

УДК 541.64:546.562

СТРУКТУРА *in situ* НАНОКОМПОЗИЦИЙ ПАК–ПВС/CuS¹

© 1998 г. А. В. Волков, М. А. Москвина, И. В. Караваевцев, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 01.07.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Методами дифракции рентгеновских лучей и электронной микроскопии исследованы структура нанокомпозиций ПАК–ПВС/CuS, механизм образования и роста частиц дисперсной фазы при *in situ* реакциях в объеме набухших полимерных матриц. Нанокомпозиции получали путем многостадийной последовательной обработки полимерных матриц растворами CuSO₄ и Na₂S (метод многоциклической обработки). Максимальное содержание CuS в композиции, достигаемое при этом, составляет ~50 об. %. Формирование частиц дисперсной фазы связано с протеканием в полимерной матрице процесса взаимодействия ионов S²⁻ с координационно связанными ионами Cu²⁺ с образованием первичных монокристаллических частиц (4–6 нм), процессов коагуляции и коалесценции частиц с образованием вторичных монокристаллических (~15 нм) и поликристаллических частиц (~60–70 нм), а также процесса осаждения ионов Cu²⁺ и S²⁻ на внешнюю и внутреннюю поверхность сконденсировавших частиц.

Нанокомпозиции полимер–полупроводник интенсивно исследуют в настоящее время в связи с комплексом новых интересных свойств (электро-, фотофизических, фотохимических, магнитных и т.д.), присущих таким ультрадисперсным системам [1, 2]. В полимерных композициях удачно сочетаются уникальные свойства наночастиц полупроводника с ценными механическими характеристиками полимерной матрицы.

В предыдущей работе [3] была показана принципиальная возможность получения пленочных полимерных нанокомпозиций с полупроводниками сульфидами переходных металлов (на примере CuS) в широком диапазоне составов путем проведения *in situ* реакций в объеме набухших полимерных матриц. В настоящей работе методами рассеяния рентгеновских лучей и электронной микроскопии исследованы структура таких нанокомпозиций, механизм образования и роста частиц дисперсной фазы при *in situ* реакциях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанокомпозиций полимер–CuS использовали водонабухающие двухкомпонентные сплавы полимерные матрицы, которые представляли собой смесь двух полимеров – ПВС, обладающего хорошими пленкообразующими свойствами, и полимера комплексообразователя ПАК. Нанокомпозиции получали путем многостадийной последовательной обработки полимерной матри-

цы ПАК–ПВС растворами CuSO₄ и Na₂S (метод многоциклической обработки, в котором каждый цикл включает две стадии – стадию обработки раствором CuSO₄ и стадию обработки раствором Na₂S). Мольное отношение ПАК : ПВС во всех случаях составляло 0.25. В работе использовали ПВС с молекулярной массой $M_n \sim 6 \times 10^4$ и содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с $M_n \sim 3 \times 10^5$.

Содержание ионов Cu²⁺ и CuS в композиции (в % по отношению к массе полимера) определяли методом термогравиметрии (ТГА) по остатку CuO после сжигания образцов на термоанализаторе "Mettler TA-4000" или путем взвешивания на аналитических весах. Съемку дифрактограмм в больших углах осуществляли на дифрактометре URD-6 на отражение. Размер кристаллитов CuS находили по формуле Шеррера из полуширины рефлекса при $2\theta = 48^\circ$. При расчете вносили поправку на этalon. Степень асимметрии дифракционного пика определяли как отношение полуширины общего и симметричного контура. Электронно-микроскопические снимки композиций получали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость содержания CuS в композиции ПАК–ПВС от числа циклических обработок *n* образца растворами CuSO₄ и Na₂S. В работе [3] рассмотрен принципиальный механизм образования и накопления сульфида переходного металла в полимерной матрице,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32690).

содержащей комплексообразующий агент, при *in situ* реакциях в результате такой многоцикловой обработки.

На первом этапе в каждом цикле, состоящем из двух указанных стадий (обработка растворами CuSO_4 и Na_2S), происходит сорбция ионов переходного металла (Cu^{2+}) образцом с образованием достаточно прочных комплексов между этими ионами и активным комплексообразующим компонентом полимерной матрицы (ПАК). На втором этапе идет формирование дисперсной фазы наночастиц сульфида переходного металла (CuS) непосредственно в объеме набухшей полимерной матрицы. Сущность метода заключается в периодическом использовании в каждом последующем цикле функциональных групп полимера и переходе к составу с более высоким заполнением.

Начальный линейный участок зависимости, приведенной на рис. 1 (до $c = 140\%$ при $n = 8$), обусловлен сорбцией образцом в каждом цикле определенного постоянного количества ионов Cu^{2+} , которые связываются главным образом с карбоксильными группами ПАК. Отклонение от линейной зависимости, начиная с $n = 10$, обусловлено, на наш взгляд, двумя причинами. Первая причина, вызывающая увеличение сорбции ионов Cu^{2+} образцом (для $n = 10-22$), может быть вызвана как понижением среднего координационного числа (по карбоксильным группам) ионов Cu^{2+} в результате увеличения жесткости макромолекул ПАК в высоконаполненных системах, так и появлением новых центров сорбции для ионов Cu^{2+} в узких порах образующегося каркаса из ассоциатов наночастиц CuS . Вторая причина приводит, наоборот, к понижению поглощения ионов Cu^{2+} образцом и, в конечном счете, к запредельствию кривой на рис. 1, т.е. определяет верхнюю границу содержания дисперсной фазы в композиции. Эта причина связана, по-видимому, с резким уменьшением доступности для ионов Cu^{2+} функциональных групп ПАК при содержании дисперсной фазы ≥ 50 об. % по отношению к объему всей композиции ($n \geq 17$), а также со значительным понижением набухаемости композиции при образовании жесткого каркаса из наночастиц CuS в таких высоконаполненных системах.

Структуру нанокомпозиций, образующихся в результате *in situ* реакций при многоцикловой обработке, исследовали методами рассеяния рентгеновских лучей и электронной микроскопии. На рис. 2–4 приведены соответственно дифрактограммы композиций с различным содержанием CuS , а также зависимости асимметрии дифракционных пиков и размера формирующихся кристаллитов CuS от числа циклических обработок образца. Два экспериментальных факта в этих рисунках обращают на себя особое внимание – резкий рост размера кристаллитов в диапазоне от третьего до

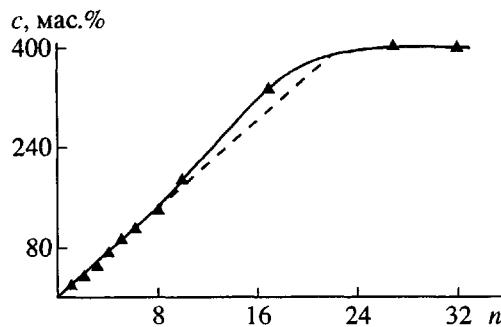


Рис. 1. Зависимость содержания CuS в матрице ПАК-ПВС от количества циклических обработок n образца растворами CuSO_4 и Na_2S .

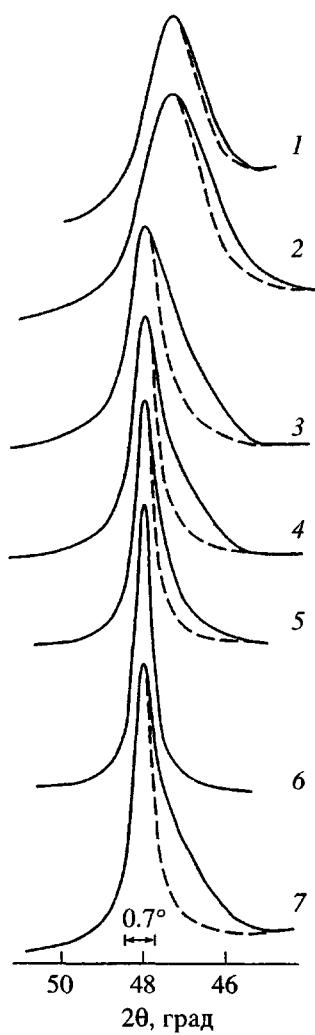


Рис. 2. Дифрактограммы композиций ПАК-ПВС/ CuS в области рефлекса CuS при $2\theta = 48^\circ$, прошедших 1 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 17 (6) циклических обработок растворами CuSO_4 и Na_2S и дифрактограмма образца сравнения, составленного из двух образцов, один из которых прошел три, другой шесть циклических обработок (7).

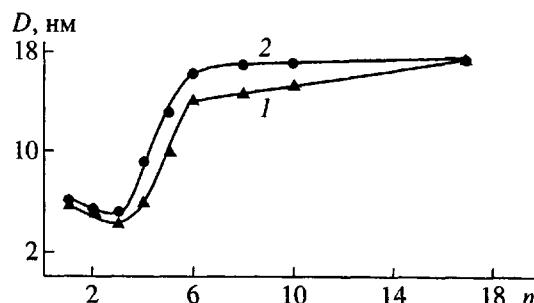


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллитов фазы CuS в композиции ПАК-ПВС/CuS (1) и размера кристаллитов, соответствующего симметризованному контуру дифракционного пика CuS при $2\theta = 48^\circ$ (2) от числа циклических обработок образца растворами CuSO_4 и Na_2S .

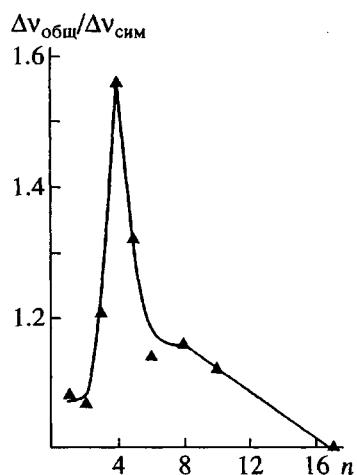


Рис. 4. Зависимость асимметрии дифрактограммы композиции ПАК-ПВС/CuS в области рефлекса CuS при $2\theta = 48^\circ$ от числа циклических обработок образца растворами CuSO_4 и Na_2S .

шестого цикла и высокая асимметрия пиков, соответствующих этому диапазону (4 и 5 циклы). Наиболее достоверно объяснить эти факты, на наш взгляд, можно, если сделать предположение, во-первых, о монокристалличности образующихся с первого по шестой цикл частиц CuS и, во-вторых, о коагуляции (коалесценции) мелких частиц при $n > 3$.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2–4, с учетом сделанных предположений позволяют следующим образом представить механизм формирования структуры *in situ* композиций при многоцикловой обработке. В первых трех циклах образуется много очень мелких монокристаллических частиц, причем в третьем цикле достаточно заметно возрастает их полидисперсность за счет образования более мелких, о

чем свидетельствует рост асимметрии соответствующего дифракционного пика (рис. 4). Логично предположить, что на размер частиц дисперсной фазы заметное влияние должна оказывать подвижность взаимодействующих ионов (Cu^{2+} и S^{2-}), поэтому наблюдаемое уменьшение размеров и рост асимметрии рефлекса в третьем цикле могут быть обусловлены возможным уменьшением скорости диффузии этих ионов в матрице, содержащей достаточно высокую концентрацию уже сформированных частиц CuS.

После третьего цикла концентрация частиц в композиции возрастает настолько (2.7×10^{18} частиц/ cm^3), что среднее расстояние между ними (расстояние между поверхностями этих частиц, оцененное из геометрических соображений с учетом их размера и содержания дисперсной фазы в образце) понижается до ~ 3 нм. Это приводит к росту числа столкновений между частицами в набухшей полимерной матрице и к их коагуляции, следствием которой является возникновение новых более крупных частиц. Такое укрупнение частиц не может быть связано с простым осаждением нового слоя CuS на уже сформированные в предыдущих циклах частицы, поскольку соотношение между привесом (в 2 раза) и увеличением среднего объема частиц (в 34 раза) при переходе от третьего к шестому циклу можно объяснить лишь их коагуляцией. Как следует из приведенных численных значений среднего объема частиц и привеса, концентрация частиц в шестом цикле сокращается за счет коагуляции в 17 раз по сравнению с третьим циклом. Укрупнение частиц в четвертом–шестом циклах сопровождается, по-видимому, полным их слиянием с исчезновением сначала внутренней межфазной, а затем и межкристаллитной поверхности раздела в частице, т.е. коагуляция переходит в коалесценцию, сопровождающуюся рекристаллизацией с образованием монокристаллических частиц большего диаметра. Это проявляется в резком увеличении размера кристаллитов в указанном диапазоне числа циклических обработок (рис. 3).

На рис. 3 наряду со средним размером кристаллитов приведен размер кристаллитов, рассчитанный из полуширины симметризованного контура соответствующих дифракционных пиков, который можно рассматривать как средний размер наиболее крупной фракции кристаллитов в композиции. Этот размер для образца, прошедшего четыре циклических обработки, составляет 9.2 нм. Средний же размер мелкой фракции для этого же образца, рассчитанный из полуширины полосы, выделенной после симметризации общего контура и соответствующей плечу со стороны малых углов, составляет 4.7 нм. Данная величина близка к размеру кристаллитов, образующихся в третьем цикле (4.3 нм), когда коагуляции еще нет

(посчитать корректно размер кристаллитов, отвечающих малоугловому плечу, в остальных случаях для рефлексов с меньшей асимметрией не представляется возможным). Максимум этого рефлекса сдвинут в сторону малых углов на $\sim 0.7^\circ$ (по шкале 2θ) по отношению к реально наблюдаемому максимуму дифракционного пика. Такой сдвиг обусловлен увеличением периода решетки в мелких кристаллитах CuS (до ~ 5 нм). Причиной сдвига могут быть растворенные в нанокристалле примесные атомы, концентрация которых возрастает с уменьшением размера кристаллита, поскольку такие атомы концентрируются в приповерхностном слое частицы, объемная доля которых в мелких частицах выше, чем в более крупных [4].

Для доказательства влияния размера нанокристалла на положение дифракционного максимума была получена дифрактограмма образца, составленного из двух находящихся в одной плоскости плотно сдвинутых образцов, один из которых прошел три, другой – шесть циклических обработок, так что на каждый из образцов попадало по половине пучка рентгеновского излучения (рис. 2, кривая 7). Эта дифрактограмма действительно асимметрична, причем ее анализ показывает, что максимум компоненты, соответствующий третьему циклу, сдвинут в сторону малых углов на $\sim 0.7^\circ$ по отношению к компоненте, соответствующей шестому циклу.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, начиная с четвертого цикла, в полимерной композиции при ее обработке раствором Na_2S идут как минимум два процесса – процесс образования новых частиц небольшого диаметра и процесс укрупнения старых, связанный с их коагуляцией и последующей коалесценцией. При этом резкое уменьшение асимметрии для $n > 4$ указывает на то, что интенсивность первого процесса при переходе от цикла к циклу понижается.

Отличительной чертой процессов коагуляции–коалесценции является, на наш взгляд, то, что они достаточно интенсивно протекают только при обработке композиции, уже содержащей координационно связанные ионы Cu^{2+} раствором Na_2S , т.е. только при одновременном присутствии в полимерной системе реагирующих ионов Cu^{2+} и S^{2-} . Выдергивание композиции в растворе CuSO_4 или Na_2S (иначе говоря, в присутствии только ионов Cu^{2+} или S^{2-}) не вызывает изменения дифракционного пика.

По-видимому, после коагуляции мелких первичных частиц в макрочастице некоторое время еще сохраняется внутренняя межфазная поверхность CuS–раствор, поскольку на этой стадии между частицами образуются только локальные контакты. Ионы Cu^{2+} и S^{2-} , а также обладающие

достаточно высокой подвижностью небольшие кластеры CuS, образующиеся в композиции на начальной стадии формирования частиц дисперской фазы в каждом цикле, сорбируются на внутренней межфазной поверхности, которая какое-то время после коагуляции (пока макрочастица еще достаточно рыхлая) остается доступной для них. Это приводит постепенно к ее исчезновению (зарастанию); ионы реагирующих компонент в данном случае выступают в роли цементирующего раствора для сконденсировавших частиц. После исчезновения внутренней межфазной поверхности в результате рекристаллизационных процессов исчезает и межкристаллитная поверхность в макрочастице с образованием более крупных монокристаллических частиц (~ 14 нм после шести циклов).

Монокристалличность частиц CuS, образующихся в начальной области заполнений, подтверждают ранее проведенные исследования несшитой системы ПАК–ПВС, в которых показано, что размер частиц (по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей) близко совпадает с размером кристаллитов (по данным рассеяния рентгеновских лучей в больших углах) [5].

На электронно-микроскопических снимках образцов после шестого цикла не удается обнаружить частицы дисперской фазы. Это означает, что размер частиц в такой композиции не превышает того минимального значения (в данном случае ~ 30 нм), которое определяется характеристиками прибора и типом образца. ПВС, основной компонент полимерной матрицы, легко деструктируется под действием электронного пучка, поэтому хорошее разрешение для исследуемых образцов не может быть достигнуто, особенно для композиций с относительно невысоким содержанием дисперской фазы. Для образцов после десятого цикла (включительно) на электронно-микроскопических снимках уже удается зафиксировать структурные элементы композиции (рис. 5). Оценка размеров этих элементов (частиц) дает среднюю величину ~ 60 нм.

Из приведенных данных следует, что размер частиц при переходе от шестого к десятому циклу резко возрастает (в ~ 4 раза), размер же кристаллитов меняется несущественно (в 1.1 раза). Сильный рост размера частиц можно объяснить лишь их коагуляцией, поскольку содержание дисперской фазы при этом повышается только на $\sim 80\%$, что должно было бы приводить к увеличению диаметра частиц всего на 20%.

Однако коалесценция частиц (полное их слияние) в данном случае не происходит, поскольку размер кристаллитов меняется лишь незначительно. Отсутствие коалесценции при переходе от шестого к десятому циклу можно объяснить

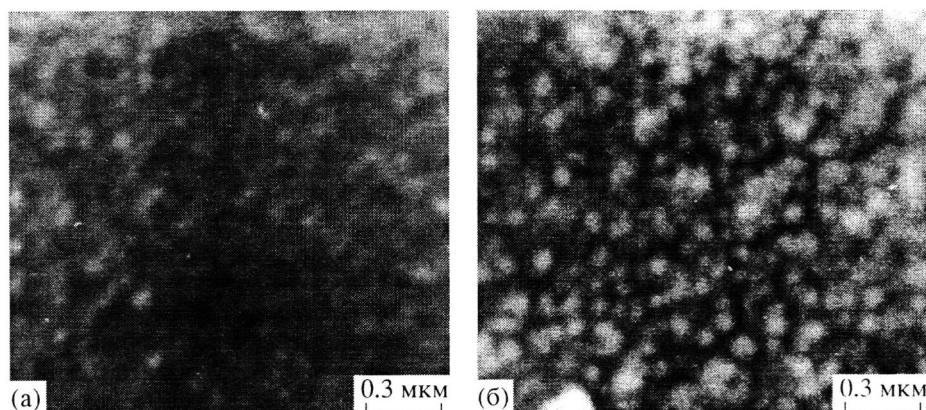


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки композиций ПАК–ПВС/CuS после 10 (а) и 17 (б) циклических обработок образца растворами CuSO_4 и Na_2S .

тем, что в данной ситуации размер коагулирующих частиц (~ 14 – 16 нм) намного превышает размер первичных частиц (4–5 нм), которые коагулируют в четвертом–шестом циклах. При коагуляции монокристаллических частиц ≥ 15 нм, образующихся в шестом цикле, внутренняя межфазная поверхность, а следовательно, и межкристаллитная поверхность, уже не может полностью исчезнуть из-за значительного объема внутренних пустот, которые образуются при контакте частиц большего диаметра (хотя объемная доля этих полостей с изменением размера коагулирующих частиц и остается приблизительно постоянной). Другая причина отсутствия коалесценции может быть обусловлена уменьшением доли атомов, находящихся в приповерхностном слое частиц, с ростом их диаметра, поскольку именно эти атомы, благодаря их высокой подвижности, принимают активное участие в процессах, связанных с изменением формы частиц, заполнением микронеоднородностей, дефектов и рекристаллизацией, т.е. в тех процессах, которые идут при коалесценции твердых частиц.

При переходе от десятого к семнадцатому циклу, как видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 5), ни концентрация частиц, ни их размер существенно не меняются, однако содержание дисперсной фазы возрастает при этом на $\sim 75\%$. Если бы увеличение содержания CuS сопровождалось только повышением концентрации частиц, то это должно было бы хорошо видно на электронно-микроскопических фотографиях, поскольку число частиц в этом случае должно увеличиться также на 75%. Надо полагать, что рост содержания CuS приводит в данном случае не к увеличению количества частиц в композиции, а к увеличению их размера, поскольку повышение концентрации дисперсной фазы на 75% должно приводить к увеличению диаметра ее частиц лишь на $\sim 20\%$. Из-за невысокого разреше-

ния получаемых электронно-микроскопических снимков (что уже отмечено выше) такое увеличение диаметра не может быть зарегистрировано с достаточной степенью надежности. Это увеличение диаметра осуществляется, по-видимому, за счет осаждения ионов Cu^{2+} и S^{2-} и, возможно, небольших кластеров CuS на внешнюю поверхность частиц. Образование первичных частиц к семнадцатому циклу полностью заканчивается, т.е. все ионы Cu^{2+} и S^{2-} в семнадцатом цикле осаждаются на поверхности частиц, образованных в предыдущих циклах в результате коагуляционных процессов. Об этом свидетельствует полностью симметричный дифракционный пик, полученный для образца после семнадцати циклов.

Таким образом, резюмируя все изложенное выше, механизм образования и структуру дисперсной фазы, формирующуюся при *in situ* реакциях в объеме набухших полимерных матриц, содержащих комплексообразующий компонент, по циклам можно представить себе следующим образом. В первых трех циклах идет процесс образования очень мелких (4–6 нм) монокристаллических частиц дисперсной фазы, которые формируются непосредственно при взаимодействии ионов S^{2-} с координационно связанными ионами Cu^{2+} (первичные частицы). В четвертом–шестом циклах параллельно с процессом образования первичных частиц идет процесс их коагуляции, перерастающий в коалесценцию (полное слияние частиц), сопровождающуюся рекристаллизацией с образованием монокристаллических частиц большего диаметра (~ 15 нм, вторичные частицы). С увеличением числа циклических обработок до ~ 10 процесс коагуляции продолжается, однако полного слияния частиц – коалесценции уже не наблюдается. Коагулируют в этом случае главным образом уже вторичные частицы с образованием поликристаллических частиц со средним размером (~ 60 – 70 нм). Рост содержания дисперсной фазы

при переходе от десятого к семнадцатому циклу происходит в основном уже за счет осаждения ионов Cu^{2+} и S^{2-} на внешнюю поверхность частиц. Образование же первичных частиц к семнадцатому циклу полностью заканчивается. Процесс формирования дисперсной фазы в композиции к двадцать седьмому циклу практически прекращается в связи с блокированием функциональных групп полимерной матрицы частицами CuS. Максимальная концентрация CuS, достигаемая при этом, составляет ~ 400 мас. % (~ 50 об. % от объема всей композиции).

Авторы выражают искреннюю признательность О.В. Лебедевой за большую помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Suna A., McHugh J., Hilinski E.F., Licas P.A., Johnson R.D. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 6927.
2. Missawa K., Yao H., Hayashi T., Kobayashi T. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 6. P. 4131.
3. Волков А.В., Москвина М.А., Каракецов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 304–309.
4. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
5. Волков А.В., Москвина М.А., Каракецов И.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 355.

The Structure of *In Situ* Formed PAA–PVA/CuS Nanocompositions

**A. V. Volkov, M. A. Moskvina, I. V. Karachevtsev,
A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev**

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

Abstract—Structure of the PAA–PVA/CuS nanocompositions and the mechanism of formation and growth of particles of the disperse phase during reactions *in situ* in the bulk of swelled polymer matrices were studied by methods of X-ray diffraction and electron microscopy. The nanocompositions were obtained by the repeated treatment of polymer matrices with CuSO_4 and Na_2S solutions (the method of cycle treatment). The maximum content of CuS in the compositions was ~ 50 vol %. The formation of particles of the disperse phase involves the following processes in the polymer matrix: (i) interaction of S^{2-} ions with the coordination bound Cu^{2+} ions and the appearance of primary single-crystalline particles (4–6 nm), (ii) coagulation and coalescence of the primary particles with the formation of secondary single-crystalline (~ 15 nm) and polycrystalline particles (~ 60 –70 nm), and (iii) precipitation of Cu^{2+} and S^{2-} ions onto the outer and inner surfaces of coagulated particles.