллиза (металло)полимеров, различные варианты термогравиметрии: дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА). В первом случае находят первую производную от термогравиметрической кривой либо по времени (dm/dt), либо по температуре (dm/dT). Во втором случае разность температур между веществом и эталоном измеряют как функцию температуры, когда вещество и эталон подвергаются программируемому нагреванию. Развитие ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования — дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).³³

Комплексное применение методов термогравиметрического анализа (ТГА) и ДТА иллюстрируют результаты по термоокислительной деструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ).³⁴ В результате ДТА-исследований (рис. 1) впервые было показано, что превращение ПТФЭ на воздухе протекает в три стадии со сложным экзотермическим эффектом в интервале температур 735–870 К, при этом последние две стадии с характеристическими температурами 810–820 и

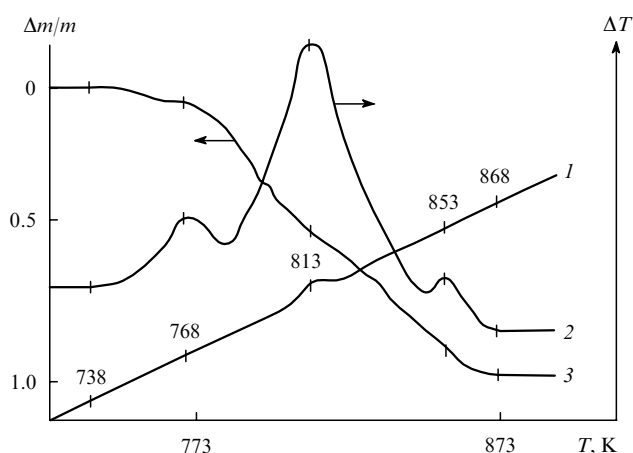


Рис. 1. Дериватограмма политетрафторэтилена.³⁴
1 — изменение температуры, 2 — данные ДТА, 3 — данные ТГА.

850–860 К сопровождаются потерей 94–95% массы образца. Экзотермичность каждой стадии свидетельствует о частичном окислении кислородом воздуха продуктов, образующихся при деструкции ПТФЭ. Средняя величина кажущейся энергии активации основного периода (735–850 К), рассчитанная из данных неизомермического эксперимента по ТГ-кривым, составляет $295 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и не зависит от скорости нагрева и размера частиц полимера. В то же время при 735–870 К результаты термоокислительной деструкции ПТФЭ в изотермическом режиме до степени превращения 0.9 удовлетворительно описываются кинетическим законом для реакции с порядком, равным $2/3$ (уравнение «сжимающейся» сферы³⁵). В интервале температур 735–870 К скорость реакции при $\eta = 0.35$ возрастает в 20 раз, а при $\eta = 0.7$ — в 6 раз. Значения энергии активации составляют $24 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в интервале температур 735–770 К и $102 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в интервале температур 770–870 К. Эти величины существенно (более чем в 2.5 раза) ниже получен-

ных при динамическом нагреве, что вызывает сомнение в корректности способа определения кинетических данных из экспериментов по деструкции ПТФЭ в неизомермическом режиме.

Подавляющее большинство методик определения кинетических параметров из ДТА – ТГА-экспериментов в режиме линейного нагрева основываются на решении математической задачи с учетом только одного уравнения кинетики. Математическая простота такой схемы объясняет ее популярность. Однако в ходе эксперимента происходит самонагрев системы, который в общем случае может во много раз и даже на порядки превышать квазистационарный температурный перепад.³⁶ При программируемой скорости нагрева такие параметры, как температура начала разложения, ступени разложения, температурные интервалы устойчивости промежуточных соединений, являются кинетическими характеристиками процесса.³³ Игнорирование специфики экзо- и эндотермических реакций и воздействия теплообменных параметров (коэффициента теплоотдачи, скорости нагрева, теплового эффекта реакции, величины навески образца и т.п.) влияет на корректность используемого способа определения кинетических данных.

Для уменьшения искажений, вносимых неконтролируемым давлением и постоянно увеличивающейся температурой, создана новая техника ТГ-эксперимента, ставшая основой метода квазиизотермической квазиизобарной термогравиметрии.^{33, 36} Ее принцип основан на тонкой регулировке нагрева, позволяющей удерживать постоянными скорости изменения массы или давления.

Следует подчеркнуть, что практически до последнего времени все определения кинетических параметров представляли собой методики «дискретного» типа, использующие небольшую долю «непрерывной» информации, заложенной в наборе ДТА – ТГА-кривых. Для строгого приближения к реальной картине процесса необходимо совместное рассмотрение уравнения кинетики с уравнением теплового баланса.

Наиболее известные термоаналитические методы с указанием областей их применения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики термоаналитических методов.³⁷

Метод	Измеряемое свойство	Область применения
<i>Обычные методы</i>		
Термогравиметрия	Масса	Распад фазы, дегидратация, окисление
ДТА, ДСК	Температурная разность между стандартным и исследуемым веществами	Фазовые переходы (температура и теплота) и химические реакции (теплоемкость)
Термомеханический анализ (ТМА)	Деформация	Механические изменения, деформации
Термооптометрия	Оптические свойства	Фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения
Диэлектрический термический анализ	Диэлектрическая проницаемость	Фазовые изменения, изменения в полимерах
<i>Особые методы</i>		
Синхронный термический анализ	Объединены два и более методов изучения образца одновременно	
Термический анализ с заданной скоростью процесса	Скорость изменения свойств поддерживается постоянной	

Примечание. Иногда эти методы используют в восстановительной атмосфере, например в смеси $\text{N}_2 : \text{H}_2$ (об.) = 92 : 8.

2. Волнометрические методы

Волнометрические методы позволяют фиксировать разложение малого количества вещества, т.е. изучать процесс на ранних стадиях превращения, причем зависимость объема выделившегося газа от времени ($V(t)$) можно исследовать дискретно или непрерывно. Основным недостатком манометрических установок является возможность непосредственного контакта продуктов газовой выделения, часто химически агрессивных, с корродирующими металлическими частями и ртутью. Несомненным достоинством таких конструкций является применение стеклянных мембранных манометров, в которых отсутствуют металлические части. Они имеют малую инерционность, что позволяет использовать их при изучении скорости быстротекущих процессов в замкнутом объеме реактора с помощью мембранного нуля-манометра Бурдона (рис. 2).

Датчиком давления служит деформируемая высокочувствительная мембрана 1, разделяющая реакционный и компенсационный объемы реактора. Давление газа определяют либо по градуировочной кривой, связывающей вели-

чину деформации мембраны с давлением пара, либо компенсационным методом (как нуль-прибор в компенсационной схеме). Газовыделение в ходе превращения происходит в самогенерируемой атмосфере (СГА).[¶] Реакционный объем находится в статических изотермических условиях в режиме полного термостатирования. Создаваемое в реакционной камере давление деформирует мембрану 1, вследствие чего припаянный к ней шток 3 отклоняется. Если в компенсационную камеру через кран 8 ввести компенсирующий газ под давлением, равным давлению газов, выделившихся из исследуемого вещества, то шток 3 возвратится в исходное положение, фиксируемое по указателю 4.

Такой реактор, изготовленный из кварцевого стекла, с отпаянной реакционной камерой позволяет изучать кинетику термоллиза металлополимеров при достаточно высоких температурах (1270–1470 К) в полностью изотермических условиях, а также анализировать и прерывать газовыделение на любом этапе превращения. Количество молей выделившегося нагретого газа (n_{exp}), приведенное к количеству молей (n_{Σ}), выделившихся при комнатной температуре (T_r), находят по уравнению

$$\frac{n_{\text{exp}}}{n_{\Sigma}} = \frac{V_{\text{exp}} T_r}{V_{\Sigma} T_{\text{exp}}}.$$

Обычно реактор конструируют таким образом, чтобы отношение нагреваемого объема (V_{exp}) к общему объему реактора (V_{Σ}) составляло 1–5%.

IV. Характеристика основных методик термоллиза (металло)полимеров и их предшественников

1. Метод линейного пиролиза

Линейный пиролиз (ЛП) — это стационарное одномерное распространение фронта термической реакции конденсированного вещества при подводе тепла от внешнего источника.²¹ В зависимости от соотношения между эффективной (E_{eff}) и истинной (E_{tr}) энергиями активации ЛП может протекать в одном из двух режимов — кинетическом (макрокинетика пиролиза совпадает с истинной кинетикой разложения, $E_{\text{eff}} \approx E_{\text{tr}}$) или внутреннем диффузионном (по теплу, $E_{\text{eff}} \approx E_{\text{tr}}/2$). Разработка этого метода была обусловлена необходимостью исследовать кинетику быстротекущих высокотемпературных процессов в конденсированных средах, при которых переход из одной температурной области в другую приводит к смене лимитирующей стадии химического превращения. Кроме того, знание закономерностей форсированного высокотемпературного разложения полимеров важно для развития современной ракетно-космической техники. Они необходимы для решения проблем, связанных с горением и разложением полимеров, энергоемких веществ, абляцией (испарением) теплозащиты космических аппаратов и пр.²¹

Принцип действия приборов для ЛП-экспериментов представлен на рис. 3. Образец исследуемого вещества прижимается при постоянной температуре к поверхности пластины-нагревателя. В ходе опыта регистрируются темпе-

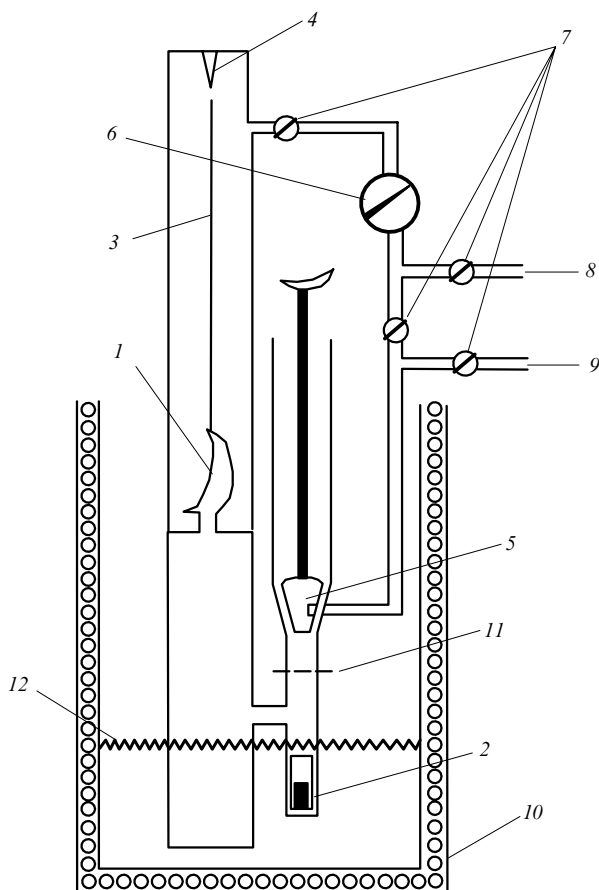


Рис. 2. Схема реакционного сосуда с манометром Бурдона для кинетических исследований.

1 — кварцевая серповидная мембрана, 2 — исследуемое вещество, 3 — шток, 4 — указатель нулевого положения (нуль-прибор), 5 — вакуумный кран, 6 — регистрирующий ртутный манометр, 7 — краны, 8 — напуск компенсирующего газа, 9 — к вакуумной системе, 10 — высокотемпературный термостат, 11 — место перепайки под вакуумом, 12 — положение реакционного сосуда относительно термостата в неизотермической схеме.

[¶] В последнее время в англоязычной литературе такой метод называют RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperature) (см., например, работу³⁸).

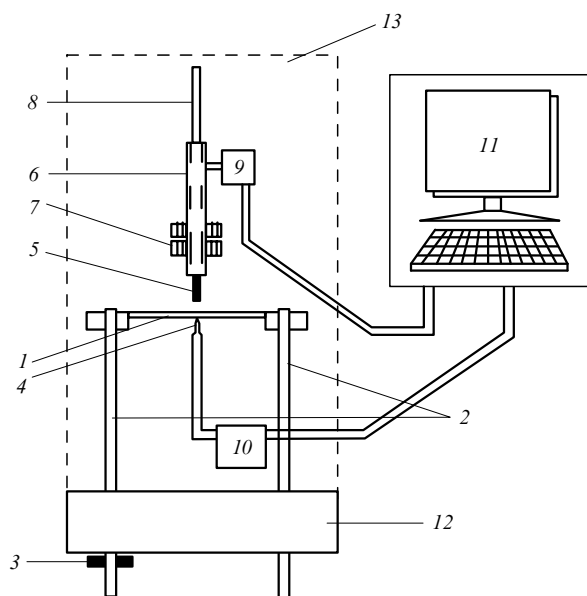


Рис. 3. Принципиальная схема установки для линейного пиролиза.

1 — пластина-нагреватель, 2 — токопроводящие шины, 3 — токоподвод, 4 — термопара, 5 — исследуемый образец, 6 — скользящий патрон, 7 — кольцевые грузы, 8 — направляющая штанга, 9 — фотодиодный блок регистрации скорости процесса, 10 — блок управления и регистрации температуры пластины-нагревателя, 11 — компьютерный блок с монитором, 12 — массивная винипластовая плита, 13 — колпак установки.

ратура поверхности нагревателя (T_0) и скорость перемещения образца (U), равная скорости линейного разложения. Когда скорость линейного пиролиза, связанная с параметрами эксперимента, ниже некоторого предельного значения (что характерно для большинства реальных условий), температуру горячей поверхности образца без существенной ошибки можно считать равной T_0 . Для конденсированного вещества с низкими значениями теплофизических характеристик ЛП протекает довольно быстро. В условиях слабого теплообмена образца с окружающей средой его скорость определяют (для реакции нулевого порядка) по формуле Мержанова:²¹

$$U = \sqrt{\frac{ak_0RT_s^2 \exp(-E_a/RT_s)}{E_a[(T_s - T_0) \pm Q/2c]}} \quad (9)$$

где a и c — соответственно температуропроводность и теплоемкость вещества, k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, T_s — температура окружающей среды и противоположной поверхности образца, Q — тепловой эффект реакции.

Подчеркнем проблематичность использования данных по низкотемпературной кинетике термораспада полимеров применительно к высокотемпературному пиролизу. Например, разложение полиметилметакрилата (ПММА) при температурах ≤ 620 К протекает по закону реакции первого порядка (при степени превращения $\eta > 0.2$) с энергией активации $E_a \approx 167$ кДж·моль⁻¹ (см.³²). Тогда из уравнения (9) для интервала скоростей ЛП от 10^{-3} до 10^{-2} м·с⁻¹ получим значение температуры поверхности полимера от 1070 до 1170 К. Однако расчетные значения по результатам микро-

Таблица 3. Кинетические параметры высоко- и низкотемпературной деструкции ПММА по данным линейного пиролиза и изотермического метода.

Полимер	T , К	E_a , кДж·моль ⁻¹	$\lg k_0$ (с ⁻¹)
<i>Линейный пиролиз</i>			
ПММА	723–793	179.7 ± 12.5	13.3 ± 1.0
	> 803	$\geq 292.6 - 364.4$	$\geq 22 - 23$
ПММА + 2% ТЭГМ	763–863	179.7 ± 12.5	12.5 ± 1.0
	> 873	$\geq 292.6 - 364.4$	$\geq 21 - 22$
ПММА + 10% ТЭГМ	763–863	179.7 ± 12.5	12.5 ± 1.0
	> 873	$\geq 292.6 - 364.4$	$\geq 21 - 22$
<i>Изотермический метод</i>			
ПММА	493–523	129.6	9.5
	499–529	125.4	8.6
	563–613	177.6	12.5
	653–703	179.7	13.0
ПММА + 2% ТЭГМ	583–633	181.8	12.1
ПММА + 10% ТЭГМ	583–633	182.1	12.3

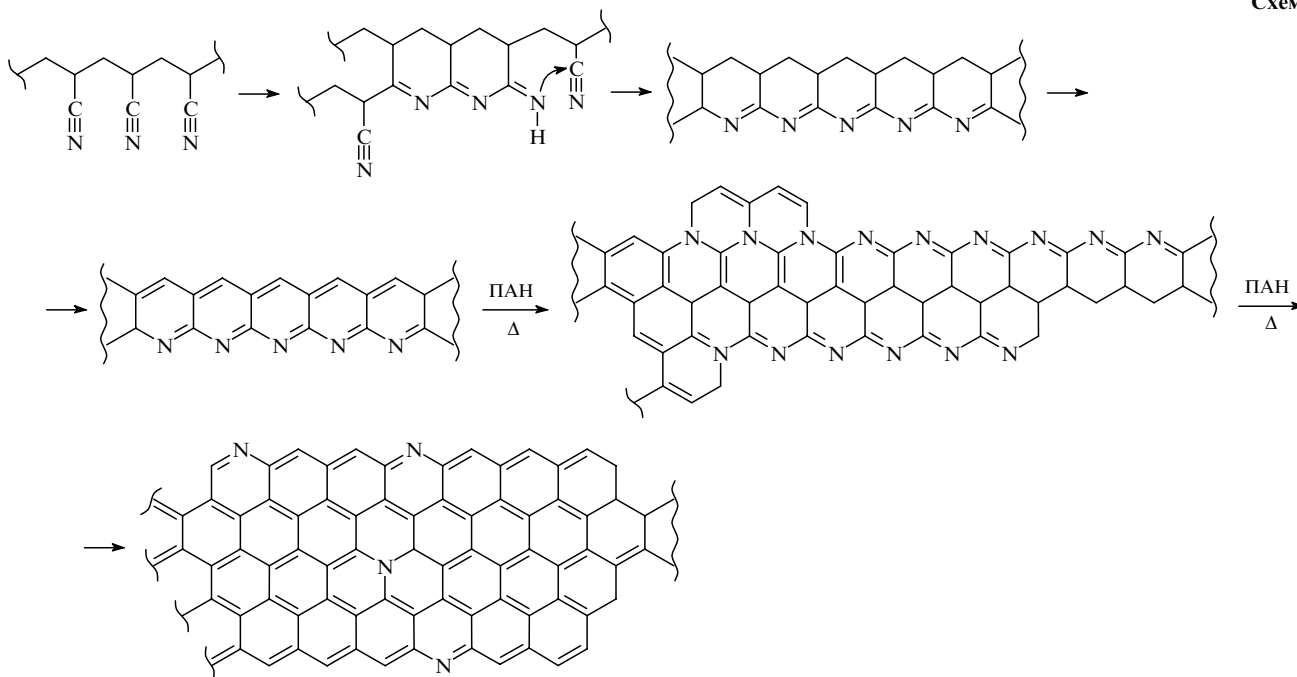
термопарных измерений намного превышают реальные. Такие примеры весьма многочисленны. Так, в табл. 3 приведены результаты измерения констант скорости высокотемпературной и низкотемпературной деструкции ПММА с добавками триэтиленгликольметакрилата (ТЭГМ). При их сопоставлении видно, что экстраполяцию данных, полученных для превращения ПММА в низкотемпературной области с помощью обычных кинетических методов, в высокотемпературную область (например, область горения полимеров) следует осуществлять с большой осторожностью.

2. Термолиз под действием высокоэнергетических излучений

Рассмотренные в предыдущем разделе термические методы основаны на внешнем нагреве изучаемого образца. В качестве альтернативного источника нагрева могут использоваться электрические поля высокой частоты (ВЧ).^{39–41} С одной стороны, полярные группы и фрагменты молекул полимера (диэлектрического материала), помещенного в переменное электрическое поле, ориентируются по мере изменения его полярности. С другой стороны, тепловое движение, а также неполярные группы и молекулы препятствуют такой ориентации. Энергия, затрачиваемая на преодоление дезориентации материала, рассеивается в материале и нагревает его. Интенсивность нагрева повышается с увеличением частоты колебаний и напряженности электрического поля.

Основное преимущество ВЧ-нагрева заключается в том, что прогрев происходит бесконтактно во всем объеме исследуемого образца. Так, воздействие ВЧ-нагрева с частотой от 100 до 300 МГц (температура разогрева может достигать 510 К) на термореактивные олигомеры, содержащие тонкоизмельченные электропроводящие наполнители в виде порошков железа, алюминия, меди, солей металлов, комплексных металлоорганических соединений или сажи с размером частиц менее 500 мкм в количестве до 85% от массы, позволяет получать гомогенные композиционные материалы. Они могут быть использованы для формирования литьем под давлением, получения клеев, электропроводящих

Схема 1



изделий для автомобилестроения, авиастроения, микроэлектроники.

При нагревании в муфельной микроволновой печи гидроксидов титана, циркония и гафния аморфной структуры или при их обработке электромагнитным полем частотой 2450 МГц и мощностью 700 Вт температура разогрева достигает 495–770 К.⁴² Полученные порошки оксидов металлов характеризуются хорошо окристаллизованной структурой, высокоразвитой поверхностью ($> 500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и размерами частиц в нанометровом диапазоне.

Одним из перспективных подходов представляется термическая обработка металлополимерных материалов под действием лазеров или ускоренных электронов.⁴³ Для этих целей используют также метод лазерной абляции. Так, из полиакрилонитрила (ПАН), ПТФЭ, сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата и др. различными методами (разрядно-дуговыми, лазерного или магнетронного излучения, плазменным и т.п.) получены углеродные нанотрубки.^{44,45} Иногда в полимер вводят металлосодержащий компонент, который оказывает существенное влияние на природу углеродных структур: при этом образуются углеродные нанотрубки с оболочкой из наночастиц металлов. В частности, нанокристаллические частицы Co–Pt в углеродной матрице формируются при облучении пучком ионов аргона (би)металлической и углеродной пластин.⁴⁶ Наночастицы Au (см.⁴⁷) и Ru (см.⁴⁸) были получены из металлизированных полимерных предшественников обработкой электронным пучком.

По механизму к данной группе методов относится и ИК-термолиз. Однако в этом случае скорости химических реакций существенно выше, что связано с селективным воздействием ИК-излучения на колебательную энергию определенных связей макромолекулы. Наиболее изучен ИК-термолиз ПАН.⁴⁹ Уже при 473 К начинается циклизация нитрильных групп полимера, вызванная подвижностью атома водорода у третичного атома углерода и его последующей миграцией к нитрильной группе с формированием иминной

связи (>NH). Циклизация облегчается образованием водородной связи имина с нитрильной группой.⁸ Интересно, что в случае ИК-пириза металлополимерной системы ПАН–Со происходит совершенствование структуры образующейся углеродной фазы за счет атомов углерода, находящихся в полимере. Следовательно, наночастицы кобальта катализируют формирование кристаллического графита. Предположительная последовательность превращений представлена на схеме 1.

Вероятно, подобным образом происходит карбонизация и других полимеров, например полибензимидазола, полифенилкарбина и др. В качестве источника излучения используют галогенные лампы КГ-220, схема реактора показана на рис. 4. Образец в виде пленки или порошка закрепляют на кварцевых держателях в цилиндрическом кварцевом реакторе. Предварительный отжиг проводят на воздухе при 473 К, а затем в аргоне при 673–1373 К. Предшественник представляет собой совместный раствор в ДМФА трех компонентов — ПАН, PtCl_4 и $\text{Ru}(\text{Re}, \text{Rh})\text{Cl}_3$. В этих условиях соли образуют комплексы с ПАН и продуктами его превра-

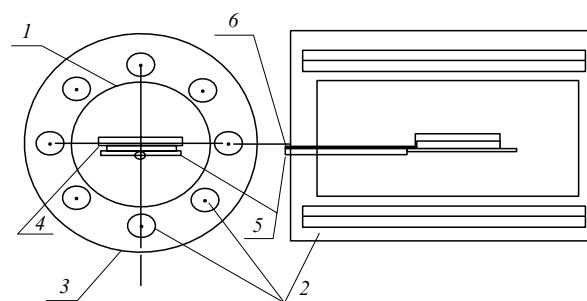


Рис. 4. Схема реактора установки ИК-отжига.⁵⁰

1 — кварцевая лампа, 2 — галогеновые лампы, 3 — отражающий кожух, 4 — полупроводниковая пластина, 5 — пьедестал, 6 — термopара в кварцевой трубке.

щения. Уже при 513 К происходит разрушение комплексов, однако восстановленные атомы металла окружены полимерной структурой, что ограничивает их подвижность и препятствует агрегации при дальнейшем пиролизе. Это обстоятельство — основная причина образования достаточно мелких и однородных наночастиц в композите. Размер сферических наночастиц составляет 2–18 нм, зафиксированы также присутствие интерметаллида $Pt_{13}Ru_{27}$ и сплавов-образование во всем интервале гомогенности твердых растворов Pt. Таким же способом были получены другие металл-углеродные нанокомпозиты.

3. Спрей-пиролиз

По характеру и аппаратному оформлению спрей-пиролиз (или распылительный пиролиз) отличается от рассмотренных выше методик. Он представляет собой аэрозольный процесс и эффективно используется в крупных масштабах для получения наночастиц металлов, их оксидов, керамики, наноструктурированных материалов в виде порошков.^{51, 52} Эта технология хорошо зарекомендовала себя в материаловедении, химической и пищевой промышленности.

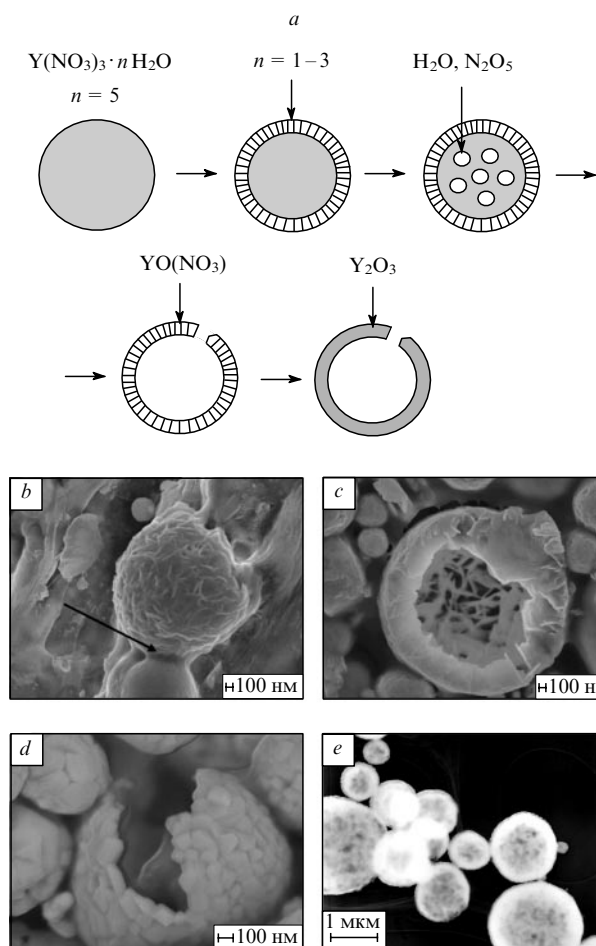


Рис. 5. Схематическое изображение изменения морфологии каплей $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ в ходе спрей-пиролиза (a) и электронномикроскопические снимки продуктов, образующихся после высушивания и первой стадии термолитиза (390 К) (b), после термолитиза при 673 К (c), после термолитиза при 973 К и последующего прокаливания при 1673 (d) или 1473 К (e).⁵³

Спрей-пиролиз включает пять основных стадий. На первой стадии происходит генерирование спрея из жидкого предшественника с использованием соответствующего капельного генератора. За ней следует транспорт спрея потоком воздуха или инертного газа, в ходе которого растворитель испаряется. На следующем этапе происходит осаждение растворенного вещества при достижении в каплях предела критического сверхнасыщения. (Иногда используют сочетание методов золь–гель-синтеза и спрей-пиролиза.) Основная стадия — термолитиз осажденного вещества с формированием нанопористых частиц и последующее прокаливание для получения плотных образований. Завершает процесс экстракция частиц из газового потока.

Методы конверсии газ–частица, а также жидкофазные–твердофазные превращения с последующим термолитизом и измельчением обладают важными преимуществами. К ним относятся чистота получаемого материала, его однородный химический состав, узкое распределение частиц по размерам и форме, возможность синтеза многокомпонентных систем, простота и масштабируемость процесса. Они позволяют получать частицы трех различных морфологий:⁵³ твердые нанопористые, микропористые и полые (рис. 5). Частицы первого (например, Al_2O_3) и третьего (например, MgO и ZnO) типов образуются из соответствующих нитратов. При варьировании температуры спрей-пиролиза были получены частицы ZrO_2 всех типов.

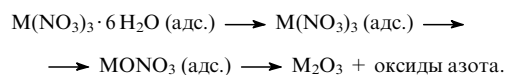
В настоящее время отдельные этапы спрей-пиролиза продолжают подробно изучаться, например стадии формирования каплей,⁵⁴ испарения и сушки.⁵⁵ Однако до сих пор неясно, как влияет изменение условий реакции (концентрации компонентов, скорости потока, скорости стадии испарения–осаждения или термолитиза) на механизм и возможность контроля за формированием наночастиц. Отмечается,^{56, 57} что добавление полимера (например, полиэтиленгликоля) в исходный раствор предшественника можно использовать для синтеза наночастиц допированного европием оксида иттрия контролируемой морфологии.

Таким образом, в настоящее время разработаны различные методы получения нанокомпозитов.

V. Термолитиз металлосодержащих предшественников

1. Нитраты металлов

Термическое разложение нитратов, как и перхлоратов металлов, используется для получения чистых оксидов металлов, в том числе в составе различных композитов, например взрывчатых веществ.⁵⁸ Установлен механизм термического разложения нитратов металлов, который для актинидов и лантанидов (за исключением солей церия и самария) может быть представлен в следующем виде:



Разложение безводного нитрата церия до SeO_2 (в температурном интервале 500–633 К) отвечает кинетическому уравнению реакции второго порядка

$$kt = \left(\frac{1}{1-\eta} \right)^{-1},$$

энтальпия реакции равна $111.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а наблюдаемая энергия активации $104 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для сравнения, эта

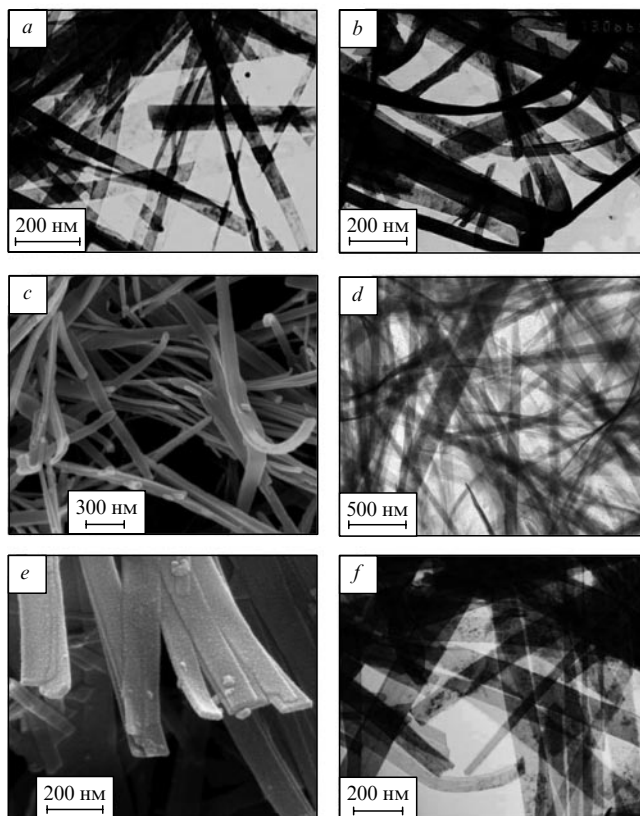


Рис. 6. Микрофотографии наноремней оксидов РЗЭ: Dy_2O_3 (a, b), Ho_2O_3 (c, d) и Er_2O_3 (e, f) по данным сканирующей (a, c, e) и просвечивающей (b, d, f) электронной микроскопии (ПЭМ).⁶⁰

величина для термолитиз безводных $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ составляет соответственно 33, 23 и 46 кДж·моль⁻¹).⁵⁹

При разложении соответствующих нитратов были получены сесквиоксиды редкоземельных элементов подгруппы иттрия (M_2O_3 , $\text{M} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) с регулируемой геометрической структурой в виде наноремней (рис. 6).^{60–62}

Существенное влияние на форму наночастиц оказывают условия реакции — состав растворителя, концентрация предшественника, температура и время. Так, механизм иерархической самоорганизации наночастиц оксида церия(IV)⁶³ в ходе термолитиза $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в смеси олеиновая кислота — олеиламин включает два основных этапа. Сначала в ходе гидролиза исходной соли при температуре 413–493 К формируются кластерные частицы CeO_2 , обранные лигандами поверхностно-активных веществ (ПАВ) и анионов NO_3^- . На следующей стадии при температуре >493 К происходит спонтанная сборка первичных частиц в цветкообразные структуры (кубические, четырехлепестковые, звездообразные) из-за уменьшения концентрации поверхностных лигандов вследствие быстрого разложения предшественника при высокой температуре.

Спрей-пиролиз нитратных комплексов церия приводит к формированию полых сфер CeO_2 ,⁶⁴ тогда как Zn_2SiO_4 и ZnO образуют микропористые сферы.⁶⁵

Квази-1D-ремнеподобные наноструктуры — удобные объекты для исследования фундаментальных физических и химических свойств замкнутых систем. Их получают различными методами, включая термолитиз.^{66,67} Например, в работе⁶⁰ описан термолитиз $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

в высококипящей смеси растворителей додециламин — октадец-1-ен. Поскольку растворимость солей в такой смеси незначительна, происходит теплоперенос между жидкой и твердой фазами, при этом додециламину отводится ключевая роль в регулировании формообразования в таких «твердо-жидкофазных» химических системах с разделенными стадиями зарождения и роста частиц. Подобным путем могут быть получены и тройные оксиды типа MAlO_3 и $\text{M}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$. Однако о возможности протекания в данных условиях полимеризационных превращений октадец-1-ена (при температурах до 600 К) и формировании защитной оболочки авторы не сообщают.

2. Карбоксилаты металлов

Соли металлов и карбоновых кислот широко используются с древних времен. Например, пропионат кальция применяют в качестве консерванта в пищевой промышленности, а также в производстве мыла и смазочных материалов. Его термическое поведение детально исследовано,⁶⁸ как и солей карбоновых кислот с числом атомов углерода (n) в алифатической цепи от 12 до 18. (Такие соли присутствуют, например, в желчных камнях человека).⁶⁹

Карбоксилаты металлов обычно существуют в виде моногидратов, их дегидратация при температуре T_1 (>383 К) сопровождается фазовым превращением и существенной потерей кристалличности.^{70,71} При температуре T_2 , которая снижается по экспоненциальному закону с увеличением числа углеродных атомов (табл. 4), начинается разложение солей в широком интервале температур, выходящем за пределы 573 К (рис. 7).

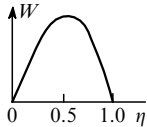
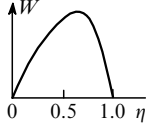
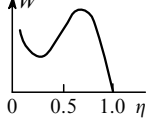
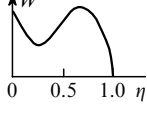
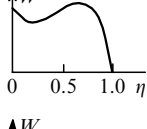
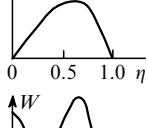
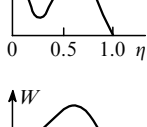
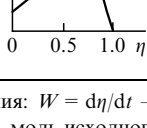
Таблица 4. Температуры дегидратации (T_1 , К) и начала разложения (T_2 , К) карбоксилатов кальция $\text{Ca}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

n	T_1	T_2
3	386.3	585
4	392.8	547
5	389.9	517
6	394.8	500
8	391.9	485
10	391.6	458
12	394.2	443
13	391.7	439

Наиболее подробно термолитиз солей предельных карбоновых кислот ряда переходных и тяжелых металлов описан в работах^{72–75}. Термопревращения формиатов Fe^{II} , Fe^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Pb^{II} общей формулы $\text{M}(\text{HCO}_2)_m$ и оксалатов $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представляют собой температурно-разделенные последовательные процессы, состоящие из стадий дегидратации и последующего распада безводного карбоксилата. Кинетические параметры распада, вид зависимости скорости разложения от степени превращения соли и соответствующие ей аппроксимирующие уравнения представлены в табл. 5. На кинетику изотермического распада в СГА оказывают влияние температура эксперимента (T_{exp}), скорость предшествующей дегидратации и отношение m_0/V (m_0 — масса образца, V — объем реакционного сосуда).

Термолитиз карбоксилатов железа и меди протекает последовательно в две макростадии с образованием в качестве промежуточных продуктов металлокарбоксилатов с

Таблица 5. Кинетические параметры термического распада солей металлов и предельных карбоновых кислот.⁷⁵

Соединение	$T_{\text{exp}}, ^\circ\text{C}$	Вид кривой $W(\eta)$	Аппроксимирующее уравнение $W(\eta)$	$(m_0/V) \cdot 10^3$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-1}$	Пара- метр	$k_0 \exp[-E_a/(RT)]$	
						$k_0, \text{с}^{-1}$	E_a , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{Ni}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	200–225		$W(\eta) = k_1(1 - \eta) - k_2\eta(1 - \eta);$ $(m_0/V) \uparrow - k_1 \downarrow, k_2 \downarrow; W(0) = k_1$	1.63	k_1 k_2	$1.5 \cdot 10^{20}$ $2.7 \cdot 10^{18}$	244.0 202.5
$\text{Fe}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	240–280		$W(\eta) = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0)^2;$ $(m_0/V) \uparrow - \xi_0 \uparrow, k = \text{const}, W(0) = k\xi_0^2$	2.0	k_0 ξ_0 $W(0)$	$0.33 \cdot 10^2$ $5.6 \cdot 10^8$ $1.04 \cdot 10^{19}$	38.0 101.0 240.0
$\text{Fe}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_3$	240–280		$\eta = 0-0.2: W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta); \eta \geq 0.2: W(\eta) = k(1 - \omega)^2(\omega + \xi_0),$ где $\omega = [\eta - \eta_{1\infty}(1 - e^{-k_1 t})]/(1 - \eta_{1\infty}); (m_0/V) \uparrow - k_1 \uparrow, k_2 \uparrow;$ $\eta_{1\infty} = 0.38 = \text{const}; \xi_0 = \text{const}; W(0)_1 = k_1\eta_{1\infty}, W(0)_2 = k\xi_0^2$	2.7	k_1 k_2 ξ_0 $W(0)_1$ $W(0)_2$	$7.1 \cdot 10^{17}$ $7.8 \cdot 10^{16}$ 0.63 $2.7 \cdot 10^{17}$ $4.9 \cdot 10^{16}$	221.0 210.5 8.4 221.0 228.0
$\text{Cu}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$	120–180		$\eta = 0-0.3: W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta); \eta \geq 0.3: W(\eta) = k(1 - \omega)(\omega + \xi_0)^2,$ где $\omega = [\eta - \eta_{1\infty}(1 - e^{-k_1 t})]/(1 - \eta_{1\infty}); (m_0/V) \uparrow - k_1 \uparrow, k_2 \uparrow;$ $\eta_{1\infty} = 0.42 = \text{const}; \xi_0 = \text{const}; W(0)_1 = k_1\eta_{1\infty}, W(0)_2 = k\xi_0^2$	1.3	k_1 k_2 ξ_0 $W(0)_1$ $W(0)_2$	$1.3 \cdot 10^{11}$ $3.5 \cdot 10^2$ $1.2 \cdot 10^3$ $5.5 \cdot 10^{10}$ $4.2 \cdot 10^5$	137.5 50.5 35.5 137.5 72.0
$\text{Pb}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$	205–230		$\eta = 0 \div \eta_{W_{\min}}(0.16); W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta); \eta = \eta_{W_{\min}} \div \eta_{W_{\max}}(0.5-0.7);$ $W = W_{\min} + k_2(\eta - \eta_{W_{\min}}); (m_0/V) \uparrow - W(0) \uparrow, k_2 \uparrow, W_{\min} \uparrow, W_{\max} \uparrow,$ $\eta_{W_{\min}} \downarrow, \eta_{W_{\max}} \downarrow; W(0) = k_1\eta_{1\infty}$	3.83	k_1 $\eta_{1\infty}$ k_2 $W(0)$ $W_{\min}$	$4.7 \cdot 10^6$ $2.5 \cdot 10^4$ $4.2 \cdot 10^{10}$ $1.2 \cdot 10^{11}$ $8.7 \cdot 10^{11}$	74.0 39.0 104.5 113.0 117.0
Сокристаллизат $\text{Fe}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$ и $\text{Ba}(\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$, $\text{Fe}:\text{Ba} = 12$	270–310		$\eta = 0-0.3: W(\eta) = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0)^2; W(0) = k\xi_0^2$	2.7	k ξ_0 $W(0)$	$0.37 \cdot 10^3$ $2.8 \cdot 10^4$ $1.5 \cdot 10^{13}$	50.5 67.0 184.0
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} =$ $= 2 \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} +$ $+ 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	125–150		$\eta = 0 \div \eta_{W_{\min}}(<0.2); W(\eta) = k_1(1 - \eta); \eta = \eta_{W_{\min}} \div \eta_{W_{\max}};$ $W = W_{\min} + k_2(\eta - \eta_{W_{\min}}); (m_0/V) \uparrow - W(\eta) \approx \text{const}$	3.83	k_1 k_2 $W_{\min}$ $W_{\max}$ $\eta_{W_{\min}}$	$1.8 \cdot 10^4$ $1.0 \cdot 10^{16}$ $1.7 \cdot 10^{11}$ $8.3 \cdot 10^{15}$ $1.0 \cdot 10^7$	53.5 154.5 123.5 157.5 54.5
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	300–335		До $W_{\max}$: $W(\eta) = W(0) + k_1\eta$; после $W_{\max}$: $W(\eta) = k_2(1 - \eta);$ $(m_0/V) \uparrow - W(0) \uparrow, k_2 \uparrow, W_{\max} \uparrow, k_1 \approx \text{const}$	1.93	k_1 k_2 $W(0)$ $W_{\max}$	$1.3 \cdot 10^{24}$ $9.6 \cdot 10^{17}$ $4.7 \cdot 10^6$ $3.1 \cdot 10^{18}$	318.0 251.0 127.5 253.0

Примечание. Приняты следующие обозначения: $W = d\eta/dt$ — скорость превращения; $W(0)$ — начальная скорость превращения; $\eta = \alpha_t/\alpha$ — степень превращения; α_t, α — количество молей выделившихся газообразных продуктов на 1 моль исходного вещества в момент времени t и в конце превращения соответственно, $\eta_{1\infty} = \eta(t)/k_2 t \rightarrow 0, k_1 t \rightarrow \infty$; V — объем реакционного сосуда; $\uparrow, \downarrow$ — соответственно увеличение и уменьшение параметра, ξ_0 — константа, зависящая от m_0/V и T_{exp} .

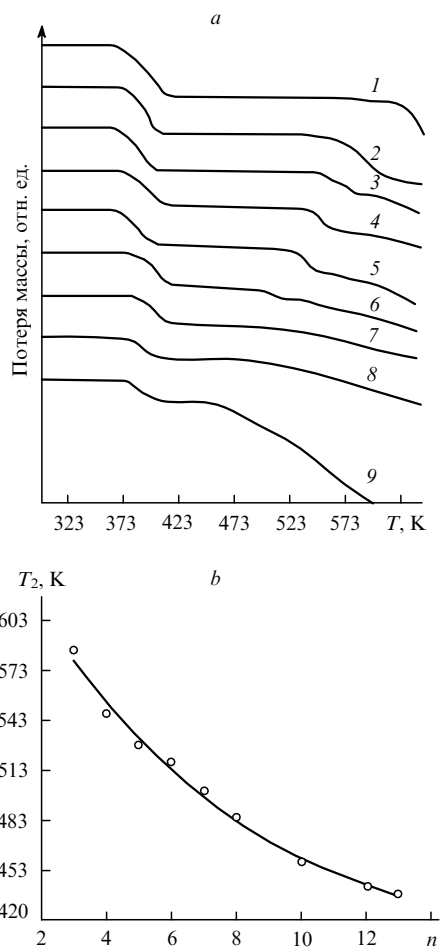


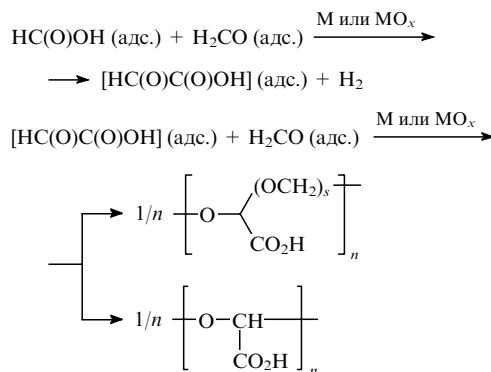
Рис. 7. Профили термограмм разложения карбоксилатов Ca^{II} (a) и зависимость начальной температуры разложения (T_2) от числа атомов С в алифатической цепи (b).⁷⁰ Скорость нагрева 10 град·мин⁻¹; $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 7 (5), 8 (6), 10 (7), 12 (8), 13 (9).

низкой степенью окисления металла, что связано, по-видимому, с достаточно низкими значениями редокс-потенциалов пар $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($E^\circ = +0.771 \text{ В}$) и $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ($E^\circ = +0.158 \text{ В}$).³¹

Состав летучих продуктов высоковакуумного пиролиза формиата меди в ячейке масс-спектрометра⁷⁴ в условиях, исключающих протекание вторичных реакций, указывает на сложный многоканальный процесс превращения. На ранних этапах распада (до степени превращения $\chi_\Sigma \approx 0.5$, χ_Σ — доля от суммарной интенсивности основных масс-пиков в конце распада, Σ означает суммирование по всем компонентам) одновременно образуются CO_2 , CO , H_2O и HCO_2H , причем $\chi_{\text{CO}_2} > \chi_{\text{H}_2\text{O}} \approx \chi_{\text{CO}} > \chi_{\text{HCO}_2\text{H}}$; далее выделение H_2O и CO практически прекращается — скорость их накопления мала и соответствует $W_{\min}(\chi_\Sigma)$.

Топография термического распада безводных металлоформиатов характеризуется целым рядом особенностей: кристаллы как исходных соединений, так и твердофазных продуктов распада имеют блочную структуру с сохранением их габитуса. Блоки достаточно пористые и «скреплены» в кристалл полимером предположительного состава $[\text{CH}(\text{R})-\text{O}]_s-[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{O}]_r$, где $r \ll s$. По-видимому, образование полимера в условиях СГА связано с каталитическим уплотнением (полимеризацией) газообразных продуктов распада — CO_2 , H_2 , CO , H_2O , HCO_2H — под действием формирующихся каталитически активных металлокластеров переходных металлов (схема 2).

Схема 2



Подобную картину образования полимерного продукта наблюдали ранее при термолитизе $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2$.⁷⁶

Согласно данным электронно-микроскопических (ЭМ) наблюдений, продукты распада солей металлов и предельных карбоновых кислот — частицы нуль-валентных металлов и(или) их оксидов размером менее 100 нм с узким распределением по размерам (табл. 6), по форме близкие к сферическим.

Таблица 6. Средний размер частиц и толщина полимерной оболочки для продуктов распада карбоксилатов металлов.^{75, 77}

Соединение	$T_{\text{exp}}, ^\circ\text{C}$	$d_s^f, \text{нм}^a$	$d_{\text{ЭМ}}, \text{нм}^b$	$\Delta L_{\text{об}}, \text{нм}^c$	Продукт ^d
$\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	270	27.0	20.0	3–5	Fe_3O_4
$\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_3$	270	~ 25.0	—	—	Fe_3O_4
$\text{Ni}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	210	~ 30.0	50.0	~ 4.0	Ni
$\text{Cu}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$	140	~ 30.0	~ 30.0	—	Cu
$\text{Cu}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot \text{МЭА (см.}^\circ)$	125	—	69–75	—	Cu
$\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (см.}^f)$	120	—	200–300	—	Cu
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	310	35.0	30.0	—	Fe_3O_4
$\text{Pb}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2$	220	~ 150.0	~ 3000.0	—	Pb
$\text{Pb}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot \text{МЭА}$	252	—	~ 3000.0 (~ 46.0 ^g)	—	Pb

^a Диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности твердых продуктов в конце распада; ^b средний диаметр частиц, рассчитанный из ЭМ-данных; ^c толщина полимерной оболочки; ^d по данным РФА и электронной дифрактометрии; ^e МЭА — моноэтаноламин; ^f гидразинокарбоксилат; ^g после ультразвуковой (УЗ) обработки.

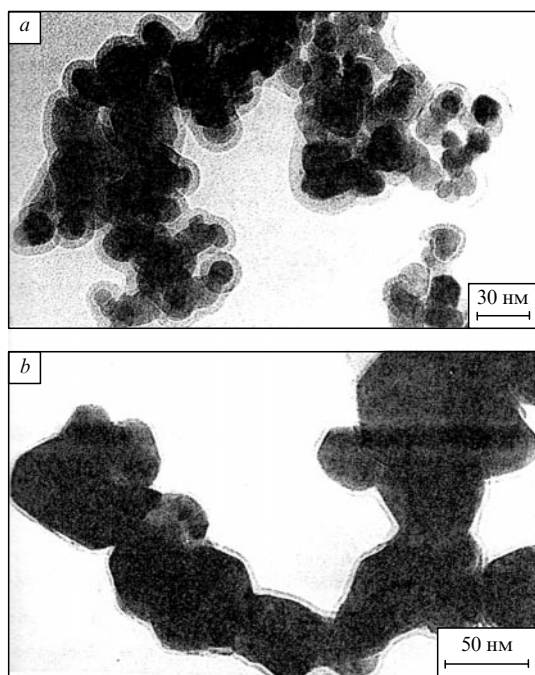


Рис. 8. Полимерная оболочка на частицах, образующихся при распаде $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (543 K) (a) и $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (483 K) (b) (неопубликованные данные авторов обзора).

Для образцов формиатов переходных металлов обнаружено явление самостабилизации дисперсных продуктов. В ходе превращения на поверхности электронно-плотных частиц продукта образуется менее электронно-плотная полимерная оболочка (рис. 8), выполняющая пассивирующую роль. Скорость образования полимерного продукта конкурирует со скоростью роста наночастиц. Толщина оболочки составляет 3–5 нм, а электронно-плотные частицы имеют размер 1.5–2.5 нм. Отметим, что на продуктах распада формиата Pb^{II} и оксалата Fe^{III} образования подобной оболочки не наблюдается.

Саморегулирующееся образование сферических частиц типа электронно-плотное ядро (металл или его оксид) — менее электронно-плотная оболочка (органический полимер) происходит также при термическом распаде монокарбоксилатов висмута с различной длиной алкильной цепи (оксоформиата, -каприлата, -лаурата и -стеарата).⁷⁸ В вакууме, инертной среде или в присутствии высококипящего (423–523 K) органического растворителя (например, бензильного спирта) получается порошкообразный нанокристаллический висмут, в то время как на воздухе — оксид висмута в различных полиморфных модификациях или его смесь с металлом. Первоначально образуются наноразмерные (1–2 нм) частицы висмута в упорядоченных слоистых структурах с межслоевым расстоянием ~5 нм, которые постепенно превращаются в кристаллические образования, укрупняющиеся до 50 нм (рис. 9) и стабилизированные полимером. Последний возникает, по-видимому, за счет уплотнения продуктов деградации карбоксильного фрагмента.

Окислительным взаимодействием этиленгликоля и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавкой азотной кислоты ($\text{pH} \approx 1.5$) получены полиядерные оксалатные комплексы меди.^{79, 80} В ходе их термолита при 563 K образуется оксид одновалент-

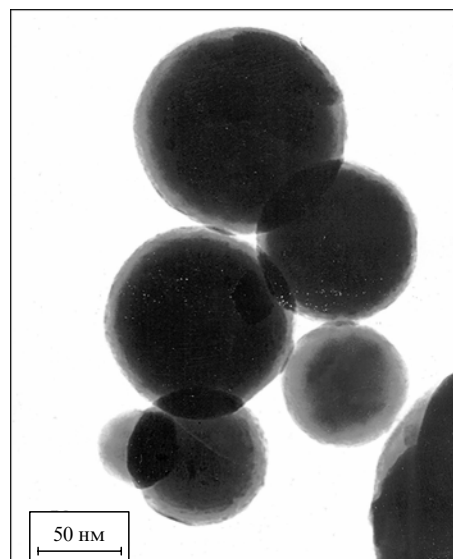


Рис. 9. Электронно-микроскопическая фотография сферических частиц металлического висмута, образующихся при восстановлении стеарата висмута в присутствии высококипящего спирта (<http://www.sbras.nsc.ru/win/sbras/rep/rep2003/tom1/nim.html>).

ной меди (куприт, Cu_2O), а при 1273 K — CuO . Полимерные структуры подобного типа могут формироваться также в случае 1,2- или 1,3-пропандиола и нитратов других металлов. В то же время реакция этиленгликоля с оксалатом марганца $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2$ или 3) сопровождается замещением молекулы воды и образованием нового сольватного комплекса $\text{MnC}_2\text{O}_4(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$.⁸¹ Термолит такого кристаллосольвата на воздухе приводит к квазиодномерной структуре Mn_3O_4 , или к Mn_2O_3 в виде «наносов», или к частицам MnO (в инертной атмосфере). Метастабильный MnO получают термолитом ацетата марганца в смеси олеиновой кислоты с триоктилamineм.⁸² При разложении этой соли в олеиламине при 473 K образуется 2D-структура — нанопластики размером 10.2×6.8 нм. Описано⁸³ также формирование наносфер MnO из комплекса $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с олеиламином при добавлении триоктилфосфина. Следует отметить, что наночастицы Mn_3O_4 со структурой «ядро-оболочка» были получены термолитом $\text{Mn}(\text{acac})_2$ (acac — ацетилацетонат) в олеиламине⁸⁴ или окислением MnO *N*-оксидом триметиламина.⁸⁵

При термолите комплекса $\text{Eu}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_{3-1,3,5}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученного из водного раствора нитрата европия и бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты, образуются одномерные нанопалочки Eu_2O_3 толщиной 10–20 нм, шириной 50–100 нм и длиной от сотен нанометров до нескольких микрометров.^{86–88} При температуре до 873 K на кривых ТГА зафиксированы две основные стадии потери массы: при 383 K — отщепление молекул воды, при 742 K — элиминирование органического лиганда; при этом одномерная кристаллическая нить формирующегося наноматериала (Eu_2O_3) сохраняется. Оксид Eu_2O_3 получен также в виде наночастиц различной формы: палочек,⁸⁹ нанопроволок,⁹⁰ полых сфер⁹¹ и нанотрубок.⁹² Внимание к таким структурам обусловлено их необычными физическими и химическими свойствами.⁹³ Например, допированный европием оксид иттрия (Eu^{3+} в решетке «хозяина» Y_2O_3) — красный неорганический люминофор, эффективный для применения в плазменных дисплеях

в виде полых сфер и малоэффективный в случае морфологии «ядро – оболочка».

Термическое разложение ацетата европия при 923 К в течение 3 сут в стальном реакторе в самогенерируемой атмосфере приводит к однофазным кристаллическим гексагональным нанопластинкам оксокарбоната европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.⁹⁴ В аналогичных условиях из ацетата цинка формируется люминесцентный ZnO в виде «нанокарандаша».⁹⁵

В литературе имеются разрозненные сведения о термораспаде ацетатов металлов в полимерных матрицах. Так, в ходе высокотемпературного (1273 К) термолиза ацетата кобальта, проводимого в присутствии полистирола (ПС), полиакриловой кислоты (ПАК) или полиметилвинилкетона (ПМВК), формируются металлополимерные композиты.⁹⁶ В результате карбонизации органической части образуется материал, содержащий кластеры металлического кобальта.

Следует упомянуть о синтезе монодисперсных оксидных наночастиц из субмикронных оксидных порошков, основанном на контролируемых процессах растворения – рекристаллизации. Так, при медленном растворении порошка гематита в смеси олеиновой кислоты с октадец-1-еном и последующем разложении образующейся соли формируются наночастицы Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении 3:2 со средним диаметром 12.1 нм.⁹⁷

3. Металлокомплексы

Один из наиболее простых и удобных методов получения монодисперсных наночастиц металлов — термическое разложение их комплексов, например ацетилацетонатов, карбониллов и др., в высококипящих растворителях. В присутствии ПАВ — олеиновой кислоты или олеиламина (иногда используют олеаты металлов, растворенные в октадецене) — термолиз таких соединений приводит к формированию монодисперсных частиц с однородной формой. Обычно процесс проводят при 573 К в атмосфере N_2 . В качестве альтернативы ПАВ могут выступать длинноцепочечные кислоты или амины. Например, стабилизация наночастиц кобальта диаметром 25–35 нм наблюдалась при термическом превращении бис(салицилидената) кобальта(II) в присутствии олеиламина.⁹⁸ Контролируемый термолиз $\text{Fe}_3(\text{OAc})_6(\text{OH})_2(\text{AcOH})$ в замкнутом реакторе в инертной атмосфере при 973 К приводит к формированию наночастиц ферромагнитного магнетита.⁹⁹

В то же время термическое разложение тетрагидрата оксалата железа(III) в динамической инертной атмосфере сопровождается формированием суперпарамагнитного оксида железа(III) в незначительных количествах. Основным интермедиатом при 483 К является FeC_2O_4 ,¹⁰⁰ а конечными продуктами — вюстит, $\alpha\text{-Fe}$ и магнетит. Термолиз исходного комплекса в окислительной атмосфере включает стадии дегидратации, восстановления до оксалата Fe^{II} и последующее декарбоксилирование до гематита.

Различные компоненты реакционной среды могут оказывать существенное влияние на специфический механизм роста и форму наночастиц. Установлено, что при термолизе олеата железа(III) в присутствии бромида тетраоктиламмония формируются нанокристаллы оксида железа октаэдрической структуры, а определяющей стадией этого процесса является превращение четвертичной аммониевой соли в бромид триоктиламмония.¹⁰¹

VI. Сопряженный процесс термолиза – формирования наночастиц и полимерной матрицы

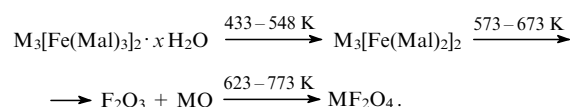
Для того чтобы сохранить частицы малых размеров с присущими им физико-химическими свойствами, необходимо их стабилизировать путем создания защитных оболочек. В настоящее время известны разные методы стабилизации наноразмерных частиц,¹⁰² некоторые из них уже были упомянуты выше. Особенно перспективной представляется саморегулирующаяся стабилизация высокодисперсных металлочастиц либо в виде металлосодержащих предшественников, либо в виде мономеров, которые далее подвергают полимеризации и термолизу.

1. Термические превращения солей неперелых карбоновых кислот

Термолиз металлосодержащих мономеров (солей неперелых моно- и дикарбоновых кислот) относительно малоизученная, интенсивно развивающаяся область исследований, которая является наилучшим воплощением идеи стабилизации наночастиц *in situ*. К таким соединениям относятся акрилаты (Acr), малеинаты (Mal), итаконаты (Itac) и фумараты (Fum) щелочных, щелочноземельных и переходных металлов.^{103, 104}

Большинство результатов изучения термических превращений металлосодержащих мономеров носят качественный характер.^{105–111} Например, начальные температуры распада акрилатов возрастают в следующем ряду металлов: $\text{Fe} < \text{Cr} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn}$, однако такие температуры ниже температуры распада полиакриловой кислоты. Вероятно, это связано с каталитическим влиянием ионов или наночастиц металлов на деструкцию полиакрилатных фрагментов. Предварительное γ -облучение (200–600 кГр) полиакрилатов Ni^{II} , Co^{II} и Cu^{II} и увеличение дозы облучения позволяют снизить начальные температуры распада.¹¹² Неизотермическими методами (ТГ, ДТГ, ДТА) в области температур 273–873 К (скорость нагрева 5 град·мин^{–1}) изучен термолиз малеинатов и фумаратов Cu^{II} и Zn^{II} (см.¹¹³). В процессе дегидратации комплексов оказалось, что термостойкость фумаратов меди и цинка выше устойчивости соответствующих малеинатов, дегидратированные фумараты и малеинаты меди по устойчивости были близки, а фумарат цинка был стабильнее малеината.

При исследовании термолиза феррималеинатов $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{Mal})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в статической воздушной атмосфере при температуре до 873 К установлены¹¹⁰ общие характеристики процесса разложения. Превращение многостадийное: сначала происходит дегидратация феррималеинатов до ферритов, после дегидратации Fe^{III} -предшественник превращается в промежуточный Fe^{II} -продукт $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{Mal})_2]_2$; затем при деструкции мономера выделяются оксид железа(III) и оксид металла (МО). Образование феррита MFe_2O_4 можно описать следующими реакциями:



Подобный механизм предложен и для разложения комплексных акрилатов состава $\text{M}(\text{phen})(\text{Acr})_2(\text{H}_2\text{O})_y$ (phen — фенантролин; $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ ($y = 0$), Ni^{II} ($y = 2$), Cu^{II} ($y = 1$), Zn^{II}

($y = 2$) (ТГ, ДТГ, воздух, 293–1273 К, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹).¹¹⁴ Для этих комплексов, за исключением цинксодержащего, все макростадии экзотермические. Твердофазными продуктами распада являются соответственно Mn₂O₃, NiO, CuO и ZnO.

Изучение термолита солей металлов и неперелых карбоновых кислот как в режиме термического анализа (ТА), так и в режиме СГА позволило выявить общую картину их превращений. Для них характерна последовательность трех основных, различающихся по температуре макростадий:⁷⁷ дегидратация (десольватация) исходных мономеров (403–473 К); твердофазная гомо- или сополимеризация дегидратированного мономера (мономеров) (473–573 К); декарбоксилирование образовавшегося полимера до металло-содержащей фазы и бескислородной полимерной матрицы (при температурах > 523 К, в случае карбоксилатов меди > 453 К), сопровождающееся интенсивным газовыделением.

Наиболее информативные количественные данные о кинетике и физикохимии термических превращений таких предшественников получены в условиях СГА в неизотермическом замкнутом реакторе.^{115–122} Были исследованы Cu₂(CH₂=CHCO₂)₄ (CuAcr₂), Co(CH₂=CHCO₂)₂·H₂O (CoAcr₂), Ni(CH₂=CHCO₂)₂·H₂O (NiAcr₂), Fe₃O(OH)·(CH₂=CHCO₂)₆·3 H₂O (FeAcr₃), [Fe₃O(OH)(O₂CCH=CH·CO₂)₆]·3 H₂O (FeMal₃), Co(O₂CCH=CHCO₂)₂·2 H₂O (CoMal₂), а также сокристаллизаты [Fe₃O(OH)(CH₂=CH·CO₂)₆]·[Co(CH₂=CHCO₂)₂]_{2,4}, (FeCoAcr₂) и [Fe₃O(OH)·(CH₂=CHCO₂)₆]·[Co(CH₂=CHCO₂)₂]_{1,5}·3 H₂O (Fe₂CoAcr₂).

Зависимость степени газовой выделения от времени $\eta(t)$ для этих соединений удовлетворительно описывается аппроксимирующей зависимостью

$$\eta(t) = \eta_{1f}[1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{1f})[1 - \exp(-k_2\tau)], \quad (10)$$

где k_1, k_2 — эффективные константы скорости превращения ($W = d\eta/dt$) на соответствующей стадии, $\eta_{1f} = \eta(t)$ при $k_2\tau \rightarrow 0$ и $k_1\tau \rightarrow \infty$, $\tau = t - t_0$, t_0 — время прогрева образца. Отметим, что отношение m_0/V практически не влияет на скорость превращения, что свидетельствует о протекании процесса термолита в конденсированной фазе.

В табл. 7 обобщены кинетические характеристики термпревращений исследованных соединений. Обращает на себя внимание тот факт, что при термолите FeAcr₃ наблюдаются две температурно-разделенные области газовой выделения с разными кинетическими параметрами: низкотемпературная (< 573 К) и высокотемпературная (> 573 К). Одним из объяснений этого явления может быть протекание двух параллельных процессов газовой выделения. По уменьшению способности к газовой выделению акрилатов МАcr_n металлы можно расположить в ряд: Cu ≥ Fe > Co > Ni. Продуктами термического превращения МАcr_n и ММал_n в газовой фазе являются^{106, 123} CO₂, CO, H₂, пары H₂O, акриловой (при термолите МАcr_n) и малеиновой (для ММал_n) кислот, C₂H₄ (для CuAcr₂), CH₄ (для CoAcr₂ и NiAcr₂). Твердые продукты превращения представляют собой внедренные в декарбоксилированный полимер частицы соответствующего металла

Таблица 7. Кинетические параметры термолита солей переходных металлов и неперелых карбоновых кислот.

Соединение	T _{exp} , °C	Параметр	$\eta_{1f}(\Delta\alpha_{\Sigma f}) = A \exp[-\Delta H/(RT)]$		k	$k = k_0 \exp[-E_a/(RT)]$		Ссылки
			A	ΔH , кДж·моль ⁻¹		k ₀ , с ⁻¹	E _a , кДж·моль ⁻¹	
CuAcr ₂	190–240	η_{1f}	1.8·10 ⁴	48.1	k_1	9.5·10 ¹¹	154.7	115
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	3.6	12.5	k_2	9.2·10 ¹¹	163.0	
CoAcr ₂	350–390	η_{1f}	1.0	0	k_1	3.0·10 ¹⁴	238.3	116
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.55	0	k_2	0	0	
FeAcr ₃	200–300	η_{1f}	1.0	0	k_1	4.2·10 ²¹	246.6	118
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.6·10 ²	25.5	k_2	0	0	
	300–370	η_{1f}	1.0	0	k_1	1.3·10 ⁶	127.5	
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.7·10 ²	26.3	k_2	0	0	
NiAcr ₂	300–380	η_{1f}	2.6	1.1	k_1	1.7·10 ¹⁷	242.4	117
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.4·10 ¹¹	125.4 (< 340°C)	k_2	7.5·10 ⁸	156.8	
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.2	10.5 (> 340°C)				
FeCoAcr ₂	340–390	$\eta_{1f} = 0.65$ (340°C)	—	—	k_1	2.3·10 ¹²	206.9	119, 120
		$\eta_{1f} = 0.45$ (390°C)	—	—	k_2	6.0·10 ⁸	137.9	
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	5.25·10 ²	7.5				
Fe ₂ CoAcr ₂	340–390	$\eta_{1f} = 0.50$ (340°C)	—	—	k_1	2.6·10 ¹²	204.8	119, 120
		$\eta_{1f} = 0.3$ (390°C)	—	—	k_2	6.6·10 ⁵	125.4	
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.9·10 ²	6.0				
CoMal ₂	340–370	η_{1f}	1.0	0	k_1	1.6·10 ⁶	125.4	121
		$\Delta\alpha_{\Sigma f}$	1.3·10 ²	23.4	k_2	0	0	
FeMal ₃	300–370	η_{1f}	0.59·10 ²	23.4	k_1	3.3·10 ⁷	133.8	122
		$\Delta\alpha_{\Sigma f} = 4.78$ (300°C)	—	—	k_2	1.0·10 ⁷	110.8	
		$\Delta\alpha_{\Sigma f} = 7.4$ (370°C)	—	—				

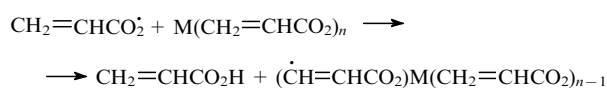
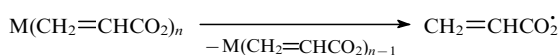
Примечание. $\eta = \Delta\alpha_{\Sigma f}/\Delta\alpha_{\Sigma f}$ — глубина превращения, где $\Delta\alpha_{\Sigma f} = \alpha_{\Sigma f} - \alpha_{\Sigma 0}$; $\Delta\alpha_{\Sigma f} = \alpha_{\Sigma f} - \alpha_{\Sigma 0}$; $\alpha_{\Sigma f}, \alpha_{\Sigma t}, \alpha_{\Sigma 0}$ — соответственно конечное, текущее и начальное общее число молей выделившихся газообразных продуктов распада на 1 моль исходного вещества при комнатной температуре ($\alpha_{\Sigma 0}$ связана с процессами дегидратации и полимеризации); $\eta_{1f} = \eta(t)$, $k_2 t \rightarrow 0$, $k_1 t \rightarrow 0$.

и(или) его оксида (в случае сокристаллизатов FeCoAsr_2 и $\text{Fe}_2\text{CoAsr}_2$ образуется феррит кобальта, CoFe_2O_4).

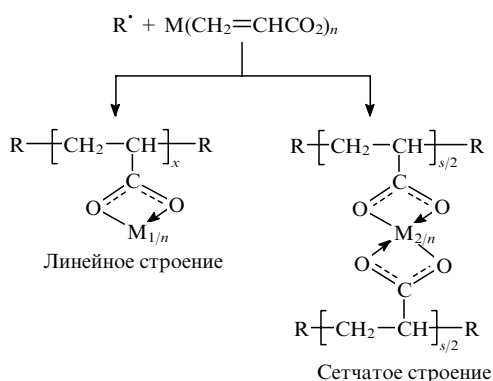
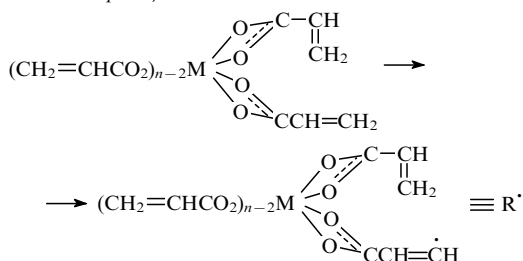
Анализ путей химических превращений показывает, что в предположении энергетической неравноценности связей $\text{M}-\text{O}$ в неперекрещенных карбоксилатах металлов первичным актом распада является образование радикалов: акрилового ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}^\bullet$) и малеинового ($^\bullet\text{OOCCH}=\text{CHCOO}^\bullet$) для акрилатов и малеинатов соответственно. Радикалы инициируют полимеризацию, затем следует стадия декарбоксилирования металлополимера. На схеме 3 в качестве примера приведен механизм термического распада акрилата.

Схема 3

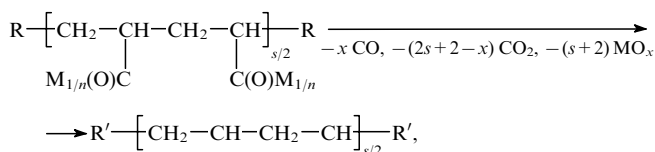
I. Иницирование



II. Полимеризация



III. Декарбоксилирование



$\text{R}' = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ — объединенный водородом декарбоксилированный диакрилатный фрагмент; MO_x — общая формула металла ($x = 0$) или его оксида ($x > 0$).

С учетом схемы 3, уравнений материального баланса и количественных данных по выходу газообразных и летучих продуктов термолитического разложения установлено, что состав твердой фазы в ходе превращения изменяется. Его можно представить следующим балансовым соотношением: для акрилатов $\text{MO}_r(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_{p-k}(\text{CH}_2=\text{CH})_k(\text{CH}=\text{CHCOO})_{q-l} \cdot (\text{CH}=\text{CH})_l$, а для малеинатов $\text{MO}_r(\text{CH}=\text{CHCOO})_{2p-k}(\text{C}=\text{C})_k \cdot (\text{C}=\text{CCO}_2)_{2q-l}(\text{C}=\text{C})_l$, где до начала декарбоксилирования

$r = k = l = 0$ ($r \neq 0$ в случае FeAsr_3), p и q — соответственно количество внутрицепных и концевых (обедненных водородом) карбоксилатных групп.

Важной, но редко обсуждаемой проблемой является исследование морфологии и топографии твердофазных продуктов термолитического разложения карбоксилатов, позволяющее расширить представления о физикохимии процесса. Исходные образцы MAcr_n и MMAI_n представляют собой оптически прозрачные, кристаллоподобные пористые частицы, которые характеризуются отсутствием кристалличности на расстояниях, сопоставимых с длиной волны проходящего света. Они обладают достаточно высокой удельной поверхностью ($S_{\text{sp}}^0 = 9-30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), причем термолитический процесс не приводит к ее существенному изменению. Однако в ряде случаев (для CuAsr_2 , CoAsr_2 , частично для NiAsr_2) наблюдается диспергирование крупных агрегатов, что приводит к снижению среднего размера частиц и к увеличению S_{sp} в 2–3 раза с

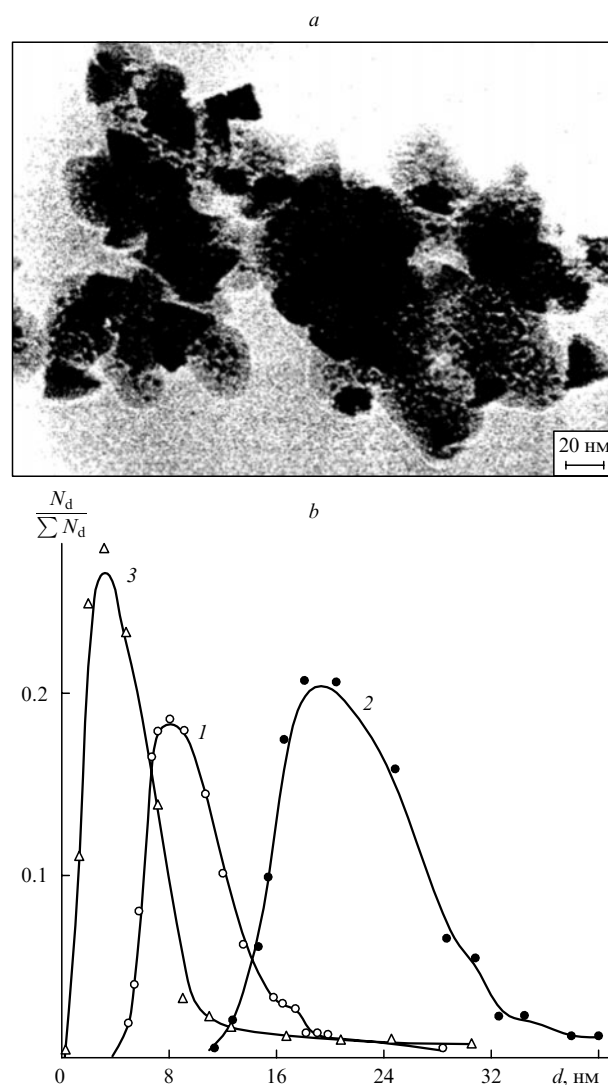


Рис. 10. Электронно-микроскопический снимок продукта термолитического разложения $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 623 К (а) и распределение по размерам металлосодержащих частиц (б).¹²¹
1 — $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

последующим ее уменьшением, обусловленным спеканием частиц.^{115, 116}

Уже на начальных стадиях (за времена прогрева образца) частицы теряют прозрачность, их поверхность становится «сахароподобной», что может быть результатом десольватационных процессов и свидетельствовать о существенной роли объемного гомогенного протекания реакции. Таким образом, термолиз таких соединений представляет собой гетерогенно-гомогенный процесс.^{117, 118, 120}

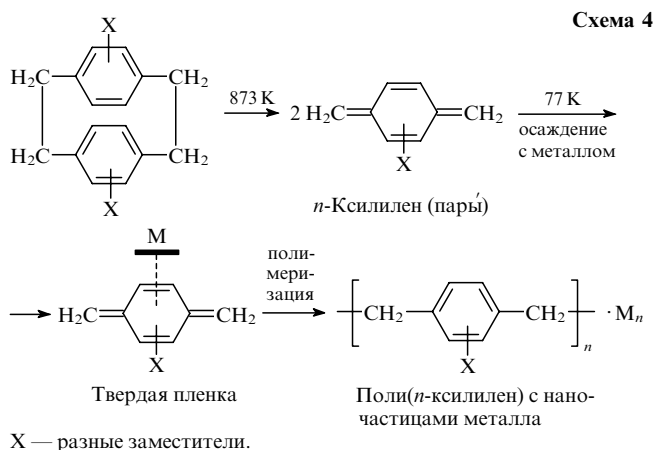
Средний размер декарбоксилированных металлополимерных частиц (данные по измерению S_{sp}) оценивается в ~ 20 – 30 нм в случае CuAc_2 и ~ 30 – 50 нм для CoAc_2 . Изучение микроструктуры образцов методами ЭМ и электронной дифракции^{117, 121} показало (рис. 10,а), что частицы характеризуются достаточно узким распределением по размерам, средним диаметром 4–9 нм (рис. 10,б) и расстоянием друг от друга в матрице в среднем 8–10 нм. Однородность распределения частиц в матрице и их узкое распределение по размерам, по-видимому, свидетельствуют о большой степени псевдогомогенности процессов декарбоксилирования и образования новой фазы. Следует отметить, что средний размер продуктов термолиза для солей предельных карбоновых кислот существенно выше, чем для непредельных (см. рис. 10,б).

Таким образом, термолиз солей непредельных карбоновых кислот и свойства продуктов указывают на одновременное протекание двух процессов — синтеза наночастиц и их стабилизации образующейся декарбоксилированной матрицей контролируемой толщины.

2. Сокоонденсация паров металла и мономера

Перспективным направлением представляется сочетание процесса термолиза с низкотемпературными методами внедрения наночастиц в полимеризационно-активные мономеры, например при получении наночастиц металлов в пленках поли(*n*-ксилилена). Этот метод заключается в одновременной сокоонденсации на охлаждаемой жидким азотом подложке паров металла (и/или полупроводника) и мономера — *n*-ксилилена, — который синтезируют пиролизом циклического ди-*n*-ксилилена ([2,2]парациклофана) (схема 4).^{124–126} Сокоонденсат подвергается низкотемпературной твердофазной полимеризации, что предотвращает агрегацию частиц металла на стадии формирования нанокompозита, в нанокompозитных пленках содержание металла достигает 50 об. %.

Принципиальная схема для реализации такого метода получения нанокompозитов приведена на рис. 11. Молекулы циклофана, проходя через пиролизную зону (~ 870 К), превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла и(или) молекулами полупроводника. Затем вследствие термической полимеризации образуется поли(*n*-ксилилен) либо его про-



изводное, а в полимерной матрице формируются наночастицы или кластеры размером от 1 до 20 нм (в зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы, характеризующиеся довольно узким распределением по размерам, в основном локализованы в аморфных областях полимера.^{127–129}

Данным способом в поли(*n*-ксилиленовых) пленках были стабилизированы наночастицы Ag, Zn, Cd, Pb,¹³⁰ Cr,¹³¹ Mn¹³² и др. Стабилизация наночастиц может осуществляться как путем формирования кластера металла в полимерной матрице, так и за счет образования π -комплексов d-металла с хиноидной формой *n*-ксилиленового мономера. Комплексообразование полимера с d-металлами приводит к модифицированию их свойств, и материал уже является не двухфазным, а однородным.

Аналогичную реакцию с *n*-ксилиеном можно предположить и в случае других металлов подгруппы хрома, марганца и железа.¹³² Однако целенаправленное изучение термостабильности таких супрамолекулярных ансамблей пока только начинается.

3. Способы формирования металл-углеродных нанокompозитов

Металл-углеродные нанокompозиты можно получать пиролизом волокон поливинилхлорида (ПВХ), поливинилового спирта (ПВС), ПАН, гидратцеллюлозы в условиях карбонизации и в присутствии металлосодержащих предшественников. Химическая стабильность таких материалов в значительной мере зависит от природы исходного полимера, условий термолиза и природы добавок (см., например,¹³³).

В последние годы проводятся интенсивные исследования углеродных (графитовых) наноструктурированных мембран — как по оптимизации селективного слоя, так и по изучению механизмов молекулярного транспорта в них. В работах^{134, 135} описано получение композитных мембран

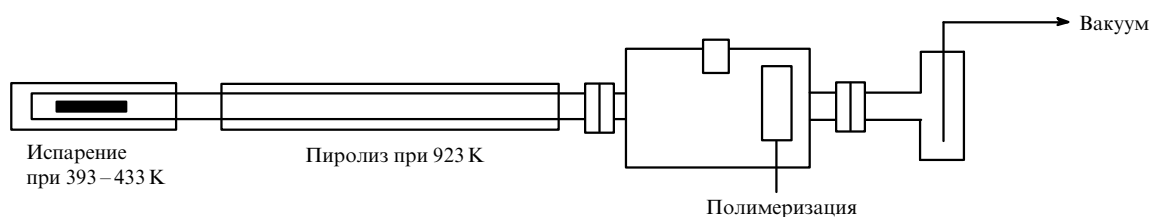
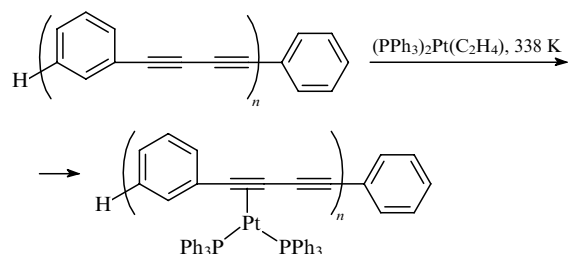


Рис. 11. Установка для получения нанокompозиционных пленок.¹²⁷

с улучшенными массообменными (селективностью, проницаемостью) и эксплуатационными (механической прочностью, термо- и химической стабильностью) характеристиками. Мембраны образуются путем карбонизации фенолоформальдегидных смол при нагреве до 973 К на керамических носителях. В качестве последних используют трубчатую или плоскую керамику (с размером пор от 40 нм до 5 мкм) на основе α - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , в том числе с дополнительными металлическими слоями (Cr, Ti, Mo). В случае добавок хрома формируется структура мембран, близкая к графиту.

Типичная процедура получения металл-углеродных нанокомпозитов состоит из нескольких стадий. За тщательным перемешиванием углеродного материала с водным раствором соли металла (чаще всего нитрата) следуют ультразвуковая гомогенизация, фильтрация и сушка на воздухе; завершается процесс термолизом при 870 К и пиролизом при более высоких температурах (иногда до 2070–2270 К в зависимости от состава композита).¹³⁶ Термостабильный углеродный нанокомпозит с включением металлической меди (размер наночастиц 10–80 нм) образуется при термолизе ПАН и CuCl_2 в присутствии азотной кислоты.¹³⁷ Таким путем могут быть получены и биметаллические нанокомпозиты. В частности, при последовательном наслаивании на ПАН соответствующих предшественников (в соотношении 1:1) и термолизе при 870 К формируется металл-углеродный нанокомпозит $\text{Au}-\text{Co}/\text{C}$.¹³⁸

Представляются перспективными подходы к внедрению металлосодержащих предшественников в стеклоуглеродные матрицы. Так, иммобилизацией (при 338 К) мономерных комплексов этиленбис(трифенилфосфин)платины(0) на поли(фенилендиэтиленовом) олигомере



и последующим пиролизом (до 873 К) удастся получить тонкие пленки допированного платиной стеклоуглерода. Платина формирует сферические частицы со средним диаметром 1.6 нм и узким распределением по размерам.¹³⁹ Существенно, что термолиз комплексов, не связанных с олигомером, приводит к значительному укрупнению (до 600 нм) частиц Pt.

Аналогичные способы получения композитных материалов используются достаточно часто. Например, высокотемпературным пиролизом (1623 К) диацетиленовых олигомеров, содержащих кластеры переходных металлов, синтезирована керамика состава $\text{M}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$).¹⁴⁰ При совместном пиролизе ферроцена и тиофена (1273–1423 К) образуются углеродные нанотрубки с частицами Fe, локализованными только внутри трубки;¹⁴¹ металлические кластеры, возникающие при термолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, катализируют образование углеродных наночастиц.¹⁴² Формирование металл-углеродных композитов наблюдается также в условиях лазерного пиролиза смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_2H_4 ; совместной карбонизации (1173 К) ферроцена и малеинового ангидрида или тетрафторэтилена;^{143, 144} контролируемого термолиза

Таблица 8. Рентгенографические характеристики Fe-композитных материалов.¹⁴⁹

Полимер	Количество Fe, %	ОКР, нм	Содержание кристаллической фазы, %
Поликарбонат	—	8.0	65
	0.5	9.0	60
	1	9.0	60
	5	10.0	50
	10	10.0	40
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	—	21.5	30
	1	21.5	30
	5	26.5	20
	10	25.0	15

Примечание. ОКР — область когерентного рассеяния.

кобальторганических соединений¹⁴⁵ и др. Пиролизом поли(фенилкарбина) $(\text{PhC})_n$ в смеси с HAuCl_4 при 873 К в восстановительной атмосфере ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$) получают аморфные углеродные нанокомпозитные пленки, содержащие наночастицы золота.¹⁴⁶ В таких процессах основной стадией является формирование наночастиц и их смешение с полимером.

Присутствие 1% карбонила металла катализирует процесс глубокой деструкции мезогенных пеков (специфических матриц с поликонденсированными ароматическими структурами, которые способны выполнять функции π -лигандов, стабилизирующих кластеры металлов).^{147, 148} Повышение содержания железа до 5% при полимеризации этилена и термолиз при 520 К приводят к появлению Fe-ПЭНП-композитов (ПЭНП — полиэтилен низкой плотности) со значительной долей структур, сходных со слоистыми соединениями графита.¹⁴⁹ По мере повышения содержания наночастиц в полимере увеличивается степень его аморфизации, что наглядно демонстрирует табл. 8.

Простой метод получения ферромагнитных 1D-нановолокон со структурой «ядро–оболочка» основан на взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с элементарной серой или теллуром при 970 К в закрытом реакторе и самогенерируемой атмосфере (технология RAPET).¹⁵⁰ В результате образуются наночастицы FeS/C и FeSe/C диаметром 80–100 нм и длиной в несколько микрометров, покрытые углеродной оболочкой. Полагают, что в этих условиях проявляется каталитический эффект железа, приводящий к формированию ориентированных углеродных нанотрубок, которые стабилизируют наночастицы халькогенидов. Методы, основанные на контролируемой карбонизации полимеров с последующей иммобилизацией наночастиц металлов (например, для изготовления высокотемпературных фильтров и газоразделительных мембран¹³⁴), в настоящее время успешно развиваются.

4. Термолиз металлосодержащих мономеров во фронтальном режиме

Одним из перспективных направлений саморегулируемого синтеза металлополимерных нанокомпозитов является фронтальная полимеризация (ФП) твердых металлосодержащих мономеров.^{151–155} Фронтальная полимеризация представляет собой процесс послойного, самоподдерживающегося химического превращения, когда локализованная

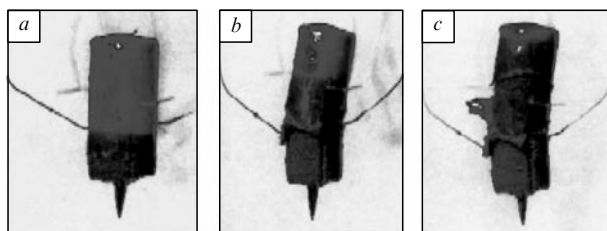


Рис. 12. Динамика распространения фронта полимеризации акриламидного комплекса Co^{II} (см.¹⁵³).
 а — через 20 с, б — через 45 с, в — через 55 с.

зона интенсивной реакции (фронт полимеризации) перемещается по объему полимеризуемого соединения. По сравнению с обычной объемной полимеризацией процесс ФП имеет ряд важных преимуществ: более низкие энергетические затраты, высокие скорости и малые времена реакции, более глубокие степени конверсии и возможность проведения полимеризации в твердофазных условиях.

Режим ФП осуществляется следующим образом. На короткий период времени (~ 10 с) в реакционную систему вносится тепловое возмущение («зажигание») путем нагревания малой части реагирующего объема с помощью электронагревательного устройства или стационарного внешнего теплоносителя, выведенного на заданную температуру. Дальнейшая полимеризация протекает за счет собственных ресурсов системы в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной смеси. При этом визуально наблюдаются появление зоны расплава (фазовый переход I-го рода) и изменение окраски, по перемещению границы которой и контролируется скорость реакции. Динамическая картина распространения такой полимеризационной волны приведена на рис. 12.

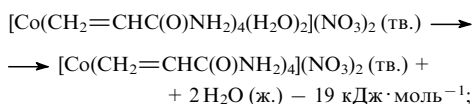
Явления ФП в твердых мономерах представлены в литературе весьма ограниченно.^{156, 157} Первым, и пока единственным, описанным случаем чисто термического инициирования ФП в конденсированной фазе является распад акриламидных (AAm) комплексов нитратов переходных металлов $[\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$; $n = 2, 3$; $x = 0, 2$. Изотермическая скорость газовой выделения (W) в статическом неизотермическом реакторе (режим СГА) в зависимости от степени превращения (η) удовлетворительно аппроксимируется (до $\eta \leq 0.9$) уравнением автокатализа первого порядка

$$W = \frac{d\eta}{dt} = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0),$$

где константы $k = 4.2 \cdot 10^7 \exp(-24000/RT) \text{ с}^{-1}$, $\xi_0 = 1.9 \cdot 10^2$.

Процесс превращения включает три макростадии:

1) дегидратацию мономера (333–358 К)



2) полимеризацию дегидратированного комплекса (373–413 К), сопровождающуюся взаимодействием паров H_2O с анионом NO_3^- и NH_2 -группой AAm-лиганда, в результате получают пары NH_3 и HNO_3

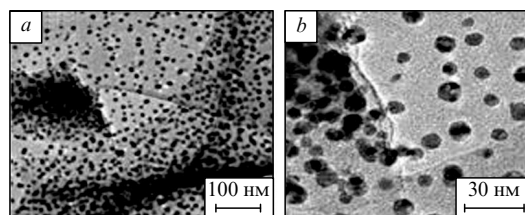
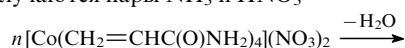
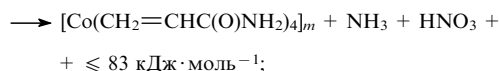


Рис. 13. Микрофотографии (в разных масштабах) сферических кобальтовых наночастиц в полимерной матрице, полученные с помощью ПЭМ.¹⁵⁸



3) термоокислительную деструкцию образовавшегося полимера (≥ 453 К) за счет взаимодействия с парами HNO_3 и реакционноспособными продуктами ее распада.

Последние две стадии экзотермические, что является одной из основных причин инициирования полимеризации и возникновения режима ФП. Дифрактограмма продукта, образовавшегося при термолитзе кобальтового комплекса при 673 К, имеет пики, соответствующие характеристическим линиям гранецентрированной кубической решетки β -кобальта. Микроструктура кобальтсодержащего продукта (рис. 13) представляет собой совокупность сферических наночастиц со средним размером 5–9 нм, гомогенно распределенных в полимерной матрице.^{158, 159}

Одновременно с появлением экспериментальных работ по ФП интенсивно развивались теоретические исследования по моделированию этого процесса. В настоящее время обсуждаются различные модельные механизмы ФП. Развитие фронта полимеризации в достаточно пористом мономере идеологически близко к формированию фронта горения.¹⁶⁰ Неудивительно, что теория теплового механизма перемещения фронта полимеризации (как и фронта горения) стала доминирующей, хотя были предложены и альтернативные (диффузионные) механизмы развития фронта,¹⁶¹ а также математическая модель¹⁶² ФП. В последней основной акцент сделан на изучение процесса теплообмена, осложненного фазовыми переходами в движущемся узком слое системы (одномерная сопряженная задача для двух полупространств с источником тепловыделения на движущейся границе сопряжения). Получена аналитическая функциональная зависимость температуры во фронте волны от скорости движения границы фазового перехода, согласующаяся с экспериментальными данными.

VII. Термолитз предшественников в полимерных матрицах

Возможны два варианта внедрения металлосодержащих предшественников в полимерную матрицу — *ex situ* и *in situ*.¹⁰² Процесс *ex situ* заключается в добавлении микроили наночастиц неорганического предшественника в готовый полимер и смешении. В то же время в методе *in situ* исходные наночастицы генерируются непосредственно в полимерной матрице в результате разложения самого макромолекулярного металлокомплекса или продуктов его превращения.

С практической точки зрения интересно использование термолитза полимеров, которые выступают как темплаты, для приготовления пористых неорганических мем-

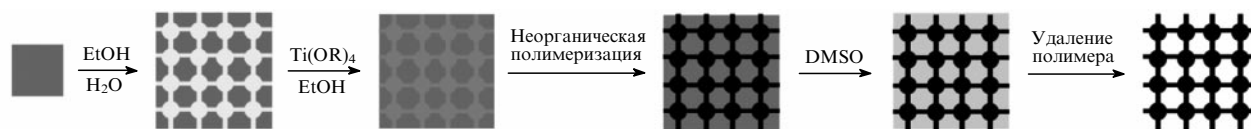


Рис. 14. Схема формирования неорганической Ti-сетки из полимерного геля.¹⁶⁷

бран.^{163–165} Последние обычно получают золь–гель-методом.¹⁰ После выжигания органической части в мембранах SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и др. образуются каналы с размерами от 1.5 до 10 нм. Такие мембраны можно применять в нанокатализе, солнечных ячейках или в качестве наноразмерных реакторов.¹⁶⁶

Описано использование в качестве темплатных агентов природных и синтетических полимеров, например геля агарозы (1.5–2.0 мас. %),¹⁶⁷ частично сшитого геля полиакриламида, приготовленного по методике из работы¹⁶⁸, или желатины с диаметром ячеек от 10 до 100 нм.¹⁶⁹ После формирования неорганической Ti-сетки полимер выжигают при 773–873 К, на этой же стадии мембрана спекается до монолитной пористой структуры. Образуется фаза TiO_2 (рутила) со средним размером частиц 23.6 нм, тогда как при высокотемпературном (1223 К) отжиге частицы укрупняются и достигают размеров 50.4 нм. Общая схема процесса представлена на рис. 14.

Еще одним примером такого подхода может служить формирование нанокристаллов гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — основного костного и зубного строительного материала. Водные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ смешивают в присутствии коллоидного раствора бычьего сывороточного альбумина ($M_w = 66$ кДа),¹⁷⁰ подвергнутого УЗ-облучению. При этом формируются аморфные наночастицы волокнистой сетчатой структуры с широким распределением по размерам. Вероятно, при УЗ-облучении глобулярная структура белка превращается в линейную, образующиеся радикалы $\text{HO}^\bullet$ «сшивают» цепь за счет окисления SH-групп, а отрицательно заряженные группы COO^- стабилизируют частицы кальцийфосфата. Кальцинация такого предшественника приводит к разрушению белка и к образованию наночастиц, размер которых зависит от концентрации альбумина. При концентрации $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ формируются почти сферические частицы размером 25–100 нм, а также короткие стержнеобразные кристаллы размером от $40 \text{ нм} \times 75 \text{ нм}$ до $70 \text{ нм} \times 150 \text{ нм}$ (рис. 15).

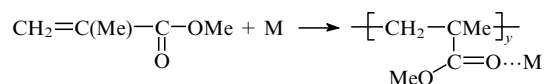
В ходе пиролиза полимеры могут выступать и в качестве реагентов. Например, неоднократно отмечалось формиро-

вание карбидов металлов, при котором «поставщиком» атомов углерода выступала полимерная матрица. Кроме того, H_2 , CO и другие газообразные продукты термолиты полимеров служат восстанавливающими агентами для различных компонентов реакционной смеси.

1. Влияние металлосодержащих компонентов на деструкцию полимерной матрицы

Термическая деструкция полимеров связана с развитием цепного процесса, который инициируется образованием углерод-центрированных радикалов ($\text{R}^\bullet$) вследствие разрыва химических связей в макромолекуле.^{28, 29, 171, 172} Продукты термодеструкции — низкомолекулярные летучие соединения сложного состава, в том числе мономеры, и нелетучий остаток, образующий при высоких температурах карбонизованную (коксаобразную) структуру. При термоокислительной деструкции полимеров первичными продуктами являются гидропероксиды, при распаде которых образуются радикалы $\text{RO}_2^\bullet$, приводящие к автокаталитическому разрушению полимера. Один из путей стабилизации полимерной матрицы, разлагающейся по радикальному механизму, связан с обрывом кинетических цепей за счет взаимодействия ингибитора с радикалами $\text{R}^\bullet$ или $\text{RO}_2^\bullet$ и превращения их в малоактивные или инертные продукты.

Полимеры можно стабилизировать путем введения в них соединений-акцепторов. Они позволяют либо удалять из полимера, либо дезактивировать вещества, которые инициируют зарождение цепей (кислород, активные примеси и др.). Один из эффективных способов воздействия на термическую и термоокислительную деструкцию — введение в полимерную матрицу высокодисперсных металлосодержащих предшественников, которые могут как ингибировать, так и катализировать процесс разложения полимера. Так, введение в ПММА (молекулярной массы 270–500 кДа) на стадии полимеризации предварительно диспергированных частиц металлов (до 2% Au , Cu , Pd , Ga , In , Sn , Sb , Bi) существенно влияет на кинетические параметры деструкции. По-видимому, металлополимер образуется по схеме



Пиролиз металлополимера протекает как реакция нулевого порядка. Наилучшие результаты (по энергии активации и температуре начала распада) показала система Au –ПММА, которой, как и металлическому золоту, свойственна значительная устойчивость к окислению. В случае Ga (легко окисляющегося металла) наблюдаются наиболее низкие значения параметров термостабильности (табл. 9).

Введение в ПЭНП небольшого количества (0.05–1.00%) атомов железа приводит к ощутимому повышению термостабильности композита по сравнению с чистым полимером, а температура разложения системы нано- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ –ПС, полученной из коллоидного водного раствора FeOOH в

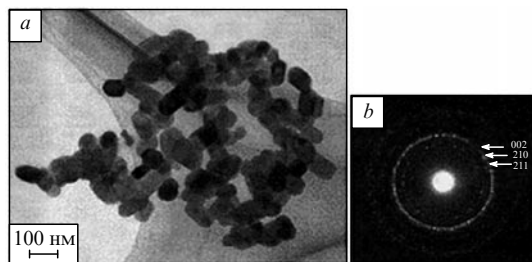


Рис. 15. Электронная микрофотография нанокристаллов гидроксиапатита с бычьим сывороточным альбумином (a) и дифракционная картина, полученная методом электронной дифракции (b).¹⁷⁰

Таблица 9. Кинетические параметры (предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и энергия активации) и температура разложения металлосодержащих полиметилметакрилатов.¹⁷³

Металл	$A, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T_d, \text{К}$
Au	$2.6 \cdot 10^4$	99.3	573
Bi	$2.3 \cdot 10^2$	78.9	598
In	$1.4 \cdot 10^2$	74.2	548
Cu	$2.4 \cdot 10^2$	70.6	513
Sb	25.0	63.9	548
Pd	15.0	61.5	523
Sn	14.0	61.0	523
Ga	4.3	51.5	473

результате многочасового перемешивания и последующего испарения, повышается на $\sim 97^\circ$ по сравнению с таковой для чистого ПС.^{174–176}

2. Системы соль металла – полимерная матрица

В работе¹⁷⁷ описан термолит полимерных композитов с внедренными в матрицу галогенидами металлов MX_n ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zn}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$), который характеризуется сложной картиной превращений. Наряду с задачами получения высокодисперсных металлосодержащих продуктов исследования такого процесса представляют интерес для защиты полимерных материалов от воздействия пламени и для поиска экологически чистых антипиренов (в качестве альтернативы токсичным добавкам^{178–180}).

Распад полимерной матрицы в композициях MX_n –ПММА ($\text{MX}_n = \text{CrCl}_3, \text{MnCl}_2, \text{ZnBr}_2$) связан, в первую

очередь, с ее деструкцией. Она происходит при температурах ниже температуры деструкции чистого ПММА (~ 647 – 690 К): при ~ 430 (для ZnBr_2),¹⁸¹ ~ 490 (для MnCl_2),¹⁸¹ $\sim 520 \text{ К}$ (для CrCl_3).¹⁸² Замена ZnBr_2 на ZnCl_2 приводит к повышению температуры деструкции до величины, близкой к таковой для индивидуального ПММА.¹⁸²

Нагревание хлорида хрома(III) в композиции с ПММА до 520 – 970 К приводит к $\sim 62\%$ -ной потере массы композита,¹⁸³ обусловленной потерей летучего мономера, оксидов углерода, HCl , следов метана и неидентифицированных низкомолекулярных органических продуктов. В конденсированной фазе наряду с ненасыщенными олигомерами остаются твердые ангидрид и оксиды хрома. Предполагают,^{181, 183–185} что деструкция системы CrCl_3 –ПММА протекает по радикальному механизму, основные этапы которого (схема 5) связаны с предварительной координацией атома хрома карбонильной группой ПММА и последующим отрывом атома хлора; взаимодействием атома хлора с атомом водорода ПММА; миграцией сложноэфирной метильной группы к главной цепи ПММА с образованием хромкарбоксилатной соли и распадом ее до ангидрида; стабилизацией полимера хромкарбоксилатом или путем сшивания полимерных радикалов, генерированных на предыдущих стадиях.

Обсуждается механизм термодеструкции композиции MnCl_2 –ПММА при 370 – 870 К .¹⁸⁵ Предполагают, что в этом случае процесс инициируется метокси- и метильными радикалами, возникающими при разрыве карбонильных связей в ПММА, однако хлорид марганца ускоряет начальную деполимеризацию. Оксид марганца, являющийся одним из конечных твердофазных продуктов термолита, образуется в результате взаимодействия карбоксильного радикала с MnCl_2 и его последующего превращения в марганцевый интермедиат, связанный с цепью ПММА (схема 6).

Схема 5

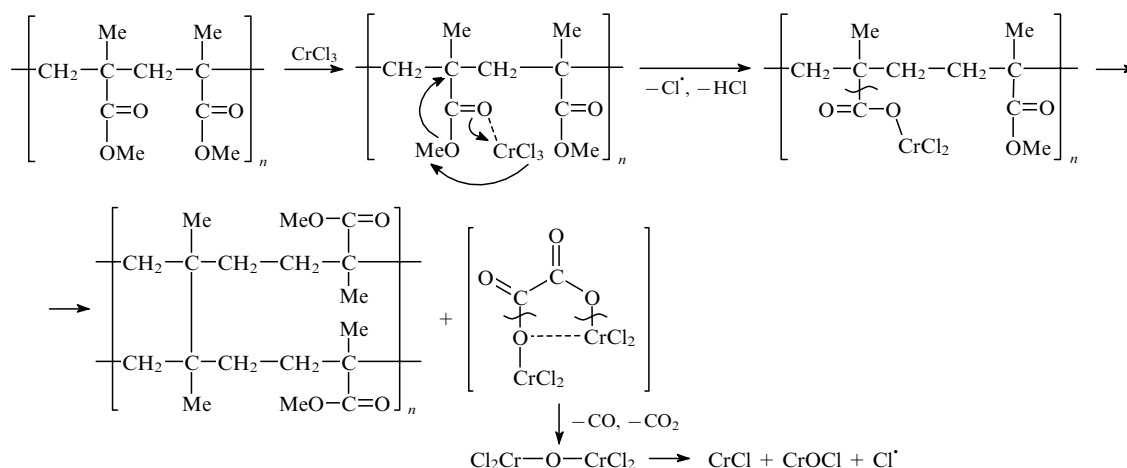
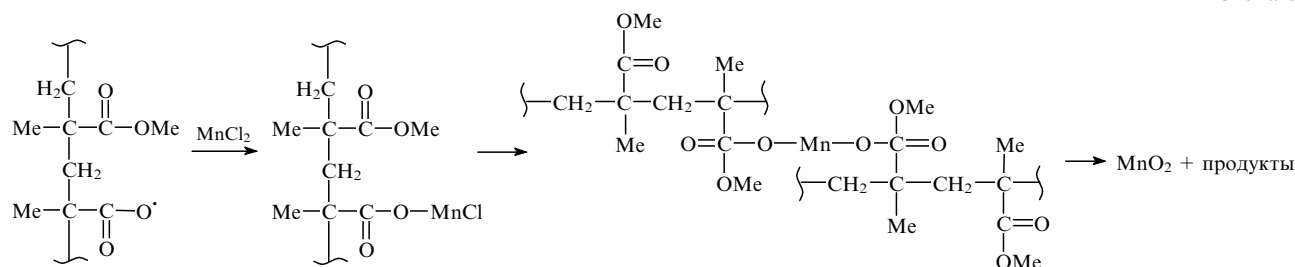


Схема 6

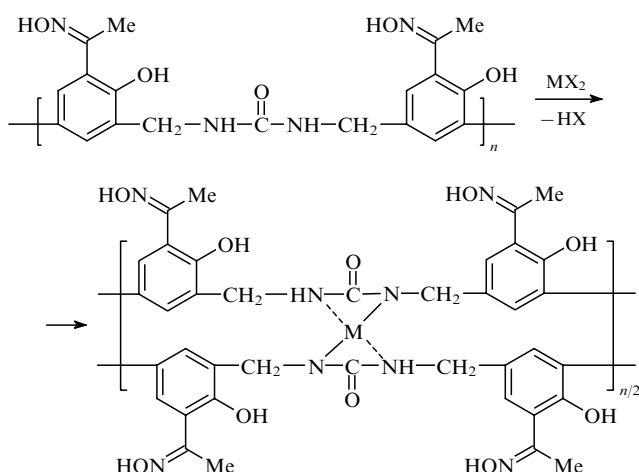


3. Термолиз комплексных соединений в полимерных матрицах

Возможны два принципиально различных варианта проведения термолиза координационных соединений в полимерной матрице — введение металлокомплексов в матрицу традиционного типа и непосредственное формирование макромолекулярного металлокомплекса, обычно хелатной структуры.

Так, полимерные матрицы, содержащие способные к комплексообразованию группы (амино-, амидо-, гидроксисамин-, гидроксигруппы), взаимодействуют с MX_n ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{VO}, \text{UO}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Ti}^{\text{IV}}$) с образованием соответствующих аддуктов (схема 7).¹⁸⁶ Термическая стабильность металлокомплексов уменьшается в ряду металлов $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{UO} > \text{Zr} > \text{VO}$, а наиболее стабильны полимеры, не координирующие металл. Этот же ряд наблюдали и в случае сополимеров диаминоалканов с основанием Шиффа — 5,5'-метиленис(3-бромсалицилальдегидом).^{186, 187}

Схема 7



Проанализированы пути термических превращений макромолекулярных металлохелатов.^{188–197} Так, термолиз макрохелатов меди и полиакриламидоксимных волокон протекает в три температурно-разделенные стадии: при 398–603 К (потеря массы 14.3%), 603–715 К (10.8%), 715–965 К (10.8%).¹⁹⁸ Основная потеря массы наблюдается на стадии превращения исходного полимера.

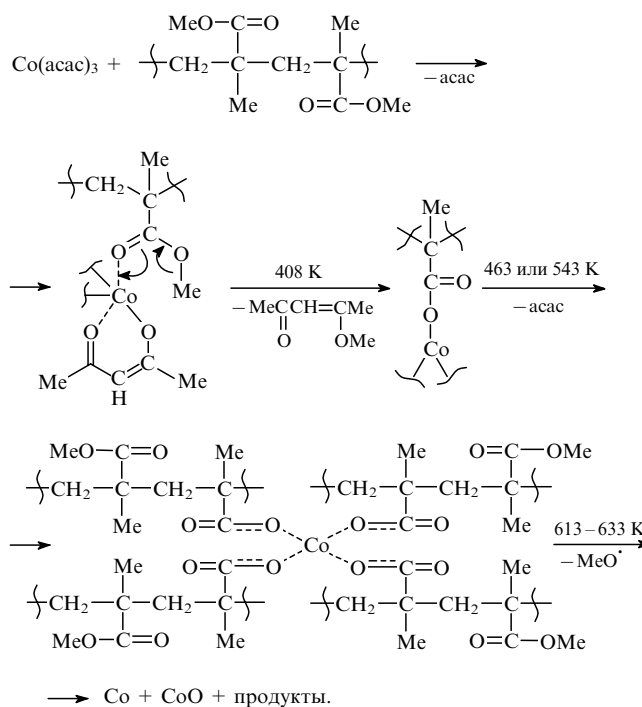
Изучено термическое поведение (в области температур 473–1073 К) макромолекулярных хелатов Cu^{II} и Co^{II} с сополимером *N*-фенилмалеимида и акриловой кислоты, варьировалось соотношение сомономеров и использовались различные методы связывания металлов.¹⁹⁹ Увеличение числа звеньев *N*-фенилмалеимида в сополимерной цепи в ряде случаев повышает термостабильность и температуру стеклования (T_g) макрокомплекса, однако это изменение не так существенно, как можно было ожидать (в оптимальных вариантах с 623 до 646 К, а для некоторых составов сополимера — даже понижение до 488 К).

Необычно протекают процессы высокотемпературной пиролизической карбонизации предшественников, содержащих крупные органические лиганды. Так, в инертной атмосфере из комплексов рутения состава $[\text{RuL}_3]\text{X}_2$ (L — бипиридин (bipy), фенантролин; $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$) получен рутений-углеродный композит с содержанием рутения 20–32 мас.%.²⁰⁰ Это результат многоступенчатого процесса

деструкции органического лиганда. При нагревании до 873 К заканчивается интенсивное разложение комплекса с выделением его фрагментов — ионов пиридиния и бипиридиния. Далее происходит деструкция образовавшегося конденсированного материала с выделением легких углеводородных частиц. Ru-Содержащие композиты, полученные при 873–973 К, имеют достаточно высокую удельную поверхность ($424\text{--}477 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в то время как кластеры рутения практически рентгеноаморфны. Высокодисперсные ($d \approx 1.5\text{--}2.0 \text{ нм}$) и довольно однородные по размеру частицы рутения в Ru/C-композите имеют форму плоских шестиугольников, которые объединены в ассоциаты. В процессе пиролиза вокруг шестиугольников формируются огибающие слои турбостратного, графитоподобного углерода, которые образуются при карбонизации органического лиганда. Параллельно ориентированные турбостратные слои углерода с межслоевым расстоянием $\sim 0.34 \text{ нм}$ плотно прилегают к частицам рутения, предотвращая их спекание в жестких условиях пиролиза (973 К). Таким образом, строение полученного композита можно представить совокупностью сфер (клубочков), в центре которых находится наночастица рутения («ядро»), а внешняя оболочка выложена слоями турбостратного углерода («оболочка»).

Широкое распространение получили системы ацетил-ацетонаты металлов — полимерная матрица. В процессе термолиза $\text{M}(\text{acac})_n$ могут выполнять двойную функцию. С одной стороны, при распаде $\text{M}(\text{acac})_n$ формируются метал-лосодержащие нанопродукты, с другой — комплекс инициирует деполимеризацию и деструкцию полимерной матрицы. В этом отношении показательны подробные термово-лнометрические и термогравиметрические исследования термораспада систем $\text{Co}(\text{acac})_3\text{--ПММА}$ и $\text{Mn}(\text{acac})_3\text{--ПММА}$ в широком интервале соотношений $\text{M}(\text{acac})_3 : \text{ПММА}$ (от 1 : 10 до 1 : 400).^{177, 201, 202} Для разложения Co-композиции характерны четыре стадии, соответствующие максимальным температурам 405, 460, 540 и 610–630 К (схема 8).

Схема 8



Первая стадия связана с постепенным восстановлением $\text{Co}(\text{acac})_3$ и образованием ацетилацетона и $\text{Co}(\text{acac})_2$, кото-

Таблица 10. Термостабильность ПММА и его комплексов с $\text{Mn}(\text{асас})_3$.²⁰²

Полимер	Число звеньев мономера на 1 молекулу $\text{Mn}(\text{асас})_3$	T_d , К	$T_{\max}$, К
Высокомолекулярный ПММА	См. ^а	483	623
	50	403	638
	10	398	673
Низкомолекулярный ПММА	См. ^а	493	633
	50	403	638
	10	403	673

^а Чистый полимер.

рый координируется ненасыщенными концевыми группами ПММА. Распад этого комплекса сопровождается выделением мономера — основного продукта разложения. На второй и третьей стадиях продолжается накопление мономера за счет восстановления Co^{III} до Co^{II} и последующей деполимеризации оставшихся концевых групп. Одновременно $\text{Co}(\text{асас})_2$ может координироваться эфирными группами, ускоряя их деструкцию с образованием метоксильных радикалов ($\text{MeO}^\bullet$). Последние, в свою очередь, атакуют сложноэфирные группы, превращая их в ангидридные фрагменты. Четвертая стадия характеризуется наиболее сильным газовыделением, в основном неконденсируемых газов.

Близкая картина наблюдается и при термическом распаде $\text{Mn}(\text{асас})_3$ в ПММА: разложение начинается при 395 К (т.е. при более низкой температуре, чем в случае чистого ПММА), однако основной процесс протекает при более высоких температурах. Это подтверждают результаты сопо-

ставления температур начала разложения (T_d) и основного распада ($T_{\max}$), приведенные в табл. 10.

Для формирования родиевых нанокристаллов различной формы (мультистручков, кубических, рожкообразных, куб-октаэдров) представляет интерес термолит $\text{Rh}(\text{асас})_3$ в присутствии восстановителей — полиолов.²⁰³ Удобный метод получения таких защищенных полимером монодисперсных наночастиц родия (размер 5–15 нм) заключается также в одностадийном восстановлении комплекса родия $\text{Rh}(\text{асас})_3$ в присутствии бутан-1,4-диола и поливинилпирролидона ($M_w = 55$ кДа) при температурах 240–300 К.²⁰⁴ Образуются частицы треугольной, пяти- и шестиугольной форм, из которых на поверхности кремния могут быть образованы пленки Ленгмюра–Блоджетт (рис. 16). Так, частицы со средним размером 7.7 нм содержат 38% шестиугольных, 20% пятиугольных и 14% треугольных нанокристаллов (см. рис. 16, *d*), при изменении температуры процесса размер частиц и содержание различных форм изменяются. При одинаковых условиях термолита размер нанокристаллов увеличивается в ряду шестиугольные < пятиугольные < треугольные, что обусловлено их термодинамической устойчивостью.

4. Термолит систем металлоорганическое соединение – полимерная матрица

В последние годы большое внимание привлекают композиты на основе ионов металлов, координированных с полидентатными органическими лигандами каркаса (полимерного или неорганического), благодаря их широкой области практического применения. Такие материалы используются в качестве сенсоров,^{205,206} в нелинейной оптике,²⁰⁷ при разделении и молекулярном узнавании,²⁰⁸ для аккумуляции газов,^{209,210} в катализе,²¹¹ в источниках хранения информации и энергии, в биомедицине и др.

Как отмечалось выше, в результате термического разложения индивидуальных металлоорганических соединений образуются металлические наночастицы или (в окислительной атмосфере) их оксиды. Для продуктов термолита характерна высокая реакционная способность, особенно при зарождении и на ранней стадии роста нанокластеров в конденсированной фазе. Наиболее удобным способом получения разнообразных металлоксидных нанокристаллов с хорошо охарактеризованными размерами, морфологией, фазовым составом и структурой является простой и экономичный негидролитический способ — технология «bottom up» (дословно — «снизу вверх»). Он заключается в термолите алкоксосоединений и их производных в высококипящих органических растворителях (см., например, работу²¹²). В особенности это относится к получению оксидов марганца — важных продуктов для катализа, электроники, изготовления магнитных материалов.

Из сравнительно простых способов упомянем синтез наночастиц оксидов ванадия, стабилизированных углеродной оболочкой.²¹³ Термолит при 973 К оксотриэтоксид ванадия $\text{VO}(\text{OEt})_3$ в закрытом реакторе и в самогенерирующейся атмосфере приводит к формированию покрытых углеродом наночастиц ромбоэдрического V_2O_3 со структурой «ядро–оболочка» и диаметром ~55 нм. При дальнейшей термообработке продукта на воздухе при 723 К в течение 2 ч образуется орторомбический V_2O_5 ,[†] также покрытый обо-

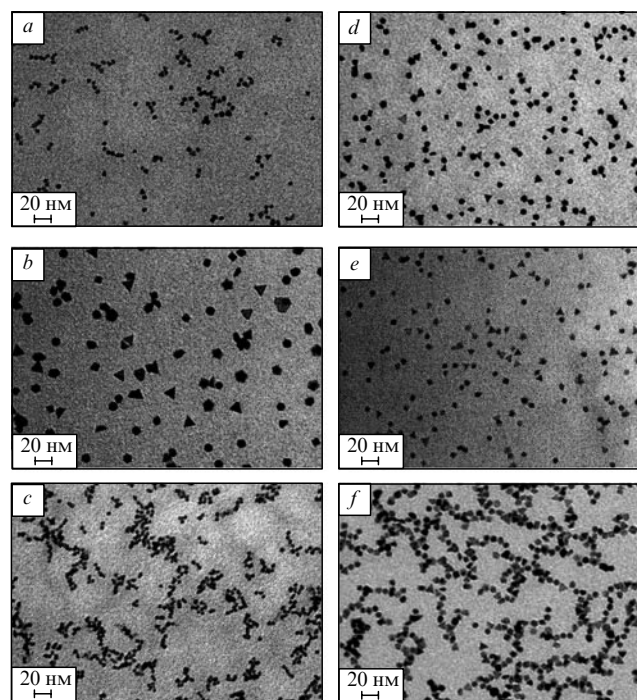
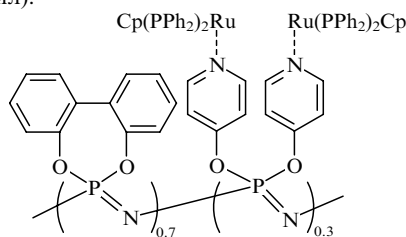


Рис. 16. ПЭМ-Изображения нанокристаллов Rh с размерами 6.5 (*a*), 13.5 (*b*), 5.4 (*c*), 7.7 (*d*), 8.3 (*e*) и 9.3 нм (*f*), полученных при термолите $\text{Rh}(\text{асас})_3$ при температурах 468 (*d*), 478 (*b*, *e*) и 498 К (*a*, *c*, *f*).²⁰⁴

[†] Среди известных оксидов ванадия (V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 и VO) наибольшей стабильностью обладает оксид в высшем валентном состоянии (V_2O_5) — окислитель с амфотерными свойствами.²¹⁴

лочкой (размер частиц ~ 250 нм). Эти материалы обладают фотолюминесцентными свойствами.²¹⁴

Сферические наночастицы рутения образуются при термоллизе на воздухе металлоорганического сополимера, формула которого приведена ниже (Ср — цикlopentadiенил).²¹⁵



При облучении ускоренными электронами кластера $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2]_n$ ($n \approx 1000$) получена наноцепь из атомов рутения.⁴⁸ Пиролиз кластера $\text{Os}_2(\mu\text{-I})_2(\text{CO})_6$ приводит к образованию палочкообразных металлических частиц.²¹⁶ Металлоорганический полимер $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_\infty$ с планарной структурой и зигзагообразной конформацией является потенциальным предшественником для синтеза различных наноматериалов, в частности для формирования цепочечных наночастиц, при удалении карбонильного лиганда.²¹⁷ Термолиз $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_\infty$ на поверхности SiO_2 при 443 К приводит к формированию нановолокон с длиной ~ 2 мкм и толщиной ~ 30 нм. При термическом разложении кластера $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в нанопорах мембран Al_2O_3 (размером 100 нм) формируются нановолокна с диаметром 10 нм, при повышении температуры до 553 К структура таких образований становится нерегулярной.

Особый интерес вызывает образование карбидов тугоплавких металлов в ходе пиролиза различных металлоорганических предшественников. Например, температура плавления карбида гафния составляет 4201 ± 20 К, а карбида тантала — 4256 К. Образование карбидов металлов наблюдали²¹⁸ в ходе пиролитического (523–623 К) элиминирования цикlopentadiенильных колец из комплексов Cp_2HfR_2 , где $\text{R} = \text{Cl}, \text{NEt}_2, \text{Bu}^n$ (см.²¹⁹), а также при высоковакуумном термическом распаде (523 К, ~ 1 Па) паров тетраэнопентилтитана(IV) ($\text{Ti}(\text{neo-C}_5\text{H}_{11})_4$).²²⁰ При разложении при 873 и 1273 К размер частиц формирующихся нанокомпозитов находится в пределах 10–50 нм.²²¹ Они имеют характерное строение — плотное ядро (карбид и оксид металла), окруженное менее плотной полимерной оболочкой.

Для получения тонкослойных высокотемпературных покрытий методом центрифугирования на полированных кремниевых подложках формировали пленки керамоматричных композитов, содержащих высокодисперсный карбид тантала.²²² Использовали раствор $\text{Ta}(\text{OC}_5\text{H}_{11-n})_5$ с добавлением фенолформальдегидной смолы в количестве, достаточном для обеспечения определенного соотношения С:Та. Процесс проводили при умеренных температурах (1073–1473 К) и пониженном давлении ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ атм). Полученные пленки представляли собой карбид тантала и состояли из сферических частиц со средним диаметром ~ 50 нм (рис. 17).²²³

Аналогично в присутствии полимеров разлагаются и другие термически нестойкие предшественники — π -аллильные комплексы, карбонилы, нитрозины металлов и др. Так, бис(арен)хром, химически связанный с ПАК, при 433 К термолизируется до окисленной формы $[\text{Ar}_2\text{Cr}]^+\text{OH}^-$, полимер при этом не изменяется. Выше 573 К происходит выделение цианистых соединений и аммиака²²⁴ и образуется материал,

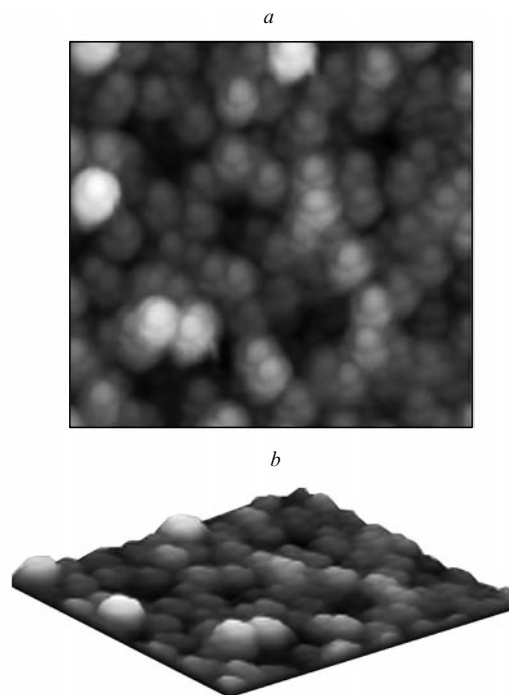


Рис. 17. Морфология пленок карбида тантала, нанесенных на поверхность полированного кремния.²²³
а — вид сверху, б — вид сбоку.

обладающий магнитными свойствами, а при 1273 К наблюдается графитизация продукта с формированием типичного диамагнитного продукта.

Термолиз истинных металлоорганических полимеров практически не изучен. Из немногочисленных примеров упомянем разложение поли(стирил)лития в температурной области 343–388 К и поли(изопропенил)лития (353–393 К), полученных методами живой анионной полимеризации (инициатор — LiBu^n).²²⁵ Полимеры имеют молекулярную массу 15–30 кДа и узкий индекс полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.03$). В ходе термоллиза поли(стирил)лития происходят различные реакции: например, отщепление LiH и образование интермедиатов с разветвленными цепями (схема 9); кинетика таких реакций соответствует уравнению первого порядка.

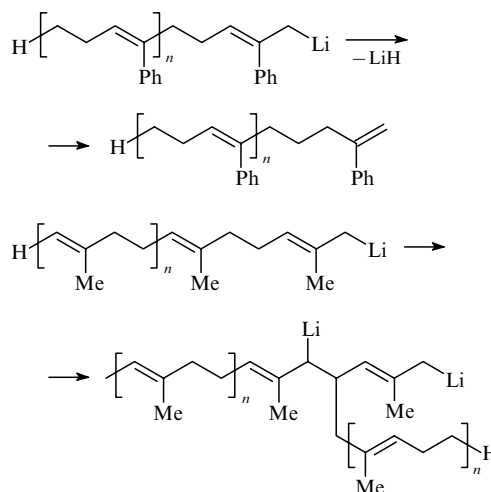
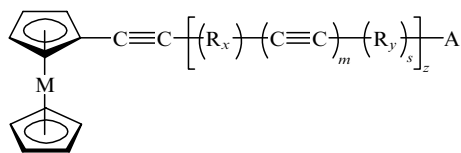


Схема 9

По-видимому, аналогичная картина наблюдается при образовании из железофталацианина частиц металлического железа, покрытых углеродной оболочкой.²²² Наночастицы соответствующих металлов были получены при вакуумном термолитизе и других предшественников — мезитиловых производных меди $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_5$, серебра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_4$ и золота $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_5$,²²⁶ а также ацетиленовых комплексов следующего состава:^{227, 228}

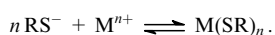
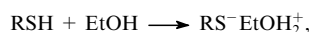


$M = \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Pd}, \text{Ni}$; R_x и R_y — фенилен или замещенный фенилен; $A = \text{H}, \text{PhC}\equiv\text{C}, \text{FcC}\equiv\text{C}$ (Fc — ферроценил); $m, s, z \geq 0$.

Таким образом, термолитиз систем металлоорганическое соединение — полимерная матрица представляет собой многостадийный процесс. Как правило, он развивается по двум основным взаимосвязанным направлениям: непосредственный распад предшественника и инициирование разнообразных превращений полимерной цепи (миграции двойных связей, деполимеризации, сшивания, деструкции и т.п.). При этом формирующиеся нанокластеры могут оказывать каталитическое действие на процессы карбонизации и графитизации — глубокие стадии распада органических полимеров. Их механизмы в большинстве случаев до конца не ясны, но продолжают активно изучаться. Очевиден лишь один факт: повышению дисперсности наночастиц при термопревращениях способствует увеличение содержания полярных групп в полимере.²²⁹

5. Тиолаты и сульфиды металлов в полимерной матрице

Халькогениды металлов — широко используемые предшественники для получения полупроводниковых «квантовых точек» (изолированных нанообъектов), обнаруживающих размернозависимые оптические свойства.²³⁰ Подробно изучен термолитиз металлотиолатных предшественников общей формулы $M(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1-n})_x$ ($n = 3, 5, 12, 16, 18$). Обычно их получают по следующей схеме:



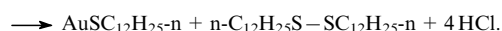
Связь металл–сера довольно стабильна, значение энергии связи находится в интервале $200\text{--}400 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Образующиеся продукты нерастворимы в обычных органических растворителях, так как представляют собой неорганические полимеры.

Термолитизом додекантиолатов цинка, меди и никеля при 573 К при использовании в качестве растворителя координирующего триоктилфосфиноксида или в отсутствие растворителя получены нанокристаллы ZnS и CdS с размером наночастиц от 1.5 до 3.0 нм, покрытые молекулами растворителя,²³¹ и наночастицы NiS в форме пластинок и стержней.²³² Близкие по размерам частицы формируются при термолитизе $\text{AgSC}_{12}\text{H}_{25-n}$,²³³ а в случае $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25-n})_3$ образуются слоистые наноструктуры²³⁴ либо сферы и шестиугольные пластинки.²³⁵ Термолитиз додекантиолатов меди в инертной атмосфере в отсутствие растворителя при 470–490 К приводит к образованию CuS в виде наночастиц диаметром ~ 3 нм и ограниченных нанодисков диаметром 27.5 нм и толщиной

12.7 нм, формирующихся в результате кристаллизационных процессов.²³⁶

Гексадекантиолат палладия $\text{Pd}(\text{SC}_{16}\text{H}_{33-n})_2$ разлагали на воздухе при 520 К на поверхности кремния и получили нанопленки толщиной 50–60 нм (метод нанесения покрытия центрифугированием, spin-coating), совместимые с различными биомолекулами.²³⁷ В аналогичных условиях проводили термолитиз серосодержащих производных и других благородных металлов, например Pt .²³⁸

Додецилтиолат золота(I) — предшественник для образования наночастиц золота в полистирольной матрице — был получен в спиртовом растворе по следующей схеме:^{239, 240}

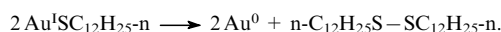


Два моля тиола расходуются на восстановление Au^{III} до Au^{I} и образование дисульфида как побочного продукта. (Отметим, что наночастицы золота, связанные с поверхностью, образуются и при контролируемом термолитизе (348 К) привитого поверхностного комплекса, полученного при адсорбции $\text{Me}_2\text{Au}(\text{асас})$ на частично дегидратированную (при нагревании до 673 К) поверхность SiO_2 ,²⁴¹ а в более мягких условиях (при температуре до 333 К) разлагаются комплексы AuCl с октадециламином и олеиламином:²⁴²



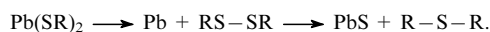
Образовавшиеся частицы нульвалентного золота нуклеируются и растут до размера 12 нм с низкой (8%) полидисперсностью, при этом они стабилизируются амином.)

При добавлении раствора $\text{AuSC}_{12}\text{H}_{25-n}$ в ацетоне в матрицу ПС (молекулярной массы 230 кДа) и интенсивной сонофикации с последующим поливом на стеклянную поверхность образуется тонкая (0.1–0.3 нм) прозрачная пленка.²⁴⁰ Такую пленку, содержащую 5–10% додекантиолатов и помещенную между листами алюминиевой фольги, подвергали кратковременному (40–105 с) термолитизу при 573 К. В результате получали наночастицы золота по возможной реакции



Однако не исключается и первоначальное формирование полиядерных комплексов типа $(\text{Au}^{\text{I}}\text{SR})_n$, которые далее превращаются в нанокристаллы. В итоге образуются нанодисперсные наночастицы золота с размером 1.8 нм (~ 150 атомов золота), гомогенно распределенные в матрице ПС.

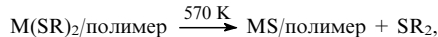
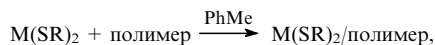
При термолитизе тиолатов свинца в ПС в качестве первой стадии рассматривается окислительно-восстановительная реакция, а второй — образование сульфида:²⁴³



Полимерной матрице отводится решающая роль в стабилизации таких структур и в предотвращении их агломерации до крупных частиц. Полученный пленочный наноконкомпозит сульфида свинца обладает люминесцентными свойствами, стабилен в течение нескольких месяцев и перспективен для применения в оптоэлектронике. К сожалению, в работе²⁴³, как и во многих других, не рассматриваются превращения самой матрицы. Хотя в ПС всегда фиксируют остатки лиганда, тем не менее полагают,²³¹ что химическая

связь между полимерной цепью и наночастицами отсутствует.

Введенные в матрицы ПС или топаза (термопластичного сополимера циклоолефина с этиленом и норборненом) алкилсульфиды кадмия, цинка и свинца разлагаются в две стадии по следующей схеме:



$M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Pb}$; $R = \text{Alk}$; полимер — ПС или топаз.

Средний размер образующихся наночастиц CdS составляет 2.4 нм, а ZnS — 1.9 нм. Фотолуминесцентные свойства частиц зависят от их размера и формы, максимальное время затухания свечения наблюдается в случае продуктов, полученных при температуре термоллиза 553 К.

Разложение $Sb(SC_{12}H_{25-n})_3$ в полистироле при 623 К приводит к формированию нанокластеров Sb и Sb_2S_3 (15–30 нм), гомогенно распределенных в аморфной полимерной фазе.²⁴⁴

Как отмечалось выше,²⁴⁵ термоллиз дитиолов металлов с образованием сульфидных полупроводников в тонких пленках успешно осуществлен под действием лазерного излучения или потока электронов. Лазерный пучок был дефокусирован на малой площади (диаметром 4 мм), в котором сосредоточена мощность 2 кВт, время пульсирования составляло 10–50 мс. Температура в тонком пучке теоретически рассчитывается исходя из параметров полимера и пучка и может контролироваться.

Термоллиз тонких пленок $PdSC_{12}H_{25-n}/PS$ осуществляется в течение 5 мин при 443 К (см.²³⁸) и на воздухе может приводить к формированию оксидов металлов в полимерной матрице. Для предотвращения этого процесса используют триоктилфосфиноксид как стабилизирующий антиоксидант (например, для частиц CdS, ZnS, CdSe с размерами 2–4 нм, внедряемых *ex situ* в полисопряженные сополимеры²⁴⁵). Действительно, термоллиз при 473 К в течение 2 мин системы $Fe(SC_{12}H_{25-n})_2$ –ПС сопровождается образованием полностью прозрачной светло-коричневой пленки (практически полное пропускание света с длиной волны выше 550 нм), в которой равномерно распределены наночастицы со средним размером 10 нм × 50 нм.²⁴⁶

Общим методом синтеза наночастиц сульфидов металлов может служить термическое разложение алкилдитиокарбаматов металлов в присутствии алкиламинов.²⁴⁷ Например, непосредственным термоллизом соответствующего предшественника на воздухе при 473 К получены нанокристаллиты Ag_2S .²⁴⁸

В литературе имеются разрозненные сведения о синтезе гетерометаллических сульфидов. Так, из раствора олеатов меди и индия в додекантиоле в присутствии олеиламина термоллизом получают Cu_2S и In_2S_3 , тогда как $CuInS_2$ таким путем не образуется из-за различий в температурах разложения компонентов.²⁴⁹

6. Полимер-опосредованный термосинтез моно- и мультиметаллических сплавов и керамики

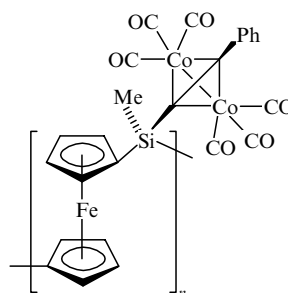
Магнитные сплавы состава FeCo представляют собой мягкие материалы с высокой намагниченностью насыщения (до 2.45 Тл), низкой магнитострикцией, невысокими значениями коэрцитивной силы, высокими температурой Кюри и энергией магнитной анизотропии (выше, чем предсказанная для FePt). Такие материалы имеют широкий спектр практиче-

ского применения. Для их получения используются различные подходы, в том числе плазму радиочастотного разряда, химическое осаждение из пара (Chemical Vapor Deposition, CVD),²⁵⁰ термоллиз карбониллов кобальта или железа в присутствии ПАВ.^{251–253} Ферромагнитное поведение таких оптически прозрачных магнитных пластиков соответствует многодоменной структуре магнетита, поэтому они могут найти применение в различных магнитооптических технологиях (см., например, работу²⁵⁴).

Недавно предложен²⁵⁵ негидролитический метод синтеза нанокристаллического магнетита (Fe_3O_4) в присутствии жестких матриц — линейных ω -функционализированных полистиролов (M_w от 5 до 39.4 кДа). Обычно используют ω -сульфополистирол (ПС- SO_3H), ω -тиополистирол и ω -карбокисополистирол (ПС- CO_2H), полученные методом «живой» анионной полимеризации. Термоллиз ацетилацетоната железа(III) проводят в гексадекан-1,2-диоле при температуре 532–537 К. ω -Карбокисополистирол более эффективно стабилизирует наночастицы железа, чем ПС- SO_3H ; размер наночастиц магнетита составляет 3–10 нм и уменьшается с увеличением содержания полимера. Керамические материалы, включающие нанокристаллы α - Fe_2O_3 , также получены термоллизом сверхразветвленного поли(ферроценилсилана).²⁵⁶

Достаточно подробно проанализированы синтез и самоорганизация покрытых полимером ферромагнитных наночастиц кобальта, никеля и железа.^{257, 258} Например, соответствующий композит получают термоллизом $Co_2(CO)_8$ в дихлорбензоле в присутствии полимерных ПАВ с концевыми функциональными группами ($M_w = 5–10$ кДа) при температурах 433–453 К.^{259, 260} Процесс протекает в две стадии: при более высокой температуре происходит разложение карбонила металла, при более низкой (ниже 433 К) — рост наночастиц. Средний размер частиц зависит от природы ПАВ и условий термоллиза и составляет 17–21 нм.

Пиролиз кобальткарбонилсиланов, включающих карбонилы кобальта или кластеры кобальта, приводит к образованию мягких материалов с ферромагнитными свойствами.²⁶¹ Тонкие керамические полиметаллические пленки, например сплавы магнитных наночастиц CoFe на пленке SiC/C, получают термоллизом высокометаллизированных поли(ферроценилсиланов) с привитыми кластерами кобальта при 773 К.²⁶²



В условиях окисления воздухом при 873 К толщина керамической пленки уменьшается от 200 до 40 нм и затем почти не изменяется до температуры 1173 К включительно, при этом на поверхности керамической пленки формируются мелкие суперпарамагнитные частицы.

Экспериментально зафиксировано образование фаз α -CoFe и Co(Fe)O. Полученные при 773 и 873 К тонкие пленки по своим магнитным свойствам могут найти применение в

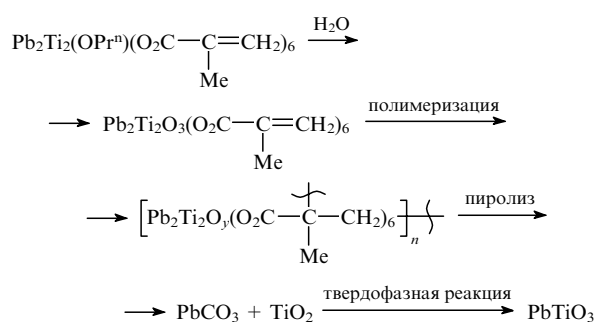
спинтронных приборах в качестве изолирующего магнитного слоя.

Наиболее удобные пути синтеза монодисперсных нанокристаллов магнетита — соосаждение в водных растворах ионов Fe^{III} и Fe^{II} , термолиз щелочных растворов хелатов Fe^{III} в присутствии гидразина, сонохимическое разложение гидролизированных солей Fe^{II} с последующим термолизом.^{263–265}

Для синтеза монодисперсных неорганических ферритов общей формулы MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и др.) наибольшее распространение получил метод термического разложения смешанных органических соединений соответствующего металла и Fe^{III} , таких как ацетилацетонаты, карбонилы, карбоксилаты и др. Процесс проводят в твердой фазе или в высококипящих растворителях с добавлением ПАВ (олеиновой кислоты, олеиламина и др.).^{266, 267} Так, нанокристаллы MFe_2O_4 образуются при термолизе смешанных олеатных комплексов, растворенных в октадец-1-ене в атмосфере N_2 при 573 К.²⁶⁷ Размер частиц зависит от природы феррита и составляет, по данным просвечивающей электронной микроскопии, 9, 11 и 7 нм для $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ и Mn , а также 24 нм для $\text{M} = \text{Fe}$. Величины магнитного насыщения CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , FeFe_2O_4 , равные соответственно 69.7, 34.2 и 58.6 $\text{Э} \cdot \text{г}^{-1}$, близки к теоретическим (71.2, 47.5 и 96.2 $\text{Э} \cdot \text{г}^{-1}$), тогда как для MnFe_2O_4 эта величина существенно ниже (23.9 вместо 120.8 $\text{Э} \cdot \text{г}^{-1}$). Это обстоятельство может быть связано с уменьшением размера частиц в ходе измерения или с образованием антиферромагнитного слоя на их поверхности.

Таким образом, неперенными условиями формирования ферритов путем термолиза являются: способность к молекулярному смешению компонентов, их термодинамическая совместимость и близкие температуры разложения. Невозможность образования феррита CuFe_2O_4 объясняется тем, что уже при 523 К получается CuO . Этого недостатка лишен полимер-опосредованный синтез с последующим термолизом. Таким путем удалось синтезировать наночастицы BaSnO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , NdAlO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и др.²⁶⁸

Авторами обзора был разработан⁷⁷ метод синтеза наночастиц, заключающийся в комбинировании полимеризации металлодержащего мономера с термолизом (КМПТ). С его помощью из металлоорганических предшественников была получена высококачественная керамика BaTiO_3 с размером частиц от 10 нм до 1.5 мкм, который зависел от температуры (интервал от 873 до 1623 К) и типа атмосферы (инертной или окислительной).^{269, 270} Традиционный путь получения таких керамик, например PbTiO_3 , — твердофазное смешение PbCO_3 и TiO_2 в мельницах с последующим прокаливанием при температурах выше 873 К (синтез *ex situ*). Однако в последнем случае процесс сопровождается образованием побочной фазы токсичного PbO . Схема получения свинец-титановой керамики методом КМПТ может быть описана следующей последовательностью реакций:²⁷¹



На стадии подготовки мономерных предшественников (шихты) можно ввести в виде ацетатов или ацетилацетонатов парамагнитные ионы, такие как Mn^{II} , Gd^{III} и Cr^{III} . Такие добавки представляют интерес не только для исследований методом ЭПР, но и для модифицирования материала — придания ему электрической проводимости, диэлектрических свойств и т.д.

При сочетании процессов синтеза и пиролиза получена гетерометаллическая керамика различных типов, например перовскит общей формулы ABO_3 . Природный минерал перовскит CaTiO_3 имеет псевдокубическую кристаллическую решетку, в которой большие катионы (А) располагаются в вершинах ячейки, маленькие — в ее центре, а ионы кислорода — в центре граней. Такие материалы широко применяются в электронике благодаря их специфическим ферро-, пьезо- и пьезоэлектрическим свойствам; например, BaTiO_3 используется в конденсаторной индустрии.²²⁹ Ферриты перовскитного типа $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) с размером частиц 50–55 нм образуются при термическом разложении молекулярных цитратных предшественников при более низкой температуре (873 К), чем в обычных способах получения керамики.²⁷²

Следует упомянуть также о мультиметаллической керамике, используемой в качестве высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В настоящее время ВТСП-керамика широко применяется в микролитографии, в УФ-чувствительных сенсорах и т.д.²⁷³ Обычный подход к ее получению состоит из нескольких стадий: смешение соединений соответствующих металлов (оксидов, карбонатов, оксалатов или нитратов), последующее измельчение смеси, многоступенчатый отжиг шихты, включая высокотемпературный отжиг в атмосфере кислорода. Каждая из этих стадий имеет существенные ограничения по воспроизводимости, что связано не только с качеством размола и перемешивания твердых исходных компонентов, но и со сложными физико-химическими и механохимическими превращениями, происходящими в процессе приготовления материала. При этом возникают как неоднородности на микроуровне, так и различные фазы, в том числе и непроходящие. В результате получается низкокачественная ВТСП-керамика с размытым сверхпроводящим переходом. Знание термоаналитических характеристик разложения предшественников ВТСП-керамики позволяет оптимизировать условия пиролиза и понять механизм термического разложения.

Предложено несколько вариантов получения ВТСП-керамики полимер-опосредованным синтезом с последующим термолизом: предварительный синтез соответствующих металлокомплексов с помощью полимераналогичных превращений; полимеризация традиционных мономеров в присутствии водных растворов нитратов Y^{III} , Ba^{II} и Cu^{II} ; сополимеризация соответствующих металлодержащих мономеров и т.п.²⁷⁴ Каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки. Так, формирование медного комплекса ПАК приводит к снижению термостабильности полимера. Процесс является многостадийным и включает катализируемый медью разрыв полимерной цепи и деполимеризацию, образование макрорадикалов и низкомолекулярных органических продуктов, а также ангидридных структур, которые подвергаются декарбоксилированию.^{275, 276} Существенных различий между термолизом макрокомплексов при температуре до 613 К в аргоне или на воздухе не обнаружено, а их полное разложение происходит при 852 К.

Известно,²⁷⁷ что термолиз смеси нитратов иттрия, бария и меди (атомное соотношение 1 : 2 : 3) протекает в пять основ-

ных стадий: 1) дегидратация (в температурной области 298–459 К с экзоэффектом при 400 К); 2) дегидратация с денитрацией меди (в температурной области 459–517 К с температурным максимумом при 548 К), 3) окончание денитрации меди и денитрация иттрия (517–585 К), 4) окончательная денитрация иттрия (585–773 К с максимумом при 648 К) и 5) плавление и денитрация бария (выше 773 К с эндотермическим пиком при 848 К). Денитрация материала достигает максимума при 913 К, остаточная масса при 1273 К составляет 41.6% и соответствует составу $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (рис. 18, *a*).

Термическое разложение смеси ПАК с компонентами ВТСП-керамики также протекает в 5 основных стадий, включающих: 1) дегидратацию и формирование макрокомплекса (298–419 К, температура стеклования ПАК равна 401 К); 2) выделение воды, оксидов азота и CO_2 (температурная область 419–472 К); 3) интенсивное выделение воды, CO_2 ,

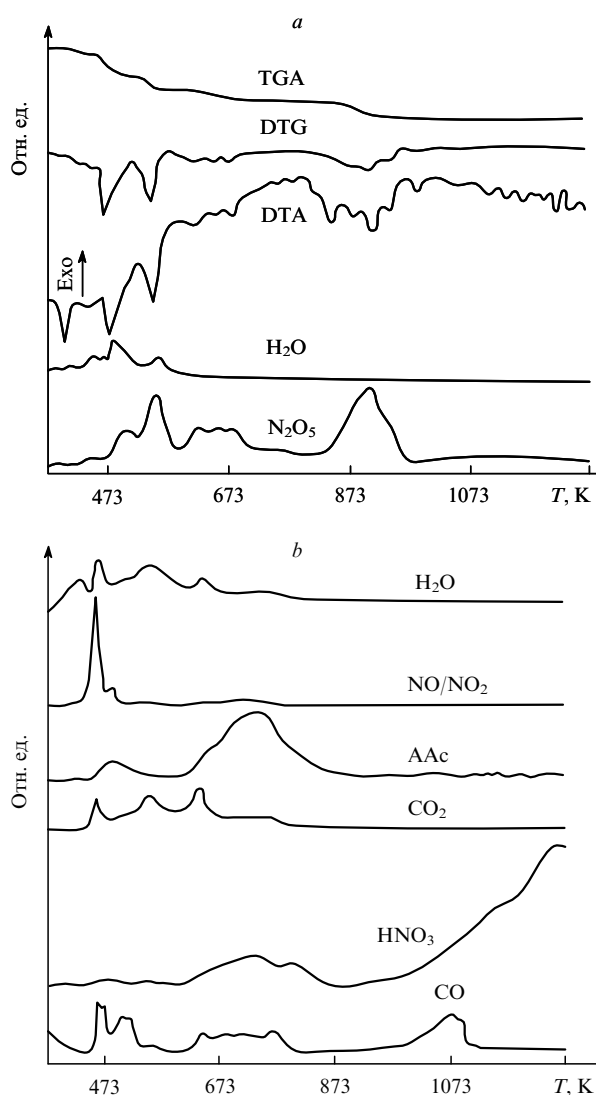


Рис. 18. Данные термического анализа смеси нитратов металлов ($Y:Ba:Cu = 1:2:3$) (*a*) и масс-спектры их композиции с полиакриловой кислотой (ПАК: $(Y,Ba,Cu) = 2:1$), снятые во время анализа (*b*).²⁷⁷

Термический анализ выполнен в аргоне, скорость нагрева 5 град·мин⁻¹.

CO , мономерной акриловой кислоты (ААс) и оксидов азота (472–603 К, ДТГ-пики при 535 и 552 К (рис. 18, *b*); 4) интенсивную деструкцию ПАК (603–663 К, ДТГ-пик при 663 К). Последняя, пятая, стадия начинается при 899 К и характеризуется экзотермическим пиком с максимумом при 1118 К, связанным с выделением CO и HNO_3 , разложением наиболее стабильного нитрата бария и образующегося $BaCO_3$. Относительно высокая доля остатка (22.3%) указывает на неполное окисление ПАК в аргоне, в то время как термолиз на воздухе ингибирует образование карбоната бария и исключает пятую стадию пиролиза. Таким образом, для оптимизации процесса получения высококачественной ВТСП-керамики начальные стадии термолиза (температура до 773 К, скорость нагрева 5 град·мин⁻¹) следует проводить в инертной атмосфере, а финальную (773–1223 К со скоростью 10 град·мин⁻¹) — в атмосфере воздуха. Это предотвращает образование нежелательных фаз типа $BaCO_3$, Y_2O_3 , $BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$ и др.

Полимер-опосредованный синтез применен²⁷⁷ для получения различных керамик. Например, при разложении иттриевого металлополимера при 633–793 К образуется керамика $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123-керамика), а в случае висмутового металлополимера — керамика состава 2223 общей формулы $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-\delta}$ ($n = 1-3$), причем максимальные скорости потери массы достигаются при 693–1143 К. Масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся из висмутовой керамики 2223 при ее вакуумно-термической обработке, показывает (рис. 19), что при 973–1073 К образуется небольшое количество кислорода и висмута, которые фиксируются в виде ионов O_2^+ , Bi^+ , Bi_2^+ , а также следовые количества H_2O , CO^+ , CO_2^+ и др. По основным показателям (сверхпроводимости, магнитному экранированию, электропроводности при комнатной температуре, объемной плотности, критическому току и др.) иттриевую керамику, полученную полимер-опосредованным методом, и однофазные образцы висмутовых сверхпроводящих купратов, синтезированные комбинированным способом полимеризация–пиролиз, можно отнести к лучшим ВТСП-керамикам, образующимся в условиях тщательного кислородного отжига.

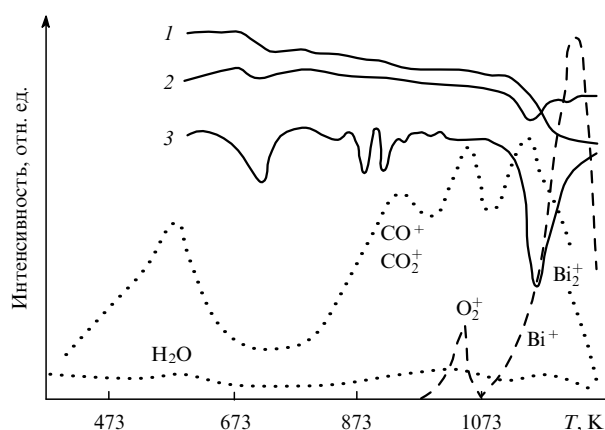


Рис. 19. Данные термического (сплошные линии) и масс-спектрального (пунктирные линии) методов анализа образцов состава 2223: 1 — кривые ТГА, 2 — ДТА, 3 — ДТГА.²⁷⁴

Скорость нагрева 4 град·мин⁻¹, масштаб для $CO^+ + CO_2^+$ увеличен в 50 раз.

7. Технология «класпол»

Формирование металлополимеров по методике «класпол» (название дано Губиным^{278, 279}) основано на разложении расплава при максимально высоких температурах, значительно превышающих температуру распада предшественника, для максимально быстрого и полного удаления из реакционной среды отщепляемого лиганда. Его главное отличие от «мокрых» методов состоит в том, что в расплаве, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера — ПЭ, полипропилена (ПП), ПТФЭ и др., поскольку в случае твердофазного термолитического полимер разрушается в меньшей степени. Имеющиеся в нем пустоты (за счет флуктуации плотности) становятся доступными для локализации образующихся продуктов. В первую очередь они концентрируются в межсферолитных неупорядоченных, наиболее рыхлых областях органической матрицы, в пространстве между ламелями и в центрах сферолитов. Из-за уменьшения свободного объема полимера и возможного сшивания затрудняется сегментальное движение аморфной фазы.

Не исключено, что внедрение наночастиц в межмолекулярные полости матрицы из-за сильного их взаимодействия с полимером может приводить к разрушению кристаллической части и к ее переходу в аморфное состояние. В таком материале не обнаруживается фаза металла, и его можно рассматривать как однофазный металлополимер.

С использованием метода «класпол» получены следующие металлополимерные композиты ПЭ: с кластерами железа (размеры наночастиц 9–12 и 20–22 нм),²⁸⁰ с $\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$ (размеры ~ 2.5 –3.0 и 20 нм),^{279, 280} с кластерами ZnO и CdS (средний размер 4–10 нм).^{278, 281} Образующиеся железосодержащие наночастицы при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии и являются многофазными образованиями: они состоят из α -Fe, Fe_3C , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .²⁷⁹ Согласно существующим представлениям, такие частицы имеют структуру «ядра» (α -Fe), покрытого металлосодержащей оболочкой (Fe_3C , Fe_3O_4 , Fe_2O_3).

8. Сопоставление различных методов твердофазного термолитического металлополимеров

В настоящее время существуют три основных способа получения металлополимеров²⁸² для осуществления полимеропосредованного синтеза наночастиц: взаимодействие соединений металлов с линейными функционализированными полимерами (так называемые полимераналогичные превращения); поликонденсация соответствующих предшественников в металлополимеры; полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров.

Термолитический металлополимеров, образующихся в соответствии с каждым из перечисленных выше методов, происходит по-разному. Продемонстрируем этот факт на примере гафнийсодержащих полимеров, полученных полимераналогичными превращениями с участием ПАК (соединение 1), конденсационными методами — взаимодействием соединений гафния с диолами (2–6) или конденсацией циклопентадиенильных комплексов гафния с *n*-диэтилбензолом (7), а также полимеризацией гафнийсодержащих мономеров (8–12).^{221, 283}

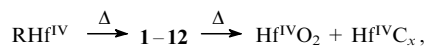
Изотермический термолитический систем Hf^{IV} –полимер (1–12) изучали при трех характерных температурах:

1) 643 К (нагревание в течение 60–300 мин) — средней температуре разложения, при которой незначительна роль

вторичных процессов превращения (пиролиза продуктов разложения);

2) 873 К (150–200 мин) — средней температуре начальных этапов пиролиза органических продуктов превращения;

3) 1273 К (~ 150 мин) — температуре интенсивного пиролиза органических продуктов. Общая схема контролируемого термолитического исследованных полимеров может быть представлена в следующем виде:



$\text{R} = \text{ПАК}-(\text{O})\text{Hf}$ (1), $\text{Hf}[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]_2$ ($n = 4$ (2), 6 (3)),

$\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{O}]$ ($m = 4$ (4), 6 (5), 9 (6)), $\text{CpHf}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\text{-p}]_2$ (7),

$\text{HfO}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)$ (8), $\text{HfO}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_2$ (9),

$\text{HfO}(\text{CH}_2=\text{CMeCO}_2)_2$ (10), $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2)_2$ (11),

$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2=\text{CMeCO}_2)_2$ (12).

Для образующихся композитов характерно различие в атомном отношении $\text{H}:\text{O}$, которое охватывает достаточно широкий интервал и составляет ряд

14 (для 6) > 11.0 (5) > 6.0 (3) > 5 (12) > 4.0 (2, 11) > 1.2 (9) > 0.4 (8).

Типичные закономерности термолитического металлополимеров 1–12 сводятся к следующему. Кинетика газовой выделения из всех исследуемых образцов единообразна (рис. 20): вначале наблюдается монотонное снижение скорости реакции с увеличением времени термолитического при постоянной температуре, а повышение температуры разложения при близких временах превращения приводит к нелинейному увеличению уровня газовой выделения и потери массы. Основным газообразным продуктом при термолитическом карбоксилатных Hf-содержащих полимеров 8, 9, 11 при 643 К является CO_2 , а для полимера 11 — пары циклопентадиена. Повышение температуры термолитического (до 873–1273 К) приводит к значительному выделению H_2 , а в случае Hf-диоливых полимеров 2–6 уже при 643 К образуются соответствующие диолы и широкий ряд их бескислородных фрагментов.

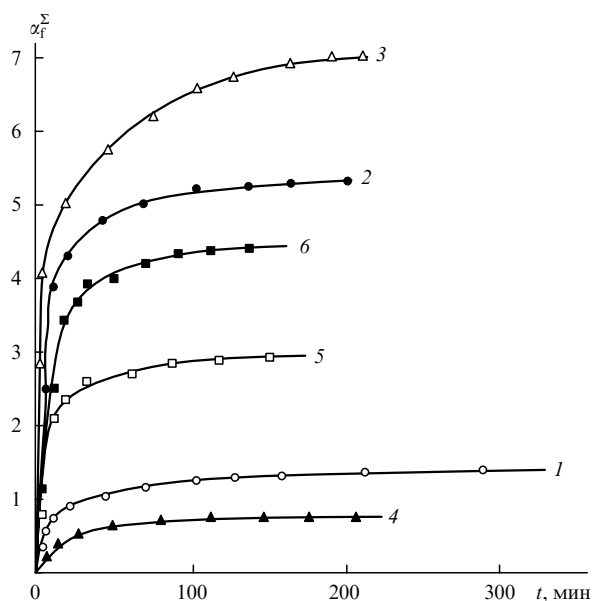


Рис. 20. Кинетика газовой выделения при термолитическом металлополимеров 12 (1 — 643, 2 — 873, 3 — 1273 К) и 2 (4 — 643, 5 — 873, 6 — 1273 К).²⁸³

Таблица 11. Влияние температуры термолiza на фазовый состав твердофазных продуктов термолiza Hf-содержащих полимеров.²⁸⁴

Полимер	Температура термолiza, К		
	643	873	1273
2	Аморфный	m-HfO ₂ + HfC*	m-HfO ₂ + HfC*
3	»	m-HfO ₂ + t-HfO ₂	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ * + HfC*
5	»	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ * + HfC*	m-HfO ₂ + HfC*
6	»	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ * + HfC*	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ * + HfC*
8	Аморфный + t-HfO ₂ + HfC*	Аморфный + HfC + t-HfO ₂ *	m-HfO ₂ + HfC*
9	Аморфный	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ + HfC*	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ + HfC*
11	»	Аморфный	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ + HfC*
12	»	»	m-HfO ₂ + t-HfO ₂ + HfC*

Примечание. Звездочкой отмечены сильно разупорядоченные фазы, буквы m и t означают моноклинную и тетрагональную сингонии соответственно.

Потеря массы образцами в конце превращения, как правило, ниже той, которую можно ожидать при их разложении до HfO₂ или HfC. Из этого ряда лишь в случае металлополимера **11** потеря массы при 873 и 1273 К близка к потере массы при разложении HfO-фумарата до HfC: наряду с кристаллическими фазами HfO₂ формируется фаза HfC, но не образуется металлического гафния (табл. 11). Содержание карбида гафния в композите и степень кристалличности продуктов зависят от лигандного окружения (типа бифункционального лиганда, используемого для получения полимера), состава полимера и условий его термолiza. При относительно невысоких температурах (от ≤ 643 до ~ 873 К) продукты превращения рентгеноаморфны; повышение температуры способствует их кристаллизации. В свете термодинамического анализа системы Hf–C–O–H представляется неожиданным,^{284, 285} что хорошо закристаллизованная фаза HfC наблюдалась лишь в случае термического разложения полимера **8**, образующегося из комплекса Cr₂Hf(CH₂=CMeCO₂)₂, для которого атомное отношение Н : О минимально (0.4). Возможно, термолiz в этом случае протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Для термодинамически равновесной системы HfC_xO_yH_z переход HfO₂ (тв.) → HfC (тв.) наблюдается в области температур 1973–2023 К.²⁸³ В реальных же условиях начало такого превращения происходит с участием формирующихся высокореакционноспособных наноразмерных частиц, насыщенных энергией, и реагирующая система далека от равновесной. Это приводит к смещению температуры перехода HfO₂ (тв.) → HfC (тв.) в область более низких температур — вплоть до 873–1273 К (см. табл. 11) практически для всех типов металлополимеров.

В зависимости от природы лиганда и условий термолiza возможны несколько способов консервации наноразмерных частиц. Они связаны либо с деструкцией и последующей карбонизацией лиганда или смеси предшественника с полимером при высоких температурах, либо с превращениями полимера, катализируемыми возникающими в ходе распада металлокластерами. В целом все такие превращения представляют собой саморегулирующиеся процессы.²⁸⁶

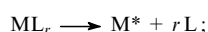
Изучение термических превращений предшественников в твердой фазе — интенсивно развивающаяся область исследований. С одной стороны, характер таких взаимодействий в большинстве случаев подобен пиролизу в высокотемпературных жидких средах²²⁹ и его можно рассматривать как псевдогомогенный процесс. С другой — в них проявляются особенности, характерные для твердофазных реакций, что

выражается во влиянии топохимии и дефектов кристаллической решетки на скорость превращений.

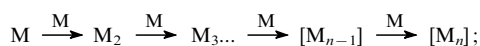
VIII. Компьютерное моделирование кинетики формирования наночастиц в ходе твердофазного термолiza

При всей сложности многостадийных физико-химических превращений, протекающих при твердофазном термолize металлополимеров,²⁸⁷ можно выделить три его основные макроскопические стадии:

1) термический распад металлосодержащего фрагмента



2) кластерообразование и рост наночастиц



3) полимеризация деметаллизированного лиганда



где M — металл, M* — атом металла или металлосодержащее соединение, L — лиганд, M_n — металлосодержащий олиго(поли)мер, P — продукт полимеризации или деструкции лиганда.

Опубликованные экспериментальные данные концентрируются в основном на характеристиках конечных продуктов термолiza (распределение наночастиц по размерам и матричному пространству, физические и химические свойства полученных матриц и т.п.). В то же время отсутствуют исследования, касающиеся изменений физико-химических параметров в ходе процесса термического превращения.

Наиболее продуктивным подходом является теоретическое изучение кинетики термолiza методами компьютерного моделирования.²⁸⁷ В последние годы интенсивно развиваются различные варианты решения такого рода задач,^{287–290} позволяющие проследить за динамикой формирования кластеров в матрице при твердофазном термолize, временным ростом частиц и их топохимическим поведением в полимерной среде.

Исследование кинетики зарождения и роста частиц проводят в рамках модели диффузионно-контролируемой агрегации с помощью комбинированных методов прогонки и Монте–Карло. В качестве основы кинетических моделей рассматриваются полимерные среды разной структуры: изотропная (глобулярная) и анизотропные (слоевая и фибриллярная). Источником агрегируемых частиц являются про-

дукты термического распада металлосодержащих групп полимерной цепи — атомы металла или молекулы его оксида. Среда, в которой происходят превращения, движение и рост кластерообразующих частиц, представляется в виде трехмерной решетки, состоящей из L^3 ($50 \text{ нм} \times 50 \text{ нм} \times 50 \text{ нм}$) кубических ячеек — реакционных групп ($1.25 \cdot 10^5$ реакционных центров). Размер ячейки (грань $a = 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}$) варьируется и определяется размером характерного фрагмента регулярной полимерной цепи, включающего одну распадающуюся металлосодержащую группу. Определяющими алгоритмами модели являются следующие этапы.

1. Распад металлосодержащих групп с образованием моноатомных частиц металла (или оксида) со скоростью

$$W_J = kC = C_0 k_0 \exp\left(-\frac{E_{a,J}}{RT}\right),$$

где k — константа, C и C_0 — текущее и начальное количества реакционных центров полимера ($C_0 = 1.25 \cdot 10^5$ одноатомных центров), $E_{a,J}$, k_0 и T — варьируемые параметры (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и температура эксперимента соответственно). Учитывается определенная (варьируемая) вероятность катализа распада реакционных центров диффундирующими частицами.

2. Твердофазная активированная диффузия моноатомных частиц металла (или оксида металла) с образованием многоатомных кластерных частиц со скоростью диффузии

$$W_{D,N} = D_N C^* = C^* D_1 \cdot N^{-1/3},$$

где $C^* = C/a$ — текущее количество реакционных центров, отнесенное к ячейке размером a , N — размер N -атомного кластера, $D_1 = D_0 \exp[E_{a,D}/(RT)]$ — коэффициент диффузии одноатомной частицы, $E_{a,D}$ и D_0 — варьируемые параметры (энергия активации и энтропийный фактор соответственно). Как отмечалось выше, предполагают, что в одной ячейке не могут находиться две (или более) отдельные частицы, т.е. они мгновенно сливаются в единый кластер.

3. Учет диссоциации кластеров по реакции



с образованием моноатомных частиц со скоростью

$$W_N = k_N C_N,$$

где

$$k_N = k_{0,N} N \exp\left(-\frac{E_{a,N}}{RT}\right)$$

зависит от размера кластера N и уменьшается с его ростом, C_N — текущая концентрация кластерных частиц с размером N , $E_{a,N}$ и $k_{0,N}$ — энергия активации N -го кластера и предэкспоненциальный множитель (равный $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$) соответственно. Считают, что моноатомные частицы могут перемещаться в соседние ячейки.

4. Визуализация процесса образования кластерных частиц. В конце эксперимента приводятся результаты в виде зависимости $\ln(C+1)/\ln(C_{\max}+1)$ и $J(N)$ от t — временной зависимости распределения кластеров по размерам, где $C_{\max}$ — максимальное количество кластеров в момент времени t ; $J(N)$ — распределение кластеров по размерам, где J — число N -размерных кластеров. В результате получается кинетика накопления заданного N -го кластера.

Типичная картина результатов сканирования роста кластеров в полимерных средах с разной структурой представлена на рис. 21.^{287, 290} Время численного эксперимента равно

$$t = Z t_p,$$

где $t_p = -k^{-1} \ln(C/C_0)$ — время распада 95.5% металлосодержащих групп полимера, Z — относительное (варьируемое) время формирования кластеров ($Z \geq 1$). В качестве базовых кинетических параметров используют значения $C_0 = 5 \cdot 10^{26}$ частиц на 1 м^3 (для металлополимера с плотностью $1.5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, фрагмент цепи которого содержит одну реакционную группу в ячейке с $a = 10^{-9} \text{ м}$), $E_{a,J} = 167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_{a,N} = E_{a,\infty} - 2(E_{a,\infty} - E_{a,2})/N$, $E_{a,\infty} = 420 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (энергия активации распада «массивного» кластера, $E_{a,\infty} = E_{\text{sub}}$ — энергия сублимации металла или его соединений), $E_{a,2} = 170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (энергия диссоциации двухчастичного кластера).

Результаты компьютерного эксперимента по моделированию формирования наночастиц в ходе твердофазного термического распада металлосодержащих мономеров и полимеров с разной структурной организацией позволяют говорить о некоторых общих закономерностях.

Для изотропных полимерных сред увеличение времени формирования кластеров приводит к эволюции спектра распределения частиц по размерам: при постоянных параметрах превращения по мере увеличения Z происходит смещение максимума распределения $J_{\max}(N)$ в сторону больших значений N — от $N \approx 80$ при $Z = 2$ до $N \approx 160$ при $Z = 10$ с одновременным уменьшением значений $J_{\max}$. При этом формирование отдельных кластеров представляет собой последовательно-параллельный процесс. Например, за время

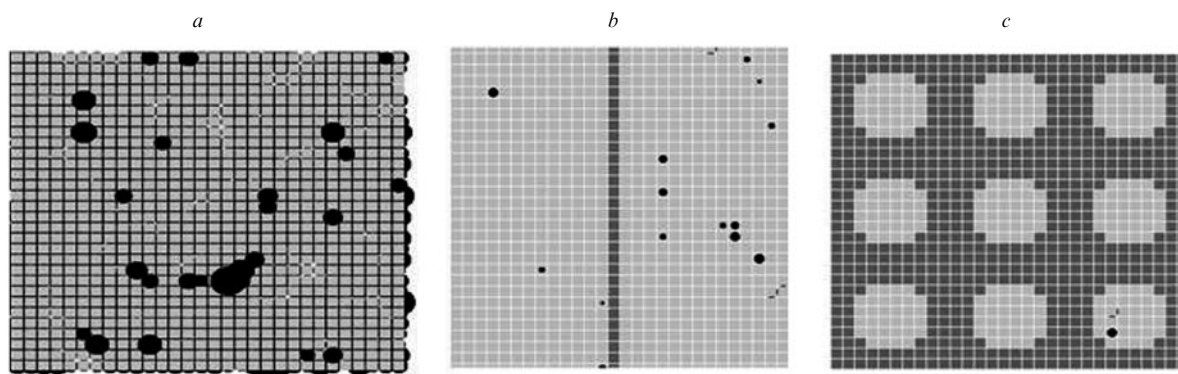


Рис. 21. Фрагменты сканирования трехмерной решетки размером $50 \text{ нм} \times 50 \text{ нм} \times 50 \text{ нм}$ с растущими кластерами глобулярной (а), слоевой (b) и фибриллярной (с) структуры.²⁹⁰

эксперимента $t_{\Sigma} = 228$ с ($Z = 5$) выход кластеров с $N \approx 2$ и 65 проходит через максимум, в то время как для $N \approx 125$ и 185 их число возрастает с выходом на стационарное состояние, а кластеры меньшего размера ($1 \leq N \leq 4$ и $35 \leq N \leq 39$) не исчезают и их количество «выходит» на стационарное значение, что, по-видимому, является следствием диссоциации более крупных кластеров.

Увеличение времени счета приводит, во-первых, к смещению спектра распределения $J(N)$ в сторону больших значений N и уже при $Z = 100$ средняя величина N -размерного кластера достигает ~ 1500 , что может соответствовать сферическому кластеру размером от 4.1 до 4.2 нм. Во-вторых, наблюдается упрощение спектра распределения $J(N)$: из полимодального распределения, характерного для малых значений Z , уже при $Z = 100$ оно эволюционирует в бимодальное с максимумами при $N \approx 540 - 550$ и $N \approx 1540$. Предполагают, что дальнейшее увеличение времени компьютерного эксперимента ($Z \gg 100$) может привести к формированию унимодального распределения частиц по размерам с существенно большим средним размером.

Рассмотренные выше результаты моделирования кинетики формирования металлических кластеров при термоллизе металлосодержащих фрагментов полимерных сред с разной структурной организацией показывают,^{287, 290} что в ходе компьютерного эксперимента наблюдается рост нанокластеров, которые могут достигать достаточно большого размера. Рассмотренные модели являются работоспособными и могут быть распространены на другие объекты.

IX. Заключение

Из всех физических факторов, влияющих на поведение химического вещества, наиболее широко распространено температурное воздействие. Термоллиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов нанокомпозиций и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас.% коллоидных частиц металла. Исследователь может сначала подвергнуть термолизу предшественник, затем смешать его с заранее подготовленной полимерной матрицей (процесс *ex situ*) или же осуществить совместный термоллиз подготовленной в определенных соотношениях смеси полимера и соединения металла (процесс *in situ*).

В кинетическом плане полимер-опосредованный синтез наночастиц является сопряженным двухстадийным процессом, связанным с многоканальными превращениями металлосодержащего предшественника. Он индуцирует эволюцию высокомолекулярного компонента: деполимеризацию, сшивание, деструкцию, многие реакции катализируются формирующимися металлокластерами.¹⁹ При этом свободная энергия термоллиза больше свободной энергии, поглощаемой при получении металлополимеров, что используется для осуществления других сопряженных с термоллизом процессов. Применительно к твердофазным реакциям в качестве индуцирующих могут выступать превращения, протекающие в областях структурных неоднородностей твердого тела (дефектов, дислокаций). Сопряженные процессы — это одно из приближений к процессам самоорганизации, т.е. процессам «с обратной связью».²⁸⁶

Самоорганизация наночастиц типа «ядро-оболочка» в ходе термоллиза — одно из уникальных явлений новой интенсивно развивающейся области супрамолекулярной химии.^{291, 292} Супермолекулы (молекулы нанометровых раз-

меров) — это олигомолекулярные частицы, возникающие в результате межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов и формирующие сложные конструкции определенной архитектуры по принципу молекулярного распознавания. Организация таких супермолекул основана не на ковалентных связях, а на других видах взаимодействий — водородных связях, электростатических и ван-дер-ваальсовых силах.

В данном обзоре мы ограничились лишь описанием образования при термоллизе наночастиц в органических матрицах. За его рамками остались достаточно обширные проблемы, связанные с термическим синтезом неорганических матриц, внедрением в них металлосодержащих кластеров и получением металлокерамик, которые еще предстоит обобщить и проанализировать.

Литература

1. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Макромолекулярные металлохелаты*. Химия, Москва, 1991
2. Y. Kolytyn, N. Perkash, A. Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2975 (2004)
3. X. Li, S. Tian, Y. Ping, D. H. Kim, W. Knoll. *Langmuir*, **21**, 9393 (2005)
4. P. V. Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7729 (2002)
5. X. Duan, C. M. Lieber. *Adv. Mater.*, **12**, 298 (2000)
6. A. M. Morales, C. M. Lieber. *Science*, **279**, 208 (1998)
7. Z. Wang, X. Liu, J. Gong, H. Huang, S. Gu, S. Yang. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3911 (2008)
8. В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лозовская. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1 (2001)
9. Г.П.Карпачева, К.А.Багдасарова, Г.Н.Бондаренко, Л.М.Земцов, Д.Г.Муратов, Н.С.Перов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 2037 (2009)
10. А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 726 (2005)
11. J. H. Warner. *Adv. Mater.*, **20**, 784 (2008)
12. H. Zhang, D. Wang, B. Yang, H. Möhwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10171 (2006)
13. V. Rotello. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology (Nanostructure Science and Technology)*. Springer-Verlag, Berlin, 2003
14. A. Heilmann. *Polymer Film with Embedded Metal Nanoparticles*. Springer-Verlag, Berlin, 2002
15. *Nanocomposite Science and Technology*. (Eds P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun). Wiley-VCH, Weinheim, 2003
16. A. J. Gu, G. Z. Liang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3594 (2003)
17. S. M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M. B. Teimouri, S. S. Hajimirsadeghi. *Mater. Lett.*, **61**, 4670 (2007)
18. A. D. Pomogailo, V. S. Savost'yanov. *Synthesis and Polymerization Metal-Containing Monomers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
19. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева. *Рос. хим. журн.*, **53** (1), 140 (2009)
20. Н.Грасси. *Химия процессов деструкции полимеров*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1959
21. А.С.Штейнберг. *Быстрые реакции в энергоемких системах: высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ*. Физматлит, Москва, 2006
22. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1987
23. T. Cordero, J. M. Rodriguez-Maroto, J. Rodriguez-Mirasol, J. J. Rodriguez. *Thermochim. Acta*, **164**, 135 (1990)
24. A. Gu, Z. Yu, Y. Li. *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 911 (2009)
25. E. Themistou, A. Kanari, C. Patrickios. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 5811 (2007)
26. Ö. F. Öztürk, D. A. Köze, A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 490 (2005)
27. F. Dogan, Ö. F. Öztürk, M. Yürekli, A. N. Ay, D. A. Köze. *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1129 (2007)
28. G. E. Zaikov. *Degradation and Stabilization of Polymers*. Nova Sci. Publ., New York, 1999

29. Г.Е.Зайков. *Сорос. образов. журн.*, (12), 48 (2000)
30. С.С.Бацанов. *Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие)*. Изд-во стандартов, Москва, 1986
31. Р.А.Лидин, Л.Л.Андреева, В.А.Молочко. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. Химия, Москва, 1987
32. В.В.Болдырев. *Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ*. Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958
33. В.А.Логвиненко, Ф.Паулик, И.Паулик. *Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1989
34. Ж.А.Внутских, А.А.Федоров, Ю.С.Чекрышкин, З.Р.Исмаилов, М.А.Керженцев. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **9**, 621 (2001)
35. Е.Дельмон. *Кинетика гетерогенных реакций*. Мир, Москва, 1972
36. J.Paulik, F.Paulik. *Thermochim. Acta*, **100**, 23 (1986)
37. P.J.Haines. *Thermal Methods of Analysis*. Blackie Academic, London, 1995
38. S.V.Pol, V.G.Pol, A.Gedanken. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 4467 (2004)
39. J.-Q.Sun, X.-P.Shen, L.-J.Guo, K.-M.Chen, Q.Liu. *Physica E*, **41**, 1527 (2009)
40. J.-Q.Sun, X.-P.Shen, K.-M.Chen, Q.Liu, W.Liu. *Solid State Commun.*, **147**, 501 (2008)
41. M.Bowtell. *Adhes. Age*, **40**, 62 (1997)
42. Г.П.Швейкин, И.В.Николаенко. *Хим. технол.*, **9** (8), 394 (2008)
43. F.Antolini, A.Ghezelbash, C.Esposito, E.Trave, L.Tapfer, B.A.Korgel. *Mater. Lett.*, **60**, 1095 (2006)
44. S.Cudzilo, M.Bystrzejewski, H.Lange, A.Huczko. *Carbon*, **43**, 1778 (2005)
45. D.Hulicova, K.Hosoi, S.-i.Kuroda, A.Oya. *Carbon*, **43**, 1246 (2005)
46. J.-J.Delaunay, T.Hayashi, M.Tomita, S.Hirono, S.Umemura. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3427 (1997)
47. M.K.Corbierre, J.Beerens, R.B.Lennox. *Chem. Mater.*, **17**, 5774 (2005)
48. B.F.G.Johnson, K.M.Sanderson, D.S.Shephard, D.Ozkaya, W.Zhou, H.Ahmed, M.D.R.Thomas, L.Gladden, M.Mantle. *Chem. Commun.*, 1317 (2000)
49. Л.М.Земцов, Г.П.Карпачева, М.Н.Ефимов, Д.Г.Муратов, К.А.Багдасарова. *Высокомогл. соединения. Сер. А*, **48**, 977 (2006)
50. М.Н.Ефимов. Дис. канд. хим. наук. ИХХС РАН, Москва, 2009
51. Y.C.Kang, S.B.Park, I.W.Lenggoro, K.Okuyama. *J. Mater. Res.*, **14**, 2611 (1999)
52. I.W.Lenggoro, T.Hata, F.Iskandar, M.M.Lunden, K.Okuyama. *J. Mater. Res.*, **15**, 733 (2000)
53. N.Reuge, B.Caussat, N.Joffin, J.Dexpert-ghys, M.Verelst, H.Dexpert. *AIChE J.*, **54**, 394 (2008)
54. J.-C. Lin, J.W.Gentry. *J. Aerosol Sci.*, **31** (Suppl. 1), 797 (2000)
55. N.Reuge, B.Caussat. *Chem. Eng.*, **31**, 1088 (2007)
56. J.R.Sohn, Y.C.Kang, H.D.Park. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 3006 (2002)
57. H.S.Roh, Y.C.Kang, H.D.Park, S.B.Park. *Appl. Phys. A*, **76**, 241 (2003)
58. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Наука, Москва, 1996
59. C.A.Strydom, C.P.J.van Vuuren. *J. Therm. Anal.*, **32**, 157 (1987)
60. M.Han, N.-E.Shi, W.-L.Zhang, B.-J.Li, J.-H.Sun, K.-J.Chen, J.-M.Zhu, X.Wang, Z.Xu. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 1615 (2008)
61. M.A.El-Sayed. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 257 (2001)
62. Z.L.Wang, J.Song. *Science*, **312**, 242 (2006)
63. H.-P.Zhou, Y.-W.Zhang, H.-X.Mai, X.Sun, Q.Liu, W.-G.Song, C.-H.Yan. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 3380 (2008)
64. N.Joffin, J.Dexpert-Ghys, M.Verelst, G.Baret, A.Garcia. *J. Luminesc.*, **113**, 249 (2005)
65. N.Joffin, B.Gaillier, J.Dexpert-Ghys, M.Verelst, G.Baret, A.Garsia, P.Guillot, G.Gali, R.Mauricot, S.Schamm. *J. Phys. D*, **38**, 3261 (2005)
66. Z.W.Pan, Z.R.Dai, Z.L.Wang. *Science*, **291**, 1947 (2001)
67. Z.-X.Deng, C.Wang, X.-M.Sun, Y.-D.Li. *Inorg. Chem.*, **41**, 869 (2002)
68. C.A.O'Connell, D.Dollimore. *Thermochim. Acta*, **357–358**, 79 (2000)
69. G.Reichmuth, E.Dubler. *Thermochim. Acta*, **85**, 489 (1985)
70. A.Valor, E.Reguera, E.Torres-Garcia, S.Mendoza, F.Sanchez-Sinencio. *Thermochim. Acta*, **389**, 133 (2002)
71. A.Valor, E.Reguera, F.Sanchez-Sinencio. *Powder Diffr.*, **17**, 13 (2002)
72. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 72 (1996)
73. А.С.Розенберг, Н.В.Чуканов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 350 (1996)
74. А.С.Розенберг, В.Р.Степанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1406 (1996)
75. А.С.Розенберг. Дис. д-ра хим. наук. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997
76. K.Muraishi, T.Takano, K.Nagase, N.Tanaka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2293 (1981)
77. А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Докл. АН*, **356**, 66 (1997)
78. Б.Б.Бохонов, Ю.М.Юхин. *Журн. неорг. химии*, **52**, 993 (2007)
79. M.Stefanescu, V.Sasca, M.Birzescu. *J. Therm. Anal. Cal.*, **72**, 515 (2003)
80. M.Birzescu, M.Niculescu, R.Dumitru, P.Budrugaec, E.Segal. *J. Therm. Anal. Cal.*, **94**, 297 (2008)
81. О.И.Гырласова, В.Н.Красильников, Г.В.Базуев. *Журн. неорг. химии*, **54**, 1097 (2009)
82. M.Yin, S.O'Brien. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10180 (2003)
83. J.Park, E.Kang, C.J.Bae, J.-G.Park, H.-J.Noh, J.-Y.Kim, J.-H.Park, H.M.Park, T.Hyeon. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13594 (2004)
84. F.Jiao, A.Harrison, P.G.Bruce. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 3946 (2007)
85. Y.-P.Du, Y.-W.Zhang, L.-D.Sun, C.-H.Yan. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6521 (2009)
86. K.Liu, H.You, G.Jia, Y.Zheng, Y.Song, M.Yang, Y.Huang, H.Zhang. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3519 (2009)
87. B.Chen, Y.Yang, F.Zapata, G.Lin, G.Qian, E.B.Lobkovsky. *Adv. Mater.*, **19**, 1693 (2007)
88. J.R.William, K.M.L.Taylor, H.An, Weil.Lin, Wen.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9024 (2006)
89. V.G.Pol, O.Palchik, A.Gedanken, I.Felner. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9737 (2002)
90. K.-L.Wong, G.-L.Law, M.B.Murphy, P.A.Tanner, W.-T.Wong, P.K.-S.Lam, M.H.-W.Lam. *Inorg. Chem.*, **47**, 5190 (2008)
91. L.Zhang, J.Luo, M.Wu, H.Jiu, Q.Chen. *Mater. Lett.*, **61**, 4452 (2007)
92. H.Yang, D.Zhang, L.Shi, J.Fang. *Acta Mater.*, **56**, 955 (2008)
93. J.Goldberg, R.Fan, P.D.Yang. *Acc. Chem. Res.*, **39**, 239 (2006)
94. V.G.Pol, J.M.Calderon-Moreno, M.Popa, S.Acharya, K.Ariga, P.Thiyagarajan. *Inorg. Chem.*, **48**, 5569 (2009)
95. V.G.Pol, J.M.Calderon-Moreno, P.Thiyagarajan. *Langmuir*, **24**, 13640 (2008)
96. M.C.Martins Alves, G.Tourillon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7566 (1996)
97. C.-J.Cheng, C.-C.Lin, R.-K.Chiang, C.-R.Lin, I.S.Lyubutin, E.A.Alkaev, H.-Y.Lai. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 877 (2008)
98. M.Salavati-Niasari, F.Davar, M.Mazaheri, M.Shaterian. *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 575 (2008)
99. V.G.Pol, L.L.Daemen, S.Vogel, G.Chertkov. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 920 (2010)
100. P.Hermankova, M.Hermanek, R.Zboril. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1110 (2010)
101. A.Shavel, B.Rodrigues-Gonzalez, J.Pacifico, M.Spasova, M.Farle, L.M.Liz-Marzan. *Chem. Mater.*, **21**, 1326 (2009)
102. А.Д.Помогайло. *Рос. хим. журн.*, **46** (5), 64 (2002)
103. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **77**, 270 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 259 (2008)]

104. А.Д.Помогайло, Г.И.Джардималиева. *Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов*. Физматлит, Москва, 2009
105. J.Skupinska, H.Wilczura, H.Boniuk. *J. Therm. Anal.*, **31**, 1017 (1986)
106. A.S.Rozenberg, G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo. *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 527 (1998)
107. Z.Wojtczak, A.Gronowski. *J. Therm. Anal.*, **36**, 2357 (1990)
108. П.А.Васильев, А.Л.Иванов, А.Н.Глебов. *Журн. общ. химии*, **68**, 535 (1998)
109. J.M.Filipović, L.Katsicas, I.G.Popović, S.L.Velicković, T.A.Djakov, D.M.Petrović-Djakov. *J. Therm. Anal.*, **49**, 335 (1997)
110. B.S.Randhawa, K.J.Sweety, M.Kaur, J.M.Greneche. *J. Therm. Anal. Cal.*, **75**, 101 (2004)
111. I.C.McNeill, A.Alston. *Angew. Makromol. Chem.*, **261** – **262**, 157 (1998)
112. M.Zulficar, R.Hussain, S.Zulficar, D.Mohammad, I.C.McNeill. *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 167 (1996)
113. B.S.Randhawa, M.Kaur. *J. Therm. Anal. Cal.*, **89**, 251 (2007)
114. M.Badea, R.Olar, D.Marinescu, G.Vasile. *J. Therm. Anal. Cal.*, **80**, 683 (2005)
115. Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 303 (1993)
116. Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 308 (1993)
117. А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, Н.В.Чуканов, А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 57 (2005)
118. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.Н.Титков, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1743 (1993)
119. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, Н.В.Кирияков, П.Е.Чижев, В.И.Петин, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 885 (1995)
120. A.D.Pomogailo, A.S.Rozenberg, G.I.Dzhardimalieva. In *Metal-Containing Polymeric Materials*. (Eds C.U.Pittman, C.E.Carraher Jr., M.Zeldin, B.Culberston). Plenum Press, New York, 1996, P. 313
121. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, И.П.Ивлева, Г.И.Джардималиева, А.В.Раевский, О.И.Колесова, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 265 (1998)
122. А.Т.Шуваев, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, Н.П.Ивлева, В.Г.Власенко, Т.И.Недосейкина, Т.А.Любезнова, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1505 (1998)
123. Г.И.Джардималиева. Дис. д-ра хим. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2009
124. С.Н.Чвалун. *Природа*, (7), 22 (2000)
125. В.А.Сергеев, А.Ю.Оленин, У.Ф.Титова, А.С.Коган, А.Ю.Васильев. *Журн. физ. химии*, **66**, 1921 (1992)
126. M.T.Reetz, W.Helbig. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1994)
127. H.Hopf, G.N.Gerasimov, S.N.Chvalun, V.I.Rozenberg, E.L.Popova, E.V.Nikolaeva, S.A.Zavjalov, L.I.Trakhtenberg. *Chem. Vapor Depos.*, **3**, 197 (1997)
128. G.N.Gerasimov, V.A.Sochilin, S.N.Chvalun, L.V.Volkova, I.Y.Kardash. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1387 (1996)
129. E.V.Nikolaeva, S.A.Ozerin, A.E.Grigoriev, E.I.Grigoriev, S.N.Chvalun, G.N.Gerasimov, L.I.Trakhtenberg. *Mat. Sci. Eng. C*, **8** – **9**, 217 (1999)
130. В.В.Загорский, А.Е.Насонова, М.А.Петрухина, Г.Б.Сергеев. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **36**, 159 (1995)
131. В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина, Ю.В.Сметанников, А.Ю.Васильков, В.Н.Гуришев. *Высокомол. соединения. Сер. В*, **34**, 50 (1992)
132. В.В.Загорский, С.В.Ивашко, М.А.Петрухина, Г.Б.Сергеев. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **39**, 276 (1998)
133. P.Serp, V.Corrias, P.Kalck. *Appl. Catal. A*, **253**, 337 (2003)
134. О.К.Алексеева, А.А.Котенко, М.М.Челин. *Мембраны*, **36** (4), 3 (2007)
135. О.К.Алексеева, А.А.Котенко, Е.В.Нефедова, Ю.С.Нечаев, М.М.Челин. В кн. *Наночастицы в конденсированных средах*. Изд. центр БГУ, Минск, 2008. С. 154
136. P.J.F.Harris, S.C.Tsang. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 53 (1998)
137. В.М.Новоторцев, В.В.Козлов, Ю.М.Королев, Г.П.Карпачева, Л.В.Кожитов. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1097 (2008)
138. H.Nabika, M.Mizuhata, A.Kajiinami, S.Deki, K.Akamatsu. *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 99 (2003)
139. N.L.Pocard, D.C.Alsmeier, R.L.McCreery, T.X.Neenan, M.R.Callstrom. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 769 (1992)
140. А.А.Шутилов. Дис. канд. хим. наук. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 2008
141. S.R.Liu, R.J.Wehrschnulte. *Carbon*, **43**, 1550 (2005)
142. S.Liu, X.Tang, Y.Mastai, I.Felner, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2502 (2000)
143. L.Xu, W.Zhang, Q.Yang, Y.Ding, W.Yu, Y.Qian. *Carbon*, **43**, 1090 (2005)
144. E.P.Sajitha, V.Prasad, S.V.Subramanyan, S.Eto, K.Takai, T.Enoki. *Carbon*, **42**, 2815 (2004)
145. L.Zhi, Y.-S.Hu, B.El Hamaoui, X.Wang, I.Lieberwirth, U.Kolb, J.Maier, K.Müllen. *Adv. Mater.*, **20**, 1727 (2008)
146. X.B.Yan, T.Xu, G.Chen, X.B.Wang, H.W.Liu, S.R.Yang. *Appl. Phys. A*, **81**, 197 (2005)
147. R.A.Arents, Yu.V.Maksimov, I.P.Suzdalev, Yu.D.Amerik. *Hyperfine Interact.*, **56**, 167 (1990)
148. Ю.Б.Америк, Ю.М.Королев, В.Н.Роговой. *Нефтехимия*, **36**, 304 (1996)
149. Ю.М.Королев, А.Л.Быкова, Ю.Б.Америк. *Высокомол. соединения. Сер. В*, **39**, 1856 (1997)
150. S.V.Pol, V.G.Pol, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16781 (2007)
151. V.V.Barelko, A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva, S.I.Evstratova, A.S.Rozenberg, I.E.Uflyand. *Chaos*, **9**, 342 (1999)
152. А.С.Розенберг, А.В.Раевский, Е.И.Александрова, О.И.Колесова, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 862 (2001)
153. G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo, V.A.Volpert. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **12**, 1 (2002)
154. E.Sowka, M.Leonowicz, B.Andrzejewski, A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva. *J. Alloys Compd.*, **423**, 123 (2006)
155. А.Д.Помогайло, Г.И.Джардималиева. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **46**, 437 (2004)
156. J.A.Pojman, I.P.Nagy, C.Salter. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11044 (1993)
157. В.С.Савостьянов, А.Д.Помогайло, Б.С.Селенова, Д.А.Крицкая, А.Н.Пономарев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 768 (1990)
158. Р.Б.Моргунов, А.И.Дмитриев, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, Y.Tanimoto, M.Leonowicz, E.Sowka. *Физика тв. тела*, **49**, 1436 (2007)
159. E.Sowka, M.Leonowicz, J.Kazmierczak, A.Slawska-Waniewska, A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva. *Physica B*, **384**, 282 (2006)
160. А.Г.Мержанов, В.Н.Санин, В.Г.Юхвид. *Докл. АН*, **371**, 38 (2000)
161. В.В.Иванов, Е.В.Стегно, В.П.Мельников, Л.М.Пушаева. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 1733 (2002)
162. Л.П.Холпанов, С.Е.Закиев, А.Д.Помогайло. *Докл. АН*, **395**, 211 (2004)
163. P.Greil. *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 339 (2000)
164. S.Dupperier, C.Gervais, S.Bernard, D.Cornu, F.Babonneau, C.Balan, P.Miele. *Macromolecules*, **40**, 1018 (2007)
165. S.Bernard, M.Weinmann, P.Gerstel, P.Miele, F.Aldinger. *J. Mater. Chem.*, **15**, 289 (2005)
166. S.H.Joo, S.J.Choi, I.Oh, J.Kwak, Z.Liu, O.Terasaki, R.Ryoo. *Nature (London)*, **412**, 169 (2001)
167. X.Fan, H.Fei, D.H.Demaree, D.P.Brennan, J.M.S.John, S.R.J.Oliver. *Langmuir*, **25**, 5835 (2009)
168. T.L.Hsiung, H.P.Wang, H.P.Lin. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 383 (2008)
169. Z.Liu, X.Sun, S.Xu, J.Lian, X.Li, Z.Xiu, Q.Li, D.Huo, J.-G.Li. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2353 (2008)

170. Y.Han, S.Li, X.Wang. *Cryst. Res. Technol.*, **44**, 336 (2009)
171. Н.М.Эммануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982
172. Г.П.Гладышев, О.А.Васнецова, Н.И.Машуков. *Рос. хим. журн.*, **35** (5), 576 (1990)
173. G.T.Cardenas, C.C.Retamal, L.H.Tagle. *Thermochim. Acta*, **176**, 233 (1991)
174. V.Djoković, J.M.Nedeljković. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 994 (2000)
175. J.Kuljanin, M.Marinović-Cincović, S.Zec, M.I.Comor, J.M.Nedeljković. *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 235 (2003)
176. M.Marinović-Cincović, Z.V.Zaponjić, V.Djoković, S.K.Milonjic, J.M.Nedeljkovic. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 313 (2006)
177. Л.В.Рубан, Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **63**, 373 (1994) [*Russ. Chem. Rev.*, **63**, 357 (1994)]
178. Н.А.Халтуринский, Ал.Ал.Берлин, Т.В.Попова. *Успехи химии*, **53**, 326 (1984) [*Russ. Chem. Rev.*, **53**, 197 (1984)]
179. Ал.Ал.Берлин. *Сорос. образов. журн.*, (9), 57 (1996)
180. R.M.Aseeva, G.T.Zaikov. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74**, 335 (1993)
181. I.C.McNeill, R.C.McGuiness. *Polym. Degrad. Stab.*, **9**, 209 (1984)
182. Н.А.Копылова, Ю.Д.Семчиков, С.Д.Зайцев. *Журн. прикл. химии*, **81**, 678 (2008)
183. R.S.Beer, C.A.Wilkie, M.L.Mittlemann. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1095 (1992)
184. K.Kondo, M.Matsumoto, K.Okamoto. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 217 (1999)
185. L.E.Manring. *Macromolecules*, **24**, 3304 (1991)
186. V.J.Patel, M.N.Patel. *Indian J. Chem., Sect. A*, **28**, 428 (1989)
187. M.N.Patel, D.H.Sutaria, J.R.Patel. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **24**, 401 (1994)
188. R.Coskun, M.Yigitoglu, M.Sacak. *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 766 (2000)
189. D.Bilba, D.Bejan, L.Tofan. *Croat. Chim. Acta*, **71**, 155 (1998)
190. B.W.Zhang, K.Fischer, D.Bieniek, A.Kettrup. *React. Polym.*, **24**, 49 (1994)
191. R.Liu, B.Zhang, H.Tang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 7 (1998)
192. N.Kabay, H.Egawa. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 135 (1994)
193. R.Lei, X.Jie, X.Jun, Z.Ruiyun. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 325 (1994)
194. E.H.Rifi, M.J.F.Leroy, J.P.Brunette, C.Schlösser-Becker. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **12**, 1103 (1994)
195. H.Kubota, Y.Shigehisa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 147 (1995)
196. N.Pekel, N.Sahiner, O.Güven. *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2324 (2001)
197. I.-H.Park, J.-M.Suh. *Angew. Makromol. Chem.*, **239**, 121 (1996)
198. G.Moroi, D.Bilba, N.Bilba, C.Ciobanu. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 535 (2006)
199. O.G.Marambio, G.del C.Pizarro, M.Jeria-Orell, M.Huerta, C.Olea-Azar, W.D.Habicher. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4933 (2005)
200. Н.Б.Шитова, П.Г.Цырульников, Д.А.Шляпин, П.С.Барбашова, Д.И.Кочубей, В.И.Зайковский. *Журн. структ. химии*, **50**, 283 (2009)
201. I.C.McNeill, J.J.Liggat. *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, 93 (1990)
202. I.C.McNeill, J.J.Liggat. *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 25 (1992)
203. S.M.Humphrey, M.E.Grass, S.E.Habas, K.Niesz, G.A.Somorjai, T.D.Tilley. *Nano Lett.*, **7**, 785 (2007)
204. Y.Zhang, M.E.Grass, S.E.Habas, F.Tao, T.Zhang, P.Yang, G.A.Somorjai. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12243 (2007)
205. J.B.Beck, S.J.Rowan. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13922 (2003)
206. Q.G.Meng, P.Boutinaud, H.J.Zhang, R.Mahiou. *J. Luminesc.*, **124**, 15 (2007)
207. S.Selvakumar, R.S.M.Kumar, K.Rajarajan, J.A.A.Pragasam, S.A.Rajasekar, K.Thamizharasan, P.Sagayaraj. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 2607 (2006)
208. M.E.Kosal, J.-H.Chou, S.R.Wilson, K.S.Suslick. *Nat. Mater.*, **1**, 118 (2002)
209. K.L.Mulfort, J.T.Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9604 (2007)
210. T.K.Maji, R.Matsuda, S.Kitagawa. *Nat. Mater.*, **6**, 142 (2007)
211. B.Xing, M.-F.Choi, B.Xu. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 5028 (2002)
212. E.V.Shevchenko, D.V.Talapin, N.A.Kotov, S.O'Brien, C.B.Murray. *Nature (London)*, **439**, 55 (2006)
213. V.G.Pol, S.V.Pol, J.M.Calderon-Moreno, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10500 (2009)
214. Y.Wang, G.Cao. *Chem. Mater.*, **18**, 2787 (2006)
215. C.Diaz, M.L.Valenzuela. *Macromolecules*, **39**, 103 (2006)
216. C.Li, Z.Zhong, W.K.Leong. *Langmuir*, **24**, 10427 (2008)
217. C.Li, W.K.Leong. *Langmuir*, **24**, 12040 (2008)
218. P.Hooker, B.J.Tan, K.J.Klabunde, S.Suib. *Chem. Mater.*, **3**, 947 (1991)
219. J.Cheon, L.H.Dubois, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6814 (1997)
220. А.В.Графов, Е.А.Мазуренко, О.В.Мельник, В.Ю.Кофман. *Укр. хим. журн.*, **59**, 1235 (1993)
221. А.Д.Помогайло. In *Macromolecules. Design and Applications*. (Eds A.S.Abd-El-Aziz, Ch.E.Carraher, Ch.U.Pittman, M.Zeldin). Springer-Verlag, New York, 2008. P. 241
222. C.Klinke, K.Kern. *Nanotechnology*, **18**, 215601 (2007)
223. Е.П.Симоненко, В.Г.Севастьянов, Н.А.Игнатов, Ю.С.Ежов, Н.Т.Кузнецов. В кн. *Тезисы докладов 2-й Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007»*. Новосибирск, 2007. С. 79
224. G.A.Domrachev, W.E.Douglas, B.Henner, L.G.Klapshina, V.V.Semenov, A.A.Sorokin. *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 215 (1999)
225. G.T.Viola, M.Bortolotti, A.Zazzetta. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 13 (1996)
226. Пат. 6929675 США (2005)
227. Пат. 6884861 США (2005)
228. J.Nishijo, C.Okabe, O.Oishi, N.Nishi. *Carbon*, **44**, 2943 (2006)
229. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
230. V.Biju, T.Itoh, A.Anas, A.Sujith, M.Ishikawa. *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2469 (2008)
231. L.Mirengghi, F.Antolini, L.Tapfer. *Surf. Interface Anal.*, **38**, 462 (2006)
232. K.Sung, S.H.Lee, T.M.Chung, C.G.Kim. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 4873 (2008)
233. Y.-B.Chen, L.Chen, L.-M.Wu. *Inorg. Chem.*, **44**, 9817 (2005)
234. J.Chen, L.-M.Wu, L.Chen. *Inorg. Chem.*, **46**, 586 (2007)
235. Y.Wang, J.Chen, L.Chen, Y.-B.Chen, L.-M.Wu. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 1578 (2010)
236. Y.-B.Chen, L.Chen, L.-M.Wu. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 11069 (2008)
237. T.Bhuvana, G.U.Kulkarni. *Small*, **4**, 670 (2008)
238. G.Carotenuto, L.Nicolais, P.Perlo. *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1016 (2006)
239. G.Carotenuto, B.Martorana, P.B.Perlo, L.Nicolais. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2927 (2003)
240. A.S.Susha, M.Ringler, A.Ohlinger, M.Paderi, N.LiPira, G.Carotenuto, A.L.Rogach, J.Feldmann. *Chem. Mater.*, **20**, 6169 (2008)
241. M.Hisamoto, R.C.Nelson, M.-Y.Lee, J.Eckert, S.L.Scott. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8794 (2009)
242. X.Lu, H.-Y.Tuan, B.A.Korgel, Y.Xia. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 1584 (2008)
243. E.Holder, N.Tessler, A.L.Rogach. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1064 (2008)
244. F.Capezzuto, G.Carotenuto, F.Antolini, E.Burresi, M.Palomba, P.Perlo. *Exp. Polym. Lett.*, **3**, 219 (2009)
245. A.Petrella, M.Tamborra, M.L.Curri, P.Cosma, M.Striccoli, P.D.Cozzoli, A.Agostiano. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1554 (2005)
246. G.Carotenuto, G.Pepe, D.Davino, B.Martorana, P.Perlo, D.Acierno, L.Nicolais. *Microwave Opt. Technol. Lett.*, **48**, 2505 (2006)
247. Y.K.Jung, J.I.Kim, J.-K.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 178 (2010)
248. T.X.Wang, H.Xiao, Y.C.Zhang. *Mater. Lett.*, **62**, 3736 (2008)
249. S.-H.Choi, E.-G.Kim, T.Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2520 (2006)
250. W.S.Seo, J.H.Lee, X.Sun, Y.Suzuki, D.Mann, Z.Liu, M.Terashima, P.Yang, M.V.McConnell, D.G.Nishimura, H.Dai. *Nat. Mater.*, **5**, 971 (2006)

251. H.Bönnemann, R.A.Brand, W.Brijoux, H.-W.Hofstadt, M.Frerichs, V.Kempter, W.Maus-Friedrichs, N.Matoussevitch, K.S.Nagabhushana, F.Voigts, V.Caps. *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 790 (2005)
252. S.Behrens, H.Bönnemann, N.Matoussevitch, A.Gorschinski, E.Dinjus, W.Habicht, J.Bolle, S.Zinoveva, N.Palina, J.Hormes, H.Modrow, S.Bahr, V.Kempter. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, S2543 (2006)
253. B.Y.Kim, I.-B.Shim, Z.O.Araci, S.S.Saavedra, O.L.A.Monti, N.R.Armstrong, R.Sahoo, D.N.Srivastava, J.Pyun. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3234 (2010)
254. Yu.A.Barnakov, B.L.Scott, V.Golub, L.Kelly, V.Reddy, K.L.Stokes. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 1005 (2004)
255. L.Jiang, J.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 186 (2006)
256. Q.Sun, K.Xu, H.Peng, R.Zheng, M.Häussler, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **36**, 2309 (2003)
257. G.Yu.Yurkov, S.P.Gubin, E.A.Ovchenkov. In *Magnetic Nanoparticles*. (Ed. S.P.Gubin). Wiley-VCH, Weinheim, 2009. P. 87
258. P.Y.Keng, I.Shim, B.D.Korth, J.F.Douglas, J.Pyun. *ACS Nano*, **1**, 279 (2007)
259. Г.Ю.Юрков, А.С.Филонов, Ю.А.Кокшаров, В.В.Колесов, С.П.Губин. *Неорг. матер.*, **43**, 936 (2007)
260. М.А.Запорожец, Д.А.Баранов, Н.А.Катаева, И.И.Ходос, В.И.Николайчик, А.С.Авилов, С.П.Губин. *Журн. неорг. химии*, **54**, 570 (2009)
261. M.Häussler, R.Zheng, J.W.Y.Lam, H.Tong, H.Dong, B.Z.Tang. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10645 (2004)
262. K.Liu, S.B.Clendinning, L.Friebe, W.Y.Chan, X.Zhu, M.R.Freeman, G.C.Yang, C.M.Yip, D.Grozea, Z.-H.Lu, I.Manners. *Chem. Mater.*, **18**, 2591 (2006)
263. T.Fried, G.Shemer, G.Marcovich. *Adv. Mater.*, **13**, 1158 (2001)
264. R.Vijayakumar, Y.Koltypin, I.Felner, A. Gedanken. *Mater. Sci. Eng. A*, **286**, 101 (2000)
265. S.Sun, H.Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8204 (2002)
266. N.Bao, L.Shen, Y.Wang, P.Padhan, A.Gupta. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12374 (2007)
267. N.Bao, L.Shen, W.An, P.Padhan, C.H.Turner, A.Gupta. *Chem. Mater.*, **21**, 3458 (2009)
268. R.W.Schwartz. *Chem. Mater.*, **9**, 2325 (1997)
269. H.-J.Gläsel, E.Hartmann, D.Hirsch, E.Erdem, R.Böttcher, C.Klimm, H.-C.Semmelhack, J.Hormes, H.Rumpf. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2319 (1999)
270. H.Rumpf, H.Modrow, J.Hormes, H.-J.Gläsel, E.Hartmann, E.Erdem, R.Böttcher, K.-H.Hallmeier. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3415 (2001)
271. E.Erdem, R.Böttcher, H.-C.Semmelhack, H.-J.Gläsel, E.Hartmann, D.Hirsch. *J. Mater. Sci.*, **38**, 3211 (2003)
272. B.S.Randhawa, M.Kaur. *Hyperfine Interact.*, **188**, 95 (2009)
273. L.von Lampe, D.Schultze, F.Zygalsky, M.S.Silverstein. *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 57 (2003)
274. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов, Г.И.Джардималиева, А.В.Дубовицкий, А.Н.Пономарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1096 (1995)
275. M.S.Silverstein, Y.Najary, G.S.Grader, G.E.Shter. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1023 (2004)
276. S.Dubinsky, G.S.Grader, G.E.Shter, M.S.Silverstein. *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 171 (2004)
277. S.Dubinsky, Y.Lumelsky, G.S.Grader, G.E.Shter, M.S.Silverstein. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1168 (2005)
278. Е.Г.Небукина, А.А.Аршакуни, С.П.Губин. *Журн. неорг. химии*, **54**, 1763 (2009)
279. S.P.Gubin, G.Yu.Yurkov, I.D.Kosobudsky. *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, **23**, 2 (2005)
280. Ю.А.Кошкарров, Г.Ю.Юрков, Д.А.Баранов, А.П.Малахо, С.Н.Поляков, С.П.Губин. *Физика тв. тела*, **48**, 885 (2006)
281. М.В.Радченко, Г.В.Лашкарев, В.И.Сичковский, А.А.Аршакуни, С.П.Губин, В.А.Юхимчук, В.Домуховский, Т.Стори, Г.Ю.Юрков. *Неорг. матер.*, **45**, 522 (2009)
282. D.Wöhrle, A.D. Pomogailo. *Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Synthesis, Structures and Properties*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
283. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, А.М.Бочкин, С.И.Помогайло, Н.Д.Голубева, В.М.Грищенко. *Неорг. матер.*, **42**, 164 (2006)
284. K.Hanko, G.Vass, I.Szepes. *J. Organomet. Chem.*, **492**, 235 (1995)
285. В.А.Умилин, В.К.Ванчагова. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1986. С. 58
286. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003) [*Russ. Chem. Rev.*, **72**, 651 (2003)]
287. А.С.Розенберг, А.А.Розенберг, А.В.Ланкин, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Докл. АН*, **393**, 361 (2003)
288. Н.Д.Журавлев, В.И.Ралдугин, А.П.Тихонов. *Коллоид. журн.*, **61**, 322 (1999)
289. А.Ф.Шестаков, В.Н.Соловьев, В.В.Загорский, Г.Б.Сергеев. *Журн. физ. химии*, **68**, 155 (1994)
290. А.С.Розенберг, А.А.Розенберг, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 70 (2005)
291. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
292. П.М.Зоркий, И.Е.Лубнина. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **40**, 300 (1999)

THERMOLYSIS OF METALLOPOLYMERS AND THEIR PRECURSORS AS A METHOD FOR THE PREPARATION OF NANOCOMPOSITES

A.D.Pomogailo, A.S.Rozenberg, G.I.Dzhardimalieva

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation

Fax +7(496)522–3507

The thermal transformations of metallopolymers and their most typical precursors, resulting in the formation of nanocomposite materials, are considered. The attention is focused on the methodology of thermolysis, including kinetic approaches. The most important chemical reactions taking place when this process is conducted in organic matrices are discussed. The microstructure of the nanoparticles being formed and the mechanisms of their self-conservation on thermolysis of metal-containing precursors are analyzed.

Bibliography — 292 references.

Received 29th April 2010