

有机高分子磁性体的进展

蒋秉植 杨健美

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 本文介绍近年来, 结构型有机高分子磁性体研究所取得的进展, 包括磁性体简单的设计原理、含金属原子和不含金属原子的磁性体、磁性体模型的制备以及可能应用的前景。

关键词 有机高分子磁性体、有机电荷转移盐、聚丙烯腈、COPNA树脂、高自旋密度有机固体

一、引言

有机高分子磁性体可分为复合型与结构型两大类。所谓复合型是指在合成树脂或橡胶等高分子材料中添加铁氧体或稀土类磁粉加工成型的一种功能性复合材料, 这一类材料目前已经走向实用化阶段^[1,2]。所谓结构型是指有机高分子材料在不添加无机类磁粉的情况下, 有机高分子材料本身是具有与金属磁铁相同的强磁性材料, 这一类材料目前尚处于探索阶段。

从理论上论述结构型有机高分子磁性体可能存在的设想, 是美国的McConnell (1963年) 首先提出的, 其次是日本大阪大学教授又贺昇 (1968年) 和苏联的奥维齐尼柯夫 (1978年)^[3,4]。1987年, 日本东京大学物性研究所教授木下實对有机高分子磁性体从理论上又进行了较详细地阐述^[5]。

一般来说, 磁性材料的磁性主要来自电子自旋。电子的自旋磁矩是由量子效应造成的^[6], 它在空间有正反两种取向。每个电子都可看成是一个向上或者向下的微磁体。通常, 单个分子所具有的电子数为偶数。这些电子是成对的, 所以材料不显示净磁性, 因此以碳为主体的有机化合物虽约有500万种^[7], 但其中呈顺磁性的却很少。要想制造分子的 (而不是原子的) 有机高分子磁性体,

首先是要制备电子数为奇数的 (至少有一个不成对的电子) 分子。这种具有不成对的电子的分子, 也称为自由基或游离基。通常它们是非常活泼的, 而且象异性磁极一样相互吸引, 相邻分子中电子的自旋更容易取相反方向而不是相同方向。其次是要制成有很多不成对的电子的长分子链, 然后以某种方法调准相邻分子的自旋趋于一致, 使所有分子的电子自旋方向相同, 就会得到分子磁性体。综上所述, 可概括有两点, 一是分子内要有不成对的电子, 二是分子之间要排列着不成对的电子。在上述理论的启发下, 最近几年有机高分子磁性体的研究进展较快, 如美国IBM埃尔梅登研究中心、苏联莫斯科化学物理研究所、日本冈崎分子科学研究所、英国伦敦玛丽王后学院以及我国科学院磁学开放实验室等相继开展了分子磁体的设计原理、合成方法、模型制备、结构分析等, 他们的



蒋秉植 1961年毕业于兰州大学近代物理系化学专业。在中国科学院长春应用化学研究所一直从事稀土化学与物理的研究, 1985年开始从事塑料磁体的研究。

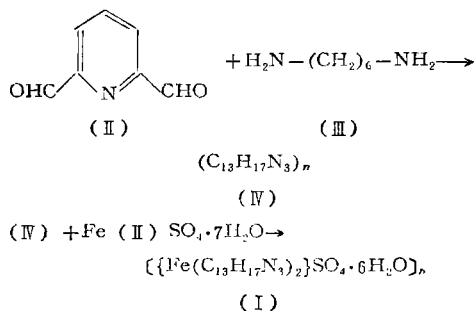
研究结果引起了各国科学家的极大兴趣与关注。本文着重论述最近几年来,各国在这个新的研究领域里所取得的进展以及可能应用的前景。

二、含金属原子的有机 高分子磁性体

1. 1983年日本东京大学物性研究所菅野忠教授等人在澳大利亚科学家30年以前合成的聚合物PPH(聚双-2,6-吡啶基辛二腈)的基础上制得了可与铁矿石相匹敌的有机高分子强磁体——(PPH-FeSO₄)^[8]。

这种 (PPH-FeSO₄) 是一种黑色固态磁性聚合物, 相对密度1.2~1.3, 质量轻、耐性好, 在空气中300℃不会分解, 也不易溶于有机溶剂。它的剩磁极少, 仅为普通铁矿石的1/500, 矫顽力为795.77 A/m (27.3℃) 至37401.19 A/m (266.4℃)。该聚合物是非常好的磁性记录材料。

菅野忠教授合成 (PPH-FeSO₄) 的方法是, 将2,6-吡啶二乙醛的醇溶液和己二胺的醇溶液混合, 加热至70℃左右, 就可以发生脱水聚合反应 (不需要催化剂) 形成聚合物沉淀。将其干燥成为粉状产品, 分散于水中, 加热到100℃时加入硫酸亚铁水溶液, 即可得到 (PPH-FeSO₄) 磁性聚合物, 其反应式^[9]如下:



(PPH-FeSO₄) 的结构式^[10]见图1。

由于这种聚合物在有机溶剂中一般不溶解, 因此将其加工成薄膜或板材等是比较困难的。为了克服上述困难, 菅野忠教授以这

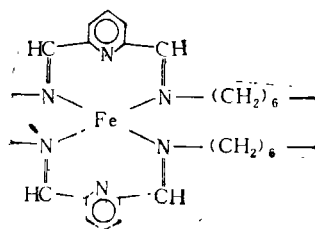


图1 PPH-FeSO₄的结构式

些聚合物为基础正向合成其它的各种衍生物方向发展。

另外, 还报道了聚碳烯 (polycarbene) 和聚席夫碱与铁的螯合物等也显出有强磁性。这类聚合物正在试探中。

2. 美国加利福尼亚IBM埃尔梅登研究中心的一个研究小组用两种不同类型的分子制成了一种结晶型的铁磁性物质, 其3/4以上的成分是碳氢化合物, 且能溶解于有机溶剂。该化合物是一种有机金属盐类, 由癸甲基二茂铁阳离子和四氰乙烯阴离子对 [Fe(C₅H₁₅)₂]⁺[TCNE]⁻ 所组成。癸甲基二茂铁分子 (供体, 给出电子, 见图2a^[11]) 很容易地把一个电子转移给四氰乙烯分子 (受体, 接受电子, 见图2b), 形成一种电荷转移化合物 (或称双游离基化合物), 它是具有电子特性的特制产物。它在阳离子和阴离子上都有一个不成对的电子, 不成对的电子是导致形成两种类型的磁相互作用 (顺磁性和铁磁性) 的主要原因。癸甲基二茂铁分子与四氰乙烯分子的结合, 可产生在液氮温度下为强磁性的结晶材料。这两类分子在堆积内相互错位, 而在此晶体的三维晶格中, 相邻的堆积左右交错, 以致四氰乙烯分子总是与二茂铁分子相邻 (见图2c)。就整体来看, 该化合物可制成长达几毫米、呈淡绿色的晶体。所测得的磁矩恰好是每个癸甲基二茂铁离子和四氰乙烯离子的磁矩之和, 它的磁力完全可与纯铁的磁力相媲美。这种电荷转移化合物通常

呈顺磁性而不呈铁磁性,原因是其离子不断地跳动,不成对电子的旋转彼此都不相干,每个离子就象一个极小的近乎独立的磁体。在低温下癸甲基二茂铁电荷转移化合物的磁学特性很少有人研究。但是美国杜邦公司的乔尔·米勒等人在研究含有四氰基醌二甲烷阴离子(TCNQ)的有关电荷转移化合物的磁特性时发现^[12],在很低的温度下,该化合物呈现“变磁性”,或者说,它在低强度磁场中是反铁磁性的,但是加上一个很强的磁场后,这种化合物就成为铁磁性的了。

然而,在实验室要想设计出有机高分子磁体还需要具备两个条件。第一,需要一个三维原子、分子或离子(具有非耦电子)的阵列,而且这些非耦电子非常接近,能相互配合;第二,必须用电子方法通过增加原子或侧基来协调这个化学结构,以便当温度足够低时电子自旋能够调整取向。

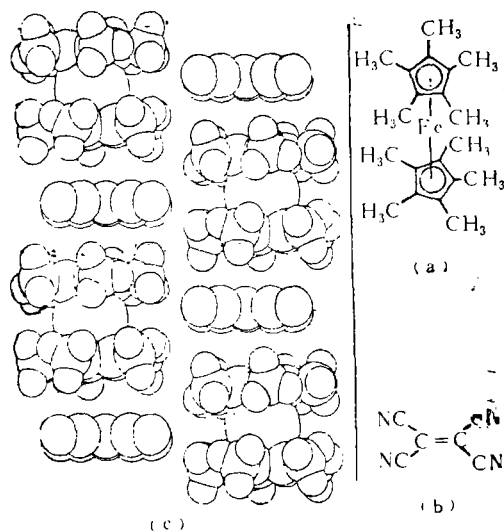


图 2 结晶型铁磁性物质的结构

(a) 癸甲基二茂铁分子;

(b) 四氰乙烯分子;

(c) 四氰乙烯分子总是与二茂铁分子相邻

他们发现,癸甲基二茂铁盐的构造正好满足了这些要求。首先,它每层都是由离散的供体和受体离子基对组成,而每层都和邻层对得不齐,相差半个单位位置,即两种类

型的离子处在交替相间的位置上。这样在某一层里的供体和受体之间的距离大致相同,因此这种化合物具有真正的三维构造,有可能呈现出强大的磁性。其次,在室温条件下,由于离子振动剧烈,所以各个离子的不成对电子的自旋无暇相互影响。当温度较低时,电子自旋自发地取向一致。在绝对温度5度以下的超低温情况下,所有的自旋都能取向一致,这时化合物就变得象铁磁体一样,磁化后呈现铁磁性,其磁力大小可以比得上铁的磁力。

米勒等人还设想了一种理论来解释为什么在足够低的温度下,分子中不成对电子的自旋会自发地取向一致。在他们的理论模型的基础上,能够推测出将癸甲基二茂铁离子中心的铁原子组改性后这种化合物所表现出的性质。例如,用一个铬原子或镍原子置换癸甲基二茂铁离子中心的铁原子就会改变这种材料的磁性,使铁磁性质消失。

由于这种新的高分子化合物只有在液氢或液氮的低温下才呈现铁磁性,所以它的实用价值目前还受到限制,然而它却为探索新型磁性材料提供了良好的实验基础和理论基础。在这些方面了解得越多,对发展有用的类似材料帮助就越大,甚至可以导致先进的光学和电子学的元器件问世。

三、不含金属原子的有机 高分子磁性体

1. 1987年《合成金属》杂志上报道了美国加利福尼亚IBM埃尔梅登研究中心的物理学家J. B. 托伦斯和他的同事们,偶然地发现有些不含金属原子的聚合物却呈现出铁磁性,如他们用碘氧化1,3,5-三氨基苯,结果生成一种黑色难溶的聚合物(苯胺黑),它就具有铁磁性能。这个反应是很复杂的,碘反应产生的不成对电子使这种化合物极其活泼,碘不仅起着缩合反应的催化剂作用,而且还起着电荷受体的作用,可能产生多种不

同的结果。反应条件偶然的细微变化,才使反应向着生成一种分子自旋取向一致的材料的方向移动,但所产生的聚合物的重复性不好。反应中铁磁聚合物的产率也很少,最高只能达到2%。但该材料在高温时仍具有铁磁性,一直可保持到400℃分解时为止。现已确认,该聚合物的铁磁性能不是由于金属杂质所造成的,据J. B. 托伦斯推测该聚合物的结构如图3^[3]。但岩村秀等学者认为文献[3]提出的结构可能是不正确的。

2. 苏联科学家发现一种完全不含金属原子的聚合物强磁性材料,它属于聚联乙炔(polydiacetylenes)物质,由一长串间隔为单键、双键和叁键的碳原子长链组成,其结构式如图4^[13]。其双键和叁键具有多余的电子,这些电子沿着整个碳链形成所谓扩张的 π 键系统。这种不在碳原子链内的键,显示出重要的电子特性。这些长链化合物有的会导电,有的显示出有趣的非线性光学性质。除此之外,扩张的 π 键系统意味着,任何沿链引入的未配对电子可以相互连通,以排列它们的自旋而产生强磁性。

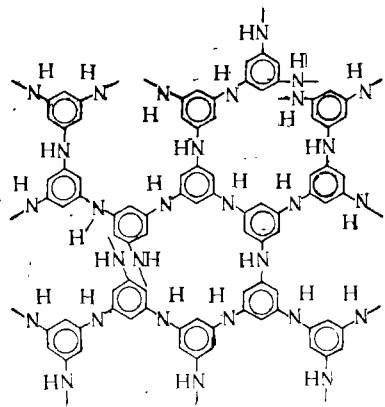


图3 J. B. 托伦斯推测的结构

苏联莫斯科化学物理研究所A. A. 奥维齐尼柯夫和他的研究小组,成功地引入了一些未配对的电子。他们合成了一种特殊的联乙炔(diacetylene),其中的R基团被分别带

有一个剩余电子的氮氧基所取代,这是一种双自由基(见图4)。这种双自由基没有铁磁性,因为两个奇数电子对的自旋是互相抵消的。然而,当双自由基在光或热的作用下连接成链时,所有的自旋都会重新排列连成一体,形成具有强磁性的聚合物。但是这种聚合物只有一小部分是可磁化的,约占0.1%。从其元素分析数值和红外吸收光谱分析,A. A. 奥维齐尼柯夫推测的结构如图5^[4,14],并得到多数学者的承认。这种聚合物的居里温度相当高,在温度高达150~190℃时也能保持有 10^{-4} T(相当于1Gs)的磁性。

最近,A. A. 奥维齐尼柯夫在日本京都召开的国际高分子研究会上宣称,他们已发现由碳与少量氮及氧组成的高分子材料在常温下具有与铁近似的强磁性^[15],重量只有铁制的1/6,而且耐腐蚀、不导电。这种材料是将聚丙烯腈置于真空容器中,加热至1000℃,经过20 h后,将它揉成5 μ m左右的粉末,再用永久磁铁将带有磁性的部分聚集在一起。与铁相比,相当于铁的3/4左右的强磁性部分约占全部粉末的3~5%。这种粉末呈六角形立体结构,在460℃的高温下也不会失去磁性。

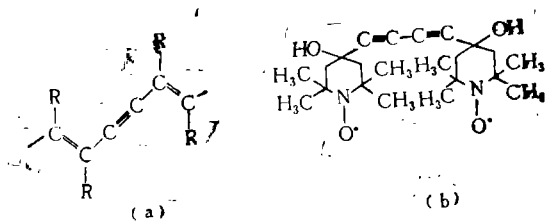


图4 联乙炔(a)和可被取代氮氧基的双自由基(b)

他们认为,如果苏联的所有变压器芯都改用这种不损耗电流的高分子磁性材料,节省下来的电相当于苏联现在所有原子能电站发电总量的两倍。这种磁性材料还可用来制造电子计算机的信息记录磁带、银行用的磁卡和密码锁等。显然,这种高分子磁性体是一种新颖而又有潜力的磁性材料。

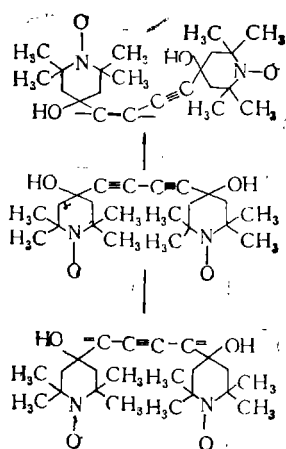
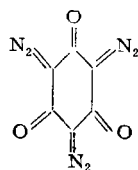


图 5 A.A.奥维齐尼柯夫推测的
聚联乙炔的结构

3. 日本冈崎分子科学研究所的岩村秀和大阪市立大学的伊藤公一等人, 已经能把 5 个小分子连成一个较长的分子, 每个分子链上有两个自旋方向相同的电子, 取得了引人注目的成功^[11]。虽然这种高自旋分子的活性非常强, 但他们仍试图研究出一种有效的方法, 将这些小分子安全地连接到一起, 让它们的电子相互作用, 而分子本身不相互作用。

1987年岩村秀等合成了一种新的有机高分子磁性体^[3,20], 它的饱和磁化率大约为 $2 \times 10^{-4} \text{T/g}$, 矫顽力为 52000A/m , 且观测到滞后现象。它的合成方法是将 2,4,6-三偶氮三苯酚晶体作原料, 把它加热到大约 200°C 时, 发生十分激烈地爆炸反应, 放出氮气, 可获得黑色粉末状聚合物, 其中一小部分为强磁性体。它的结构式如下:



山口兆、岩村秀等人还提出有机高分子磁性体的分子设计方案 (见文献^[16~20]), 使

其研究向纵深发展。

最近在日本群馬大学工学部合成化学系中, 大谷杉郎等人用缩合多环芳香族和芳香醛合成了具有强磁性的缩合多环多核芳香族 (COPNA) 低聚物树脂^[21], 其结构式见图 6。他们为了进一步改善其磁性能, 继续开展在磁场中加热处理和低聚物的精制以及通过加热和光照射低聚物的脱氢反应等项研究^[25]。

作为原料的缩合多环芳香族是芘或蒽, 作为芳香环的连接剂所使用的芳香族是苯甲醛或对苯二甲醛。把芘与相对于芘摩尔比为 1.25 倍的苯甲醛混合后, 加入 5% 的对苯磺酸作为酸催化剂, 在氩气流中, 于 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 使其反应约 60 min, 观测到了这样合成的分子量 2 万左右的热固性低聚物树脂的磁性。为了使其磁性更强, 采用下列两种方法:

(1) 在 1.5 T (特斯拉) 的强磁场中, 在 160°C 加热 1 h;

(2) 用再沉淀的方法等把低聚物精制之后, 加入苯醌和二氯二氰苯醌等脱氢剂, 进行加热或光照射把低聚物脱氢, 再用索克斯累特 (Soxhlet) 提取器除去脱氢剂。

无论采用哪一种方法, 磁性都能变得很强。在 (1) 方法中能得到饱和磁化率 10^{-6}T , 剩磁 0A/m ; 在 (2) 方法中能得到饱和磁化率 $1.2 \times 10^{-5} \text{T}$, 剩磁 5172.5A/m 。大概由于这两种方法磁性强化的机理不同, 所以大谷杉郎认为联合处理的方法更为有效。也就是, 正在试验把用 (2) 的方法制成的树脂, 在强磁场中延展或用浇铸法制成薄膜。

虽然该小组对于更高分子量的 COPNA 树脂还没有进行充分的研究, 但由于所得到的低聚物在 200°C 的热处理之后, 仍保持强磁性, 所以估计合成更高分子量的强磁性树脂也是有可能的。就目前的水平, 虽然磁化率小, 但由于能够得到剩磁达 15915.5A/m 的低聚物, 所以作为磁记录材料应用的可能性也许是存在的。

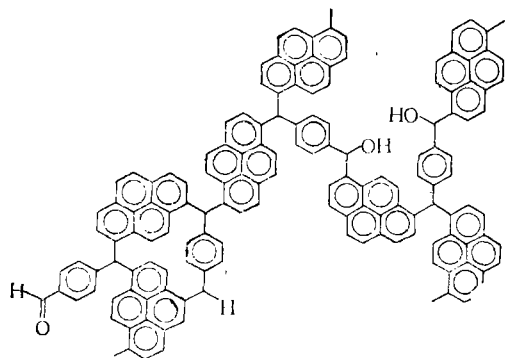


图 6 COPNA树脂的结构式

4. 1988年中国科学院化学所与物理所磁学开放实验室的科学家,通过改变聚合条件成功地获得了有机高分子聚合物,并确认了有机高分子磁性体的存在^[22]。该聚合物样品的部分颗粒可被磁铁吸附,所得聚合物分子由碳、氢、氧、氮四种元素组成,是一种纯粹有机高分子铁磁体。该实验室的研究人员对所得聚合物的铁磁性进行的初步研究表明,除观察到的铁磁性物质所特有的饱和磁化曲线外,还首次观察到磁滞现象,并测量了剩余磁化强度及矫顽力,从而肯定了宏

观有机高分子铁磁性的存在。用等离子体发射光谱法对所得聚合物的元素分析结果,排除了所观察到的铁磁性是由微量过渡金属杂质引起的可能性。目前该实验室的科研人员正致力于设计和研制具有其它结构的有机高分子铁磁性聚合物,已初步发现了一种国内外未曾报道过的新的有机高分子铁磁体。

在这一鼓舞人心的研究领域中,我国的科学家奋起直追,已迈出了坚实的第一步。

四、有机高分子磁性体模型的研制

美国埃克森研究和工程公司联合研究实验室以张(Chiang)L. Y.、D. C. Johnston等^[23]为首的科学家,合成了一种具有高自旋密度的有机高分子磁性体,它在室温下是稳定的,这是室温磁体的先决条件之一。其关键的组分为2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并[9,10]菲(HMT)(见图7a),它具有三重基态,但不是热稳定的。

然而,埃克森的研究人员已能制备具有高自旋密度和小自旋间耦合的稳定的有机电荷转移盐类。他们是通过2,3,6,7,10,11-六

表 1 有机高分子磁性体^[20]

	成 分	自旋浓度 spins/g ^①	饱和磁化率 emuG/g ^②	剩 磁 emuG/g	矫顽力 A/m	转变温度 K
1	Korshak Ovchinnikov (1986)	含有稳定的环硝酰基(4-TEMPOL)联乙炔的聚合生成物	2.0	>1		420~460
2	泉岡, 岩村 (1987)	2,4,6-三偶氮三苯酚热分解的生成物	2.0	0.6	52000	
3	Torrance(1987)	用碘氧化1,3,5-三氨基苯	1.5×10^{-2}			630
4	太田, 大谷(1983)	COPNA树脂(芳香族碳化氢+苯甲醛)	<5		16000	
5	藤井, 岩村(1988)	聚卑鲁答基尔的衍生物(1,5-ジフェニル-3- <i>p</i> -エチニルフェニルベルグシル)	2.3×10^{20}	0.18	4800	
6	Ovchinnikov (1988)	聚丙烯腈的热处理		155		730
7	蒲池(1987)	在侧链上含有VO-TPP/CU-TPP(1:1)的聚丙烯酸酯				

①为自旋数/克。②为电磁单位/克。

甲氧基苯并[9,10]菲与某些受体分子反应,然后再用五氟化砷掺杂而完成的。

埃克森的研究人员寻找到的最佳受体是2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对酞二甲烷(TCNQF₄) (见图7b)。

在固体状态下,低自旋2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对酞二甲烷作用如2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并[9,10]菲分子间的空间群,防止了邻近2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并[9,10]菲基团之间的自旋配对。

上述研究工作的重要性在于,(HMT)₂-TCNQF₄可能是研究有机高分子磁性体的优良模型复合物,且在室温下是稳定的。从而,他们把有机高分子磁性体的创制研究工作又向前推进了一步。

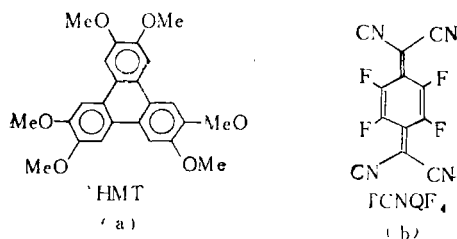


图7 HMT(a)和TCNQF₄(b)的结构式

到目前为止,已报道的有机高分子磁性体有7种,详见表1。

五、有机高分子磁性体

应用的前景

结构型有机高分子磁性体目前尚处在探索阶段,还没有达到实际应用的水平,但各国在这方面的研究工作开展得十分活跃。如果研制成功,它可任意加工成型或共混成型,易于工业化生产,是一种应用潜力很大的密度低、质量轻的有机高分子磁性材料。特别是在生物体中使用有机物比无机物更为方便。如果能较好地解决该材料的反生物体效应,则能广泛地应用于生物体中流动的各种液体的控制系统,例如作人工脏器^[24];也

可能用它制成微型胶囊并在其中装入有关药物,然后在外部用磁铁把胶囊送到病人患病部位,是治疗癌症和其它疑难病症的一种绝妙手段。它还有可能取代二氧化铬成为磁带表面的涂料,如制成薄膜,可做变压器芯和电子计算机的信息记录磁带或制做各种类型的磁卡、密码锁等,它能为数据贮存提供安全保障。

笔者深信,结构型有机高分子磁性体是一个崭新的研究领域,目前仅仅是个开始,以它取代或部分取代传统的磁性材料,还需要经过一段时间和艰苦的历程才能实现。但是,象任何其它新领域一样,它的远大前途是难以估量的。

参考文献

- [1] 蒋秉植, 吉林塑料, 1984, 4, 7.
- [2] 蒋秉植等, 塑料加工与应用, 1987, 2, 13.
- [3] 伊藤公一, NIKKEI NEW MATERIALS, 1987, 31, 82.
- [4] 蒲池幹治, 化学ヒエ業, 1988, 41, (11), 1025.
- [5] 木下實, NIKKEI NEW MATERIALS, 1987, 31, 84.
- [6] 张世远等, 磁性材料基础, 科学出版社, 1988, 40.
- [7] 宫岛英纪, 化学工学, 1989, 53, (4), 267.
- [8] 钱鸿元, 化工新型材料, 1984, 12, (7), 7.
- [9] 大野公一, 高分子, 1984, 33, (7), 551.
- [10] 木下實, 菅野忠, 固体物理, 1983, 18, (5), 267.
- [11] Ivars Peterson, Science News, 1987, 131, (16), 253.
- [12] Nina Hall, New Scientist, 1987, 113, (1546), 41.
- [13] 李重義, 科学月刊, 1987, 18, (8), 638.
- [14] 菅野忠, 化学ヒエ業, 1987, 40, (12), 1053.
- [15] 朱新民, 最新科技情报, 1989, 2, (2), 27.
- [16] 山口兆等, 机能材料, 1986, 6, (7), 47.
- [17] 山口兆等, 化学, 1986, 41, (9), 585.
- [18] 岩村秀等, 日本化学会誌, 1987, 184, (4), 595.
- [19] 岩村秀, 化学ヒエ業, 1987, 40, (7), 585.
- [20] 岩村秀, 応用物理, 1989, 58, (7), 1061.
- [21] 挂川直人, NIKKEI NEW MATERIALS, 1988, 53, 16.
- [22] 张爱真, 科学报, 1988, 4, 19.
- [23] Long Y. Chiang, et al., J. A. C. S., 1989, 111, (5), 1925.
- [24] 金應泰, 高分子通报, 1989, 3, 9.
- [25] 大谷杉郎等, 日本化学学会第57届秋季年会, 1988, 3D409~3D413.

(下转第56页)

见,化学建材在国内的市场是相当广阔的。另外,我们也有许多有利条件:大型石油化工装置的投产,各地一些中小项目的建成,已能为化学建材提供多种牌号的专用树脂、改性剂和助剂,加上前几年引进了大量的化学建材制品生产线,国内也自行开发了一批生产和应用技术,这些都为今后的进一步发展奠定了良好的基础。因此,可以说,在我

国发展化学建材有必 要也 有 可 能,前景很好。

参 考 文 献

- 〔1〕 国家科委化学建材专业组,《综合报告》,1984.
- 〔2〕 城乡建设部,《建筑技术政策》,1986.
- 〔3〕 全国化学建材情报信息网,《我国化学建材发展战略问题论文集》,1989.
- 〔4〕 国家科委化学建材专业组,《赴联邦德国考察报告》,1982.

Survey and Prospect of Development of Synthetic Fibres Materials for Construction

Ming Zuwang

(Central Institute of Scientific Research in Chemical Industry)

Summary The remarkable performance, present situation and brilliant prospect of chemical materials for construction in China aresystematically reviewed

Key Words Chemical materials tor construction, Building plastics, Building coating, Building aolhesive, Waterproof building sealing material, Concrete additive,

(上接第7页)

Progress of Researches on Organic Polymer Ferromagnets

Jiang Bingzhi and Yang Jianmei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

summary In this paper it is reparted that the recent progress of researches on structural type organic polymer ferromagnets. The simple deaign principle of ferromagnets, ferromagnets with metal atoms and without, preparation of ferromagnets model and applied prospects are reported.

Key words Organic polymer ferromagnets, Organic charge transfer salts, Polyacrylonitrile, COPNA resin, High spin density organic solids