

УДК 541.64 + 541.128 + 546.3

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕТАЛПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ: СЕНСОРНЫЕ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. И. Трахтенберг*, Г. Н. Герасимов*, В. К. Потапов*, Т. Н. Ростовщикова, В. В. Смирнов,
В. Ю. Зуфман

(кафедра химической кинетики; e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru)

Рассмотрены структура, физико-химические, сенсорные и каталитические свойства пленочных металлополимерных материалов, полученных совместным низкотемпературным осаждением паров металла и мономера на подложку с последующей низкотемпературной твердофазной полимеризацией соконденсата. В зависимости от природы металла и структуры мономера такой процесс позволяет получать металлсодержащие полимеры различного типа: металлоорганические полимеры с атомами или кластерами металла в полимерной цепи, комплексы металл–полимер или частицы металла различного размера, физически иммобилизованные в полимерной матрице. Обсуждается связь между свойствами пленок и их структурой.

Металлсодержащие полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Для синтеза металл-полимерных композитов можно использовать разные методы: обработка полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем (см., например, [1–4] и ссылки в этих обзорах).

Особый интерес представляет твердофазный криохимический синтез металлополимерных пленок [3–10]. Процедура синтеза включает совместное низкотемпературное осаждение паров металла и мономера на подложку с последующей низкотемпературной твердофазной полимеризацией образующейся системы. Если для инициирования реакции использовать излучение, то твердофазную полимеризацию некоторых мономеров можно осуществить даже при температуре 15 К [11–13].

Особенность низкотемпературного синтеза состоит в том, что тепловое движение молекул в полимеризующейся системе «заморожено». В таких условиях в полимерной матрице фиксируются специфические металлоорганические структуры и малые кластеры атомов металла, возникающие в результате низкотемпературной конденсации реагентов. При нагревании эти первичные продукты превращаются в металлические нанокристаллы.

Важное преимущество рассматриваемого способа синтеза металлополимерного нанокompозита заключается также в том, что формирование наночастиц металла происходит без участия стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности наночастиц и экранируют их. В

данном случае не требуется также образования координационных связей между частицами и полимерным окружением.

Ограничение размера частиц и их иммобилизация обусловлены жесткой решеткой полимерной матрицы, внутри которой происходит их зарождение и рост. Криохимический твердофазный синтез позволяет получать композитные пленки с высокой (до 50 об.%) концентрацией нанокристаллов в полимерных матрицах различного типа, включая гидрофобные и неполярные полимеры. В результате появляется возможность выявления и исследования важных кооперативных эффектов, обусловленных взаимодействием между иммобилизованными наночастицами.

В статье рассматривается синтез металлсодержащих полимеров на основе низкотемпературной твердофазной полимеризации *n*-ксилиленовых мономеров в присутствии различных металлов. Эти мономеры, образующиеся при пиролизе соответствующих *n*-циклофановых соединений, отличаются высокой реакционной способностью в твердом состоянии даже при низких температурах. Детально обсуждается структура и свойства металлсодержащих поли-*n*-ксилиленов (ПКС). Показано, что проводимость полученных поли-*n*-ксилиленовых композитных пленок с наночастицами металлов существенно меняется под влиянием различных химических соединений в окружающей атмосфере. В зависимости от природы и содержания металлических наночастиц проводимость пленок «откликается» на различные соединения. Такие пленки могут «работать» как селективные и чувствительные сенсоры на состояние окружающей среды. Нанокompозиты ПКС–металл обладают чрезвычайно высокой активностью в реакциях

* ГНЦРФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова.

превращения галогенуглеводородов, особыми магнитными характеристиками и необычными спектрами диэлектрической релаксации.

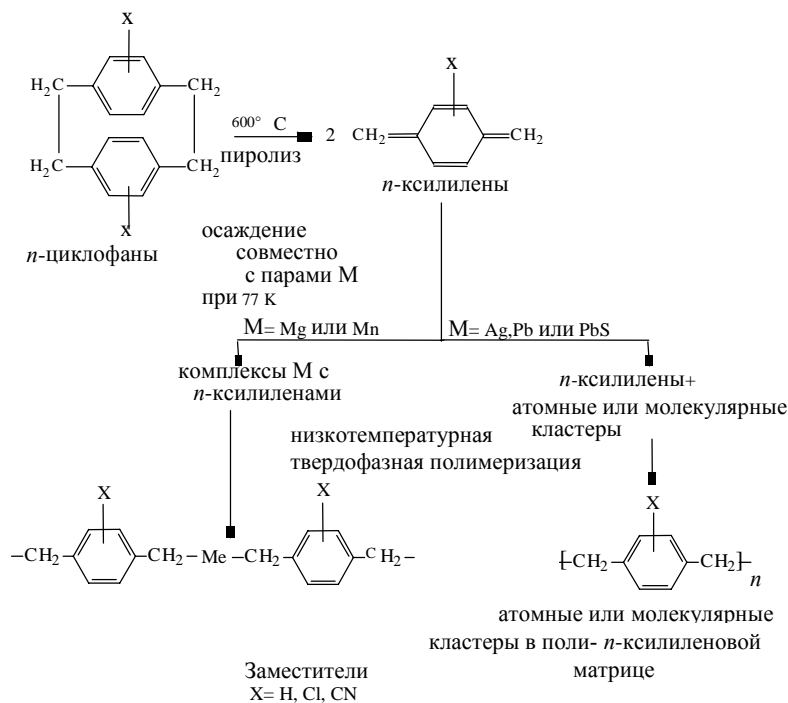
Синтез и структура металлсодержащих поли-*n*-ксилиленов

ПКС-пленки, содержащие металлические компоненты (М) различного типа, синтезировали из газообразных реагентов в специальной вакуумной аппаратуре, описанной в [9]. В качестве М использовали Mg, Mn, Ag, Cu, Pd, Pb и PbS. Для испарения М применяли различные способы в зависимости от летучести М [9]. Пары *n*-ксилиленовых мономеров (КС) получали, как обычно, сублимацией соответствующих *n*-циклофанов с последующим их пиролизом при 600°. Пары М и КС осаждали совместно на подложки из кварца, кремния или KRS-5 при 77 К. Конверсию мономера в полимер определяли методами УФ- и ИК-спектроскопии [14]. Согласно спектральным данным, осаждение при 77 К тонких пленок (до 10 мкм) смеси М–КС не вызывает полимеризации КС. Полученные твердые металл-мономерные пленки полимеризовали при 77 К под действием УФ-излучения или термически путем разогрева пленок до комнатной температуры. Установлено, что термическая полимеризация КС протекает в температурном интервале 160–180 К, а дальнейшее повышение температуры приводит только к некоторой перестройке металл-полимерной системы. Криохимический синтез металлсодержащих поли-*n*-ксилиленовых пленок представлен на схеме.

Продукты криохимического синтеза зависят от природы М. Так, совместная конденсация КС с Mg или Mn приводит к образованию комплексов различного типа между атомами или атомными кластерами М и молекулами КС [7, 10, 15].

Совместная конденсация КС с Ag, Pb [5–7, 10] или PbS [16] не приводит к появлению комплексов М–КС или каких-либо других металлорганических соединений. В этом случае исходная мономерная система содержит частицы М различного размера, физически иммобилизованные в твердом КС. Трансформация такой мономерной системы в ПКС-композит с нанокристаллами М была исследована на примере Ag-содержащих систем на основе Cl- и CN-замещенных КС. Мономерный конденсат при 77 К содержит небольшое количество Ag-нанокристаллов, имеющих характерную полосу поглощения электронной плазмы в области 400–450 нм. Полуширина этой полосы обратно пропорциональна среднему размеру *r* нанокристаллов Ag [17]. Однако основная часть Ag в полученном мономерном конденсате находится в виде некристаллических атомных кластеров. Образование соответствующей ПКС-матрицы (Cl–ПКС или CN–ПКС) в результате фотополимеризации мономерной системы при 77 К не влияет на иммобилизованные в системе частицы Ag [8]. Кристаллизация Ag в результате агрегации кластеров происходит при разогреве металлполимерных систем и зависит от содержания Ag и структуры ПКС-матрицы. Как показывают спектральные данные, при уменьшении содержания Ag резко падает скорость формирования нанокристаллов, но величина *r* при этом практически не меняется и составляет около 45 Å. Рентгенографические измерения дают примерно то же значение *r* (около 50 Å [8]). Повышение температуры кристаллизации до 373 К также не оказывает заметного влияния на *r*. В то же время изменение ПКС-матрицы в результате перехода от Cl–ПКС к CN–ПКС приводит не только к торможению кристаллизации кластеров, но и к существенному уменьшению *r* нанокристаллов.

С х е м а



Структура композитных ПКС-пленок с нанокристаллами PbS, полученных криохимическим синтезом, была исследована методом рентгеновской дифракции. В этих пленках r нанокристаллов составляет около 40 Å, а полуширина кривой распределения кристаллов по размерам ~ 30 Å [16]. При твердофазном синтезе металлполимерных нанокомпозитов размер образующихся кристаллов обусловлен диффузионными ограничениями в твердой полимерной матрице. Для растущих зародышей, закрепленных в такой матрице, величина r пропорциональна среднему размеру участка матрицы, с которого закрепленный в матрице зародыш «собирает» подвижные кластеры металла. Эти участки, по-видимому, близки по размеру, в результате чего распределение кристаллов по размерам является сравнительно узким. Величина r определяется концентрацией зародышей, которыми, по-видимому, являются кластеры металла, осажденные из газовой фазы и иммобилизованные в сравнительно глубоких ловушках матрицы. Подвижные кластеры находятся соответственно в мелких ловушках, откуда они выходят за счет теплового движения в системе. В этом случае концентрация зародышей пропорциональна общей концентрации металла и обусловлена свойствами полимерной матрицы, так что средний размер кристаллов не зависит от общей концентрации металла. Расположение нанокристаллов в ПКС-композитной пленке определяется ее супрамолекулярной структурой. Показано, что нанокристаллы PbS локализованы в аморфных областях матрицы, имеющих более высокую долю свободного объема. Расположение этих областей характеризуется некоторой упорядоченностью [16], поскольку среднее расстояние между областями локализации PbS примерно совпадает со средним размером полимерных кристаллитов ПКС.

Физико-химические свойства

Физико-химические свойства композитных пленок металлсодержащего ПКС зависят от природы, концентрации и размера нанокристаллов M и определяются условиями проведения синтеза материала.

Фотопроводимость. В синтезированных пленках ПКС с полупроводниковыми нанокристаллами PbO и PbS обнаружена фотопроводимость. Отношение фототока $I_{\text{фот}}$ к темновому в пленках с PbO достигает 10^3 – 10^4 [9]. Зависимость фототока от напряжения V в пленках ПКС с PbS является нелинейной и описывается соотношением $\lg(I_{\text{фот}}) \approx V^{1/2}$ [16]. Такая зависимость характерна для фотостимулированного туннельного переноса электронов между полупроводниковыми частицами. $I_{\text{фот}}$ пропорционален интенсивности света в степени 0,8–1,0. Энергия активации фотопроводимости составила 10^{-1} – 10^{-2} эВ. Существенно, что фотопроводимость наблюдается при действии света с длинами волн более 630 нм, что близко к длинноволновому краю электронного спектра поглощения нанокристаллов PbS. Энергия фотонов в этом случае составляет менее 2 эВ, что много меньше, чем работа выхода электрона из нанокристалла PbS в полимер. Этот факт, а также слабая зависимость фотопроводимости от

температуры и нелинейная вольт-амперная характеристика фототока свидетельствуют о туннельном механизме фотопроводимости.

Ферромагнитные свойства. В полимерных композитных материалах наночастицы ферромагнитного материала являются ферромагнитными монодоменами, изолированными в матрице немагнитного полимерного материала. Такие пленки с высоким содержанием наночастиц открывают новые перспективы для создания магнитных систем с высокой плотностью записи и хранения информации. Расчеты показывают, что в пленке с наночастицами размером около 5 нм, находящимися в среднем на расстоянии ~ 5 нм друг от друга, плотность информации может достигать 10^{13} бит/кв. дюйм.

Было обнаружено влияние магнитного поля на проводимость полученных пленок с частично окисленными наночастицами железа, содержащими железное ядро, окруженное оболочкой окислов железа. Это влияние зависит от электрического напряжения U : в исследованном интервале U (от 0 до 50 В) изменение проводимости под действием магнитного поля очень мало на границах интервала и достигает максимального значения 34% при U около 30 В [3]. После удаления магнитного поля проводимость пленки быстро возвращается к исходному значению, так что эффект магнитного поля является обратимым. После полного окисления наночастиц эффект отрицательного магнитного сопротивления пленки исчезает. Можно предполагать, что он обусловлен особенностями переноса электрона в магнитном поле между взаимодействующими наночастицами, обладающими магнитным моментом.

Диэлектрические свойства. Электрическая проводимость металлонаполненных полимерных пленок исследована в ряде работ [18–22]. Пленки чистого ПКС, пленки ПКС с Cu (2 об.%) и Zn (8 об.%), а также ряд ПКС пленок с различным содержанием нанокристаллов PbS были исследованы методом диэлектрической спектроскопии с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра BDS 4284 («NOVOCONTROL») с автоматическим контролем температуры (от -120 до 100°) при частотах от 20 Гц до 1 МГц [18]. Точность измерения диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь составляла 3%, а температуру контролировали с точностью $\pm 0,5\%$. Анализ спектров диэлектрических потерь позволил сделать ряд выводов о релаксационных процессах в рассматриваемых системах. Первый релаксационный процесс был обнаружен в температурном интервале от -70 до 0° в образце с кластерами Cu. Следует отметить, что форма пиков не совсем обычна для такого типа систем и может быть связана с процессами переноса электрона или с релаксационными движениями кластеров. Этот процесс хорошо описывается известной формулой Кольрауша–Вилльямса–Ваттса [18]. При этом показатель степени при времени связан с фрактальной размерностью образца, которая оказалась равной 2,609. Другой релаксационный процесс расположен в интервале температур от 50 до 100° во всем частотном диапазоне и может быть отнесен к α -процессам в полимерной матрице. Этот процесс хорошо аппроксимируется

Таблица 1
Зависимость сопротивления пленок медь–ППК от содержания металла

Cu, об.%	R, ом при T, °C	
	-196	25
1	∞	∞
3	2,0·10 ⁹	6,9·10 ⁸
4	7,0·10 ⁸	3,5·10 ⁸
5	1,5·10 ⁵	3,2·10 ⁴
6	10,2·10 ⁵	8,3·10 ³
7	3,3·10 ³	645
8	880	–
9	660	–
10	380	45
11	65	–
14	1,6·10 ⁴	3,1·10 ³

формулой Гавриляк–Нехами [21] и имеет аррениуссовскую температурную зависимость. Энергия активации данного релаксационного процесса для всех образцов коррелирует с энергией активации α -процесса в большинстве известных полимерных материалов.

Перенос электрона может играть заметную роль не только в релаксационных процессах, но и ряде других физико-химических явлений, протекающих в данных металл-полимерных пленках. Так, в работах [22, 23] изучена проводимость медьсодержащих пленок в зависимости от содержания меди (табл. 1). Оказалось, что проводимость пленки вначале мало зависит от содержания металла, затем резко возрастает на несколько порядков при увеличении концентрации меди до 6–10 об.%, а дальше падает. Этот результат легко понять. При увеличении концентрации металла расстояние между кластерами уменьшается, что приводит к росту проводимости. Столь низкий порог перколяции характерен для структурированных композитов [20, 23]. Условия синтеза образцов, вероятно, способствуют образованию нитевидных структур ограниченной длины. При оценке длины нити по электрофизическим характеристикам нанокompозитов меди получено значение $\sim 0,8$ – $1,0$ мк [23]. Затем при повышении концентрации металла образуется бесконечный кластер, но в ограниченной области пленки, что неизбежно приводит к уменьшению проводимости. Отметим, что во всем исследованном диапазоне содержания металла в полимере сопротивление уменьшается при повышении температуры, что говорит о том, что даже при максимальной концентрации металла композитная пленка остается системой «металлических» островков в диэлектрической матрице. Порог перколяции, когда проводимость пленки становится металлической и сопротивление растет с ростом температуры, не достигается. Связь электрических свойств островковых металлсодержащих полимерных пленок с их каталитической активностью рассмотрена ниже.

Сенсорные свойства. Пленки металл–ППК могут функционировать как недорогие, специфичные и чувствительные химические сенсоры: их проводимость существенно меняется под действием различных летучих соединений в газовой фазе и быстро возвращается к исходному значению после удаления этих соединений [10, 18, 24]. На основе ряда металлсодержащих ППК-нанокompозитов разработаны сенсоры на аммиак, влажность, этанол и водород [10, 18, 21]. Примеры изменения электрических свойств композитной пленки ППК–PbS приведены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Из рис. 1 видно, что наиболее сильные изменения происходят при введении этанола. Сенсорный «отклик» пленок на этанол значительно возрастает с увеличением содержания PbS. Время возврата к исходному состоянию после удаления указанных веществ составляет ~ 30 с. Присутствие в газовой фазе ацетона, бензола и дихлорэтана не влияет на R этих пленок.

Водород влияет на R синтезированных пленок ППК с нанокристаллами Pd [21] (табл. 3). «Отклик» пленок ППК с Pd на водород не меняется на воздухе и не зависит от присутствия паров бензола и этанола. Возвращение пленок к исходному состоянию после удаления водорода происходит в течение ~ 30 с. Показано, что проводимость пленок определяется туннельным переносом электронов между металлическими нанокристаллами, иммобилизованными в матрице ППК [21]. Изменение сопротивления пленок в результате взаимодействия исследованных соединений с металлическими нанокристаллами вероятнее всего является следствием изменения барьера такого электронного транспорта.

Каталитические свойства. Металлполимерные нанокompозиты обладают способностью катализировать и инициировать превращения галогенуглеводородов, например изомеризацию хлоролефинов [21, 23], взаимодействие полихлоралканов с насыщенными углеводородами [22]. Их активность и в некоторых случаях селективность значительно превосходят значения, характерные как для малых кластеров и полиядерных комплексов металлов, так и для массивных и ультрадисперсных нанесенных металлов, полученных стандартными для приготовления таких катализаторов методами. Наблюдаемые эффекты не могут быть объяснены только величиной поверхности наноразмерных частиц металла в композите. Активность катализаторов не зависит от скорости перемешивания образцов, содержащих жидкие реагенты и пленку полимера, что указывает на высокую

Таблица 2

Влияние различных веществ на электрическое сопротивление R нанокompозитной пленки ППК–PbS

Отношение R/R ₀ в воздухе		
этанол (95 мас.%), насыщенные пары	насыщенные пары воды (100% влажность)	пары водного раствора NH ₃ , содержание NH ₃ 25 мол%
3·10 ⁻³	0,15	5·10 ⁻²

Примечание. R₀ – сопротивление при 70% влажности (содержание PbS около 10 об.%, время контакта с веществом 15 с).

Т а б л и ц а 3

Характеристики сенсорной пленки ПКС с кристаллами Pd (содержание Pd около 12 об. %, время контакта с веществом 10 с)

Относительное изменение сопротивления $\delta R/R_0$					
водород, 0,1 мм рт. ст.	водород, 0,25 мм рт. ст.	водород, 10 мм рт. ст.	бензол, насыщенные пары	этанол, насыщенные пары	воздух, 760 мм рт. ст.
+0,35	+0,60	+0,78	0	0	0

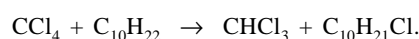
Примечание. R_0 – сопротивление в вакууме.

проницаемость матрицы для хлорорганических реагентов при повышенной температуре. Наблюдаемая одновременно достаточно высокая стабильность катализатора говорит о том, что диффузия и слипание наночастиц в полимере не происходят, для них матрица остается непроницаемой, что позволяет исследовать каталитические процессы и многократно проводить реакции с одним и тем же образцом.

Изомеризация 3,4-дихлорбутена-1 с образованием 1,4-дихлорбутена-2 катализируется нанокompозитами ряда металлов (Ag, Cu, Pd, Fe). Pb- и PbS-содержащие пленки не катализируют реакцию. Наиболее активны Cu-содержащие ПКС-нанокompозиты. Активность материалов,

полученных осаждением испаренного металла на ПКС и другие полимерные пленки (лавсан, полиэтилентерефталат), ниже, что может быть, однако, связано с неоптимальным содержанием металла. Реакция протекает обычно с образованием преимущественно *транс*-изомера. Соотношение *транс*- и *цис*-изомеров 1,4-дихлорбутена-2 для Ag, Cu и Fe близко к 10, как и в случаях металлокомплексного и кислотного катализа [25]. Такая же селективность обнаружена для пленок с низким содержанием Pd и Pd-черни. При катализе Pd-содержащими пленками ПКС с содержанием Pd вблизи порога перколяции (около 8%) резко увеличивается выход *цис*-изомера, отношение *транс*- и *цис*-изомеров становится равным 2,5 [21]. Полученные данные позволяют предположить, что специфические каталитические свойства композитных пленок вблизи порога перколяции определяются взаимодействием между иммобилизованными наночастицами Pd, приводящим к увеличению проводимости материала на несколько порядков.

Экстремальное изменение каталитической активности с ростом содержания металла и скачкообразным возрастанием проводимости металлполимерного нанокompозита было обнаружено при катализе медью [22, 23] изомеризации хлоролефинов и реакции метатезиса C–Cl-связей в системе декан–четырёххлористый углерод:



Образцы с низким (1–3 об.%) содержанием металла сравнительно малоактивны. При таком содержании меди сопротивление композитной пленки близко к сопротивлению чистого ППК, так что изолированные в матрице наночастицы меди практически не взаимодействуют между собой и не влияют на проводимость. Низкая каталитическая активность определяется свойствами изолированных наночастиц меди. В изомеризации ДХБ близкое к 50 значение удельной активности имели нанокompозиты меди в полиэтилене (5 мас.%) с изолированными частицами металла размером около 15 нм, полученные в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН термическим разложением диацетата меди в растворе-расплаве полимера [26]. Рост количества металла ведет к быстрому росту удельной активности и резкому падению сопротивления по сравнению с чистым ППК (табл. 1) в результате переноса заряда между наночастицами меди. Вероятность такого переноса экспоненциально увеличивается с уменьшением расстояния между частицами при увеличении содержания металла.

Максимум активности для изомеризации достигается при 6 об.% Cu, что находится вблизи области скачкообразного

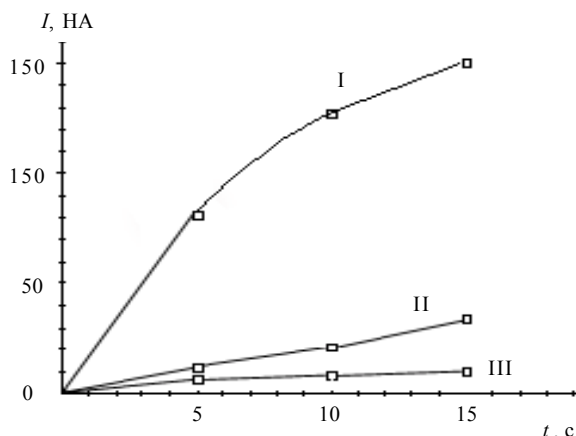


Рис. 1. Ток в нанокompозиционном сенсоре (9 об.% PbS) в зависимости от времени при 20° в присутствии: I – насыщенных паров спирта (95 вес.%); II – паров раствора аммиака в воде, 25 мол.%; III – насыщенных паров воды (100%-я влажность)

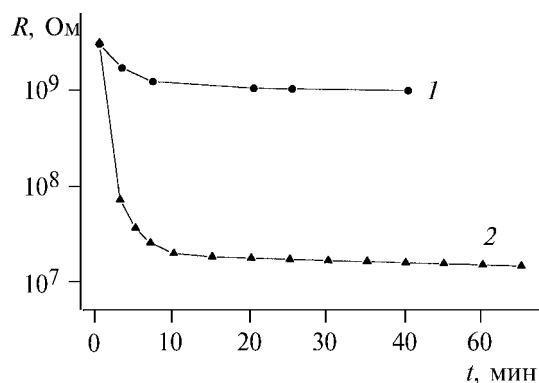


Рис. 2. Сопротивление нанокompозиционного сенсора в зависимости от времени в присутствии насыщенных паров спирта (95 мас.%): 1 – 4 об.% PbS, 2 – 10 об.% PbS

Т а б л и ц а 4

Зависимость каталитической активности (моль_{пр}/ат_{Сu}·ч) в изомеризации 3,4-ДХБ-1 при 100°С (I) и взаимодействия ССl₄ с деканом при 180°С (II) от содержания меди в нанокompозите Cu–ППК

Cu, об. %	1,3	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	10,3	11,0	14,0
I	50	400	–	490	–	12500	–	7840	3560	2660	–	560	–
II	нет	–	130	–	500	–	650	–	–	–	1150	–	450

возрастания проводимости композита (табл. 1 и 4). Для такого состава величина удельной активности достигала 12500 моль_{пр}/ат_{Сu}·ч при 100° [23], что существенно превышает известные данные для других металлов, стабилизированных в полимерных матрицах [27]. Для нанесенных Cu-содержащих катализаторов, полученных традиционными методами пропитки носителя раствором азотнокислой меди и восстановлением водородом при 450° или с использованием криосинтеза и низкомолекулярных стабилизаторов (аминов, ароматических углеводов), значение активности в тех же условиях не превышало 150–200 моль_{пр}/ат_{Сu}·ч. Аналогичная величина была получена и для гомогенных катализаторов на основе тетраядерных нульвалентных кластеров меди с трифенилфосфином, синтезированных восстановлением комплексов Cu(I) боргидридом натрия.

Для реакции ССl₄ с насыщенными углеводородами, в которой участвуют интермедиаты свободнорадикальной природы, наблюдали наибольшую эффективность композита медь–ППК с несколько большим 10% содержанием металла. Дальнейшее увеличение содержания меди до 14% вызывает взрывную агрегацию нанокристаллов с образованием изолированных друг от друга крупных металлических включений, а число металлических частиц значительно уменьшается (см. выше). Это сопровождается ростом сопротивления и снижением каталитической активности пленки.

Максимальная активность нанокompозитов в метатезисе С–Сl-связи также существенно выше активности других известных катализаторов этой реакции [28] и высокодисперсной металлической меди (1 мас.%) на силикагеле, полученной стандартным методом. Активность этого катализатора в аналогичных условиях составила всего 4 моль/ат_{Сu}·ч. Нанесенные ультрадисперсные частицы меди малоселективны: в реакции образуются побочные продукты конденсации, тогда как ППК-композитная пленка с наночастицами меди дает только моноклорзамещенные декана.

Наблюдаемая необычно высокая активность композитов медь–полипараксилилен оптимального состава лишь отчасти может быть объяснена большой величиной поверхности металла. Действительно, ультрадисперсные металлы на неорганических носителях или в полимерах, полученные, например, разложением формиата меди или с использованием криохимического синтеза, имеют близкие средние размеры, однако по активности существенно уступают ПКС-нанокompозитам. Другое простейшее объяснение подъема каталитической активности с ростом

содержания металла могло бы быть связано с уменьшением работы выхода по мере роста размеров частиц. Однако ранее [29] было показано, что с ростом содержания металла размер частиц в полипараксилилене меняется мало, в основном происходит изменение числа частиц и уменьшение расстояния между ними. Более вероятным представляется то, что на рост каталитической активности влияет переход от изолированных в матрице островков металла к ансамблю взаимодействующих наночастиц. Такой переход проявляется прежде всего в резком изменении электрофизических и каталитических свойств нанокompозитов при 6–10 об.% содержании металла.

Общим для изученных реакций является то, что первой стадией реакции является, вероятно, перенос электрона от низковалентного металла к хлорорганическому субстрату, который облегчается при определенном составе композита. С ростом содержания металла и, следовательно, уменьшением расстояний между наночастицами становится возможным туннельный или тепловой обмен электронами между частицами, несколько различающимися по размерам и форме; при этом будет происходить выравнивание электрического потенциала наночастиц путем их взаимозарядки [30]. Не исключено, что именно появление отрицательно заряженных частиц ответственно за рост активности по мере уменьшения расстояний между нанокластерами в матрице и за высокую активность исследуемых катализаторов в целом. Следует учитывать, что обе изученные реакции имеют на «обычных» катализаторах [25, 28] высокие энергии активации (15–25 ккал/моль). Отсюда следует, что процесс переноса электрона от катализатора к хлорорганическому субстрату идет с трудом. Появление отрицательных зарядов на взаимодействующих наночастицах в ПКС может способствовать снижению активационного барьера. Однако для более строгого сопоставления каталитических и электрофизических свойств нанокompозитов надо понимать, что адсорбция реагентов на наночастицах в условиях реакции может менять электрофизические характеристики и область порога перколяции композита. Действительно, адсорбция четыреххлористого углерода приводит к необратимому при комнатной температуре резкому уменьшению проводимости образцов [23]. Различное сродство к электрону хлоролефинов и четыреххлористого углерода может быть вероятной причиной различия в оптимальном соотношении металл – полимер в реакциях метатезиса С–Сl связи и изомеризации дихлорбутенов.

Таким образом, важнейшие особенности катализа нанокompозитами в полипараксилилене – очень высокая

каталитическая активность и экстремальная зависимость активности от содержания металла. По-видимому, аномально высокая активность пленок медь–полипараксилилен в превращениях галогенпроизводных является специфичной для этого класса соединений. Связь удельного выхода продуктов с концентрацией металла и проводимостью композиционного материала позволяет предполагать определяющую роль взаимного влияния кластеров, т.е. взаимозаряжения наночастиц в каталитических свойствах.

Криохимический твердофазный синтез металлполимерных пленок из газообразных компонентов без образования промежуточной жидкой фазы дает возможность создать новые ценные полифункциональные материалы с высоким содержанием металлических наночастиц. В качестве полимерных матриц, в основном, используются

поли-*n*-ксилилены с различными заместителями, что позволяет в широких пределах варьировать структуру и свойства полимерной матрицы с целью создания наноконпозиционных материалов с требуемыми свойствами. Особо следует отметить сенсорные и необычные диэлектрические свойства, также как и высокую каталитическую активность синтезированных металлполимерных пленок.

Интересно, что пики диэлектрических потерь и высокая каталитическая активность обнаружены в образцах с наночастицами Cu, а в образцах с PbS никаких каталитических эффектов и диэлектрических пиков не наблюдали. Возможно, что причина возникновения необычных свойств полимерных материалов при определенном составе композита обусловлена переносом электронов между взаимодействующими металлическими наночастицами композитной пленки, что ведет к взаимозаряжению нанокластеров.

Работа частично поддержана РФФИ (98-03-32130 и 00-03-33096) и ФЦП «Интеграция» (АО114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciardelli F., Tsushida E., Woehrl D. *Macromolecule–Metal Complexes*. Berlin; Heidelberg, 1996.
2. Помозайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М., 2000.
3. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // ЖФХ. 1999. **73**. С. 264.
4. Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 312.
5. Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E. «POLIMEX-93 International Symposium on Polymers». November. Mexico, 1993. P. 150.
6. Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M. // *J. Mater. Chem.* 1995. **5**. P. 31.
7. Zagorskii V.V., Ivashko S.V., Bochenkov V.E., Sergeev G.B. // *NanoStructured Materials*. 1999. **12**. P. 863.
8. Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N. et al. // *Macromol. Chem. and Physics*. 1996. **197**. P. 1387.
9. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др. // *Химическая физика*. 1998. **17**. С. 180.
10. Alexandrova L., Sansores E., Martinez E. et al. // *Polymer*. 2001. **42**. P. 273.
11. Gerasimov G N., Dolotov S.M., Abkin A.D. // *Rad. Phys. Chem.* 1980. **15**. P. 405.
12. Mansueto E.S., Wight Ch.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. **111**. P. 1900.
13. Герасимов Г.Н., Абкин А.Д. // *Химическая физика*. 1984. **3**. С. 361.
14. Александрова Л.Н., Шундина Л.В., Герасимов Г.Н., Кардаш И.Е. // *Высокомолек. соед. А*. 1993. **35**. С. 361.
15. Загорский В.В., Ивашко С.В., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 276.
16. Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E. et al. // *Mater. Sci. Eng.* С. 1999. P. 304.
17. Charle K.P., Frank F., Schulze W. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. **88**. P. 350.
18. Trakhtenberg L.I., Axelrod E., Gerasimov G.N. et al. // *Sci. Isr. Technol. Adv.* 1999. **1**. P. 34.
19. Загорский В.В., Ивашко С.В., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 349.
20. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // *Коллоидный журнал*. 1999. **61**. С. 190.
21. Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н. и др. // ЖФХ. 1998. **72**. С. 1912.
22. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. // *Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. V. Delmon and J. T. Yates, Amsterdam. 2000. 130. 12th ICC, Part B. P. 941.*
23. Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А. и др. // *Химическая физика*. 2001. **21** (в печати).
24. Bochenkov V.E., Stephan N., Bremher L. et al. // *Abstr. of The Ninth Intern. Conf. on Organized Molecular Films*. 2000. **1**. P. 172.
25. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Голубева Е.Н. и др. // *Химическая физика*. 1998. **17**. С. 63.
26. Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И. и др. // *Неорганические материалы*. 2001 (в печати).
27. Загорская О.В., Зуфман В.Ю., Ростовщикова Т.Н. и др. // *Изв. АН*. 2000. № 5. С. 854.
28. Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Голубева Е.Н. // *Рос. хим. журн.* 1998. № 6. С. 49.
29. Герасимов Г.Н., Николаева Е.В., Смирнова Е.И. и др. // *ДАН РФ*. 2001. **379** (в печати).
30. Нагаев Э.Л. // *Успехи физических наук*. 1992. **162**. С. 49.

Поступила в редакцию 12.07.01