

УДК 541.64:539.3:537.8

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ¹

© 1998 г. Н. И. Никонорова*, С. В. Стаханова**, И. А. Чмутин***, Е. С. Трофимчук*, П. А. Чернавский*, А. Л. Волюнский*, А. Т. Пономаренко***, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Московский государственный институт стали и сплавов
117049 Москва, Ленинский пр., 4

***Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 02.07.97 г.

Принята в печать 03.11.97 г.

Получены полимерные композиты на основе крейзованных полимерных матриц (полипропиленовых) с широким комплексом электрических характеристик вплоть до проводников при введении небольшого количества металлического никеля. За счет структурирования наполнителя, обусловленного морфологией исходной матрицы, композиты характеризуются низким значением объемной концентрации наполнителя (1–2 об. %), при которых достигается перколяционный порог электропроводности. Положение перколяционного порога электропроводности и диэлектрическую проницаемость можно варьировать, регулируя размеры и компактность формирующегося в полимерных матрицах металлического слоя.

Как известно, методы получения металлосодержащих полимерных композитов условно можно разделить на две группы: первая группа методов основана на введении готовых порошков металла различной степени дисперсности в полимерную матрицу, вторая – на формировании частиц металла в присутствии полимера [1–3]. Методы первой группы предполагают по крайней мере два этапа: получение металлов в высокодисперсном состоянии, что является само по себе достаточно сложной задачей, и введение различными путями металлических порошков в полимер. Кроме того, при таком способе получения металлополимерных композитов имеется ряд существенных недостатков, например статистическое распределение металла.

В работах [4, 5] предложен принципиально новый подход к созданию металлосодержащих полимерных композитов, заключающийся в восстановлении металлов из их солей непосредственно в порах полимерной матрицы (ПМ), пористая структура которой сформирована по механизму крейзинга. Для введения металла в поры такой

матрицы использовали метод противоточной диффузии соединений никеля и восстановителя (борогидрида натрия). В результате получены полимерные композиционные материалы (ПКМ), содержащие до 20 об. % никеля с размерами кристаллитов до 40 нм. Преимущества данного способа получения ПКМ заключаются в возможности целенаправленного регулирования качественного и количественного состава композитов, характера распределения частиц металлического наполнителя в ПКМ и их размера. Одно и то же количество наполнителя может быть распределено равномерно в объеме матрицы либо сконцентрировано в виде слоя толщиной от 5 мкм. Следует отметить, что полученные ПКМ обладают хорошими механическими свойствами, присущими полимерам.

Из литературных данных известно, что электрофизические свойства ПКМ зависят не только от объемной доли металла, но определяются морфологией частиц наполнителя и его распределением в объеме матрицы [6].

Цель настоящей работы – исследование электрофизических свойств никельсодержащих полимерных композитов, полученных на основе пористых матриц разной морфологии, с различным характером распределения зерен металла внутри

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

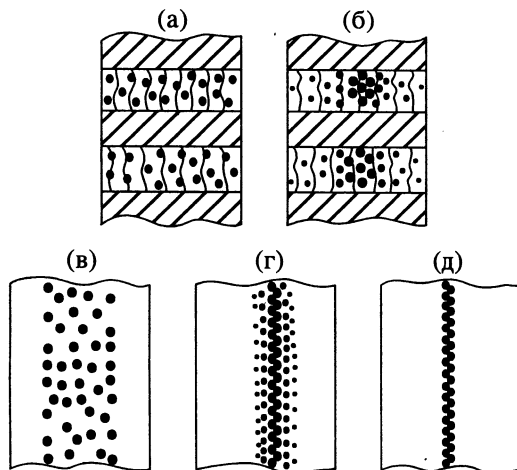


Рис. 1. Модельные схемы никельсодержащих композитов, полученных на основе ПМ-1 (а, б) и ПМ-2 (в-д).

слоя в зависимости от содержания металла в композите, а также исследование статических магнитных свойств композитов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения никельсодержащих полимерных композитов использовали два типа ПМ. Исходным материалом для получения ПМ в обоих случаях служила промышленная пленка изотропного изотактического ПП толщиной 130 мкм. В первом случае пленку ПП деформировали в *n*-бутаноле до степени удлинения 200% без какой-либо предварительной обработки. Пористая структура ПМ формировалась по механизму классического крейзинга и приобретала соответствующие ему морфологические особенности: участки ПМ, имеющие высокую пористость, разделены участками блочного неориентированного полимера [7]. Далее такую матрицу будем обо-

Таблица 1. Характеристики никельсодержащих композитов

Образец	Тип матрицы	Толщина слоя металла, мкм	Рентгенографический размер кристаллитов, нм	Распределение зерен металла в слое
КМ-1	ПМ-1	40–50	10–13	Неравномерное
КМ-2	ПМ-2	7–9	10–13	»
КМ-3	ПМ-2	15–20	40	Равномерное
КМ-4	ПМ-2	15–20	10–13	Неравномерное

значать ПМ-1, а композит, полученный на ее основе – КМ-1. Во втором случае пленку ПП для модификации надмолекулярной структуры отжидали на воздухе в течение 3 ч при 140°C. Отожженную пленку деформировали в *n*-бутаноле до степени удлинения 200%. Пористая структура формируется в этом случае по механизму делокализованного крейзинга, причем полученная матрица ПМ-2 характеризуется равномерным распределением пористости по всему объему образца [7]. Введение металла в ПМ осуществляли по методике [4]. Использовали как водно-спиртовые растворы реагентов (соотношение вода : этанол = 4 : 1), так и растворы, содержащие 20 об. % глицерина. В случае водно-спиртовых растворов реакцию проводили при температуре 3 и 20°C.

Объемную долю металлического наполнителя в композитах регулировали, изменяя время реакции восстановления от 10 мин до 3 ч.

Структурные исследования полученных композитов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi-S520" с использованием методики хрупких сколов.

Электропроводность образцов на постоянном токе σ_{ac} измеряли четырехэлектродным методом [8]. Electroды к образцу приклеивали электропроводящим клеем фирмы "Dottite", имеющим проводимость $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Действительную (ϵ') и мнимую (ϵ'') части комплексной диэлектрической проницаемости на частоте 4.8 ГГц измеряли с использованием резонаторной методики. Из величины ϵ'' по формуле $\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$ определяли значения электропроводности на частоте 4.8 ГГц.

Магнитные характеристики были определены с помощью вибрационного магнитометра. Массу металлического никеля определяли по намагниченности в слабых полях (6 кЭ) при комнатной температуре [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании исследований [10] было предложено несколько моделей основных типов композитов с различным характером распределения частиц никеля в порах ПП-матрицы, которые представлены на рис. 1. Характеристики металлической фазы, полученные из анализа данных электронно-микроскопического и рентгенофазового исследований для каждого из композитов, приведены в табл. 1.

Структура композита КМ-1 представляет собой чередование крейзов, поры которых заполнены металлом, и участков блочного недеформированного ПП. Размер слоя Ni в ПМ-1 составляет около 1/2 от толщины полимерной матрицы.

Поскольку КМ-2, КМ-3 и КМ-4 получены с использованием ПМ-2, металлическая фаза формируется в виде непрерывного слоя, расположенного примерно в середине матрицы параллельно поверхности (рис. 1). Толщина металлического слоя в ПМ-2 зависит от условий получения композита. Композиты 3 и 4 отличаются характером распределения металлических частиц в слое: в случае композита 3 зерна металла распределяются внутри слоя практически равномерно, их размер примерно одинаков. В композитах 2 и 4 металл в слое распределен неравномерно. В середине слоя располагаются наиболее крупные зерна металла, размер которых достигает 0.4 мкм (рентгенографический диаметр кристаллитов 13 нм); по мере продвижения к границам слоя и размер и количество частиц никеля постепенно уменьшаются.

Кинетические исследования развития металлической фазы во времени, проведенные в работе [10], позволили представить осаждение металла в полимерной пористой матрице следующим образом. На начальном этапе реакции в определенной области ПМ формируется относительно большое количество кристаллов металла. Кристаллиты агрегированы в шарообразные зерна, размеры которых на данном этапе не превышают 5 нм. В дальнейшем увеличение содержания металла в композите происходит в основном за счет роста новых кристаллитов до 10–13 нм и их агрегатов до 0.3–0.4 мкм; количество зерен металла, а также размеры металлического слоя увеличиваются незначительно. Таким образом, в пределах одного типа матрицы возможно изменение размеров зерен металла в 2 раза и различный характер распределения зерен.

Электрофизические свойства композитов

При низких концентрациях наполнителя из-за его неравномерного распределения в сечении образца возникало высокое контактное сопротивление между электродом и проводящей фазой. Поэтому для измерения электропроводности использовали бесконтактный резонаторный метод, позволяющий определить электропроводность в СВЧ-области. При содержании наполнителя выше 10% электропроводность определяли как в СВЧ-области, так и на постоянном токе.

На рис. 2 представлена зависимость σ_{ac} от объемной доли Ni для композитов различного типа. Все кривые имеют S-образный вид с резким увеличением электропроводности при определенной концентрации V_f . Эта пороговая концентрация для каждого типа композитов своя и определяется, по-видимому, содержанием наполнителя, достаточным для образования непрерывных цепочек проводящих частиц при данной толщине

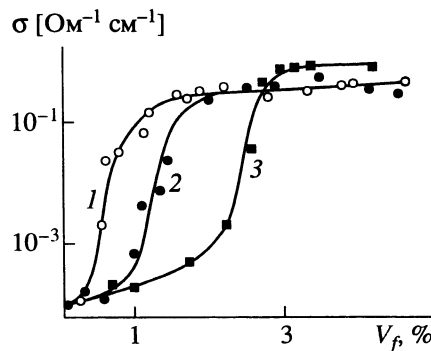


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности σ никельсодержащих композитов с различным характером распределения металла в ПМ-2 от объемного содержания наполнителя V_f для композитов, полученных при комнатной температуре (1), из спирто-глицериновых растворов (2) и при 3°C (3).

металлического слоя, равномерности распределения и размере зерен Ni в нем.

Для композиционных материалов КМ-2 и КМ-3, имеющих сходную структуру и различающихся толщиной металлического слоя (8 и 20 мкм соответственно), порог протекания составляет 1.2 и 2.5 об. %. Необходимо отметить, что объемное содержание наполнителя рассчитывали на весь объем образца, в то время как, согласно микрофотографиям, краевые слои матрицы свободны от наполнителя. Пересчет концентрации наполнителя на тот объем образца, который действительно содержит наполнитель, дает следующие величины порога протекания: 12.8 об. % для КМ-2 и 10.6 об. % для КМ-3. Таким образом, сквозная проводимость через образцы композитов КМ-2 и КМ-3 возникает, когда реальная концентрация наполнителя достигает величины порядка 12 об. %.

Для композитов типа КМ-4 толщина металлического слоя составляет 15–20 мкм, т.е. сравнимую с толщиной слоя Ni в композите КМ-3, однако порог протекания наблюдается при существенно более низкой концентрации металла $V_f = 0.8$ об. %. По-видимому, это связано с неравномерностью распределения зерен металла в слое и наличием более обогащенной металлом центральной части слоя. Концентрация Ni в этой части композита достигает величины 10 об. % при более низком, чем в КМ-2 и КМ-3 среднем содержании наполнителя в образце.

Измерения электропроводности высоконаполненных композитов показали, что величина σ_{ac} для КМ-2 в пересчете на все сечение образца равна 2–10 $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ в зависимости от содержания наполнителя. С учетом того, что согласно микрофотографиям, толщина проводящего слоя составляет лишь 1/10 часть толщины композита,

Таблица 2. Магнитные свойства никельсодержащих композитов

Образец	Концентрация металла, мас. %	Концентрация ферромагнитной фазы, мас. %	
		до восстановления	после восстановления
КМ-1	70	5	45
КМ-2	40	23	39
КМ-3	16	16	16
КМ-4	24	4	20

удельная электропроводность наполненной части композита находится в пределах $10\text{--}100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Для композитов КМ-1 с возрастанием содержания наполнителя до 10 об. % наблюдается плавное увеличение электропроводности. Область резкого увеличения электропроводности на кривой $\sigma\text{--}V_f$ отсутствует.

Обнаружено, что для композитов КМ-1 электропроводность в направлении предварительной

вытяжки полимера на 1–2 порядка ниже, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия связана с асимметрией структуры композита (см. рис. 1а и рис. 1б). Достаточно высокие значения электропроводности в направлении предварительной вытяжки свидетельствуют о том, что блочные участки полимера не пересекают весь образец, а участки, наполненные Ni, имеют взаимопересечения. Для композитов КМ-2, КМ-3 и КМ-4 анизотропия электропроводности в плоскости образца не обнаружена, что указывает на симметричность структуры проводящего слоя вдоль осей x и y .

Магнитные свойства композитов

Результаты исследования магнитных свойств никельсодержащих композитов представлены в табл. 2. Масса ферромагнитной фазы в композитах, полученных за несколько суток до измерений, составляла 10–50% от общего содержания наполнителя. После восстановления образцов в токе водорода при 450°C в течение 20 мин и охлаждения до комнатной температуры содержание ферромагнитной фазы во всех случаях увеличивалось. Немонотонный характер зависимости намагничиваемости J_s от температуры (рис. 3) может быть обусловлен как наличием магнитных фаз с температурой Кюри меньшей температуры Кюри блочного никеля, так и процессами довосстановления ионов никеля.

При повторном нагревании в токе водорода (рис. 3б) описанные эффекты исчезают, и температура Кюри для никеля, закристаллизованного в полимерной матрице, составляет 355°C , что соответствует температуре Кюри блочного никеля. Содержание ферромагнитной фазы увеличивается незначительно; это свидетельствует о низком содержании окисленных форм никеля.

Таким образом, условия получения и хранения композитов не исключают частичного окисления металла. В то же время для ряда образцов даже после восстановления содержание ферромагнитной фазы остается существенно более низким, чем общее содержание наполнителя. Такое явление можно объяснить присутствием в образце значительного количества суперпарамагнитных частиц Ni ($c < 10 \text{ нм}$). Намагниченность последних при $H = 6 \text{ кЭ}$ и комнатной температуре существенно ниже намагничиваемости массивного Ni, что и обуславливает кажущееся уменьшение массы Ni. Следует учесть и то, что такие кристаллиты разделены прослойками полимера, что препятствует образованию несколькими частицами одного домена. Действительно, для композитов с максимальным размером кристаллитов никеля (40 нм) содержание ферромагнитной фазы совпадает с общим содержанием наполнителя.

На рис. 4 представлены данные по магнитному гистерезису для образца КМ-1 (магнитное поле

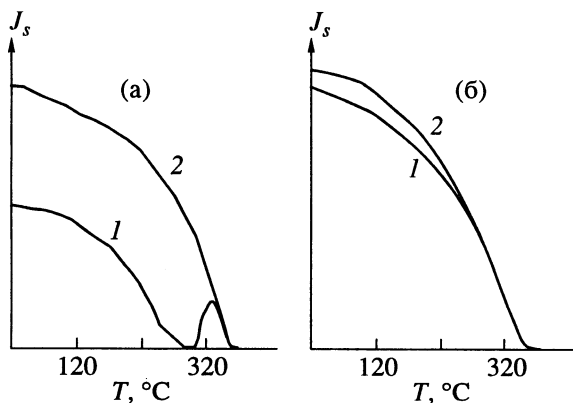


Рис. 3. Зависимость намагниченности J_s композитов от температуры. 1 – нагревание, 2 – охлаждение. а – первый цикл, б – второй.

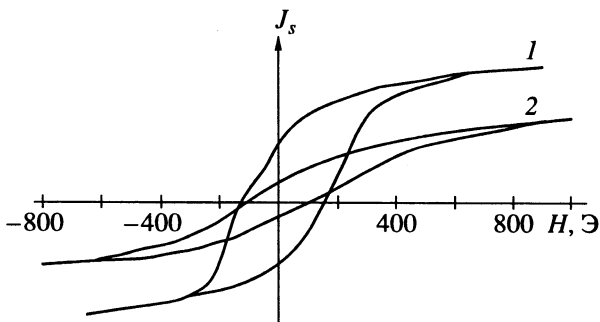


Рис. 4. Кривые магнитного гистерезиса для образца КМ-1. Магнитное поле приложено параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси вытяжки.

приложено параллельно и перпендикулярно оси вытяжки – оси x). Следует отметить, что исследуемые образцы представляют собой магнитно-мягкие материалы с коэрцитивной силой ~200 Э. Ее значение не зависит от направления магнитного поля (вдоль оси x или вдоль оси y). Существенная разница наблюдается в величинах намагничиваемости насыщения и остаточной намагниченности материалов.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать полимерные композиты с широким комплексом электрических характеристик вплоть до проводников при введении небольшого количества металлического наполнителя. Положение перколяционного порога электропроводности и диэлектрическую проницаемость композитов можно варьировать, регулируя размеры и компактность формирующегося в ПМ металлического слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1971. С. 358.
2. Metal-containing Polymer Systems / Ed. by Sheats J.E., Carraher C.E., Pittman C.U., jr. New York: Plenum Press, 1985. P. 523.
3. Губин С.П., Кособудский И.Д. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
4. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.
5. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 711.
6. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
7. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
8. Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
9. Киселев В.В., Чернавский П.А., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 280.
10. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.

Electrophysical and Static Magnetic Properties of Nickel-Containing Composites Based on Solvent-Crazed Polymer Matrices

N. I. Nikonorova*, S. V. Stakhanova**, I. A. Chmutin***, E. S. Trofimchuk*, P. A. Chernavskii*, A. L. Volynskii*, A. T. Ponomarenko***, and N. F. Bakeev*

* Department of Chemistry, Moscow State University, Apostrophe, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

**Moscow Institute of Steel and Alloys, Leninskii pr. 4, Moscow, 117049 Russia

***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Introduction of minor amounts of metallic nickel to solvent-crazed polymer (polypropylene) matrices allowed preparation of polymer composites with various electric properties up to conductors. As a result of the structuration of the filler associated with the morphology of initial matrix, the composites are characterized by a low value of volume concentration of the filler (1–2 vol %), at which the percolation threshold for conductivity is attained. The position of percolation threshold for conductivity and dielectric permeability, may be varied by controlling the dimensions and compactness of the metallic layer formed in polymer matrices.