

УДК 541.64:539.2:537.3

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР–CuS, ПОЛУЧАЕМЫХ IN SITU¹

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

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

Поступила в редакцию 13.11.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Исследована структура высокодисперсных полимерных композиций (включая нанокомпозиции) с CuS, полученных *in situ* на основе водонаабирающих полимерных матриц ПВС, смесей ПВС–ПАК и ПВС–ПЭИ, а также ПА-6. Структура композиций (размер частиц дисперсной фазы и характер ее распределения в матрице связующего) определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами, важнейшими из которых являются энергия межмолекулярного взаимодействия (энергия адгезии) и межфазная свободная поверхностная энергия на границе полимер–частица, величина расклинивающего давления, а также скорости диффузии ионов реагирующих компонент Cu²⁺ и S²⁻ в матрице полимера. Изучение проводимости композиции позволяет определить критическую концентрацию дисперсного компонента (порог перколяции), при которой активно протекает процесс ассоциации частиц с образованием развитых токопроводящих ассоциатов.

Исследование структуры высокодисперсных полимерных композиций (включая нанокомпозиции) с неорганическими полупроводниками соединениями, такими, как сульфиды и окислы переходных металлов, представляет большой интерес в связи с комплексом новых электрофизических, фотокимических, магнитных и других свойств, присущих этим системам. Указанные свойства являются основой для расширения сферы практического применения подобных композиций (фотокаталит, электрофотография, элементы магнитной памяти, лазерная техника и т.д.) [1–5]. Структура и свойства таких композиций тесно связаны друг с другом. Знание структуры (размера и характера распределения частиц дисперсной фазы в матрице полимера) позволяет определенным образом прогнозировать свойства этих систем и наоборот, исследуя свойства, можно делать выводы о структуре композиций.

В настоящей работе исследованы структура и электропроводность композиций полимер–CuS, полученных *in situ*, т.е. путем проведения реакции образования дисперсного компонента непосредственно в объеме набухшей полимерной матрицы. Именно таким путем можно получить нанокомпозиции – системы с частицами коллоидных размеров [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения высокодисперсных композиций полимер–CuS использовали водонаабирающие полимеры – ПВС, сшитые смеси ПАК–ПВС, ПЭИ–ПВС, несшитую смесь ПАК–ПВС, а также ПА-6. Образование композиций проходило в две стадии. На первой стадии получали полимерную пленку, содержащую ионы Cu²⁺, либо путем обработки исходной пленки в водных растворах CuSO₄ или CuCl₂ (ПАК–ПВС, ПЭИ–ПВС, ПА-6), либо (в случае ПВС) путем полива водных растворов смесей полимера и CuCl₂. Затем пленки ПАК–ПВС и ПЭИ–ПВС промывали водой для удаления слабо связанных ионов Cu²⁺. Содержание ионов Cu²⁺ в образце после промывки определяется только составом исходной полимерной матрицы и не зависит от концентрации раствора CuSO₄, в котором выдерживали образец. Пленки ПА-6 после обработки в растворе CuCl₂ водой не промывали, а сразу сушили, так как промывка в воде в данном случае приводила к удалению ионов Cu²⁺ из образца. На второй стадии полимерную пленку–матрицу, содержащую ионы Cu²⁺, обрабатывали в водном растворе Na₂S. При этом пленки приобретали черную окраску, характерную для CuS. Для получения образцов с различным содержанием CuS в случае ПАК–ПВС и ПЭИ–ПВС использовали метод многоцикловой обработки (многократной последовательной обработки полимерных пленок растворами CuSO₄ и Na₂S) [7]. В матрице ПА-6

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

изменение содержания CuS достигали путем обработки пленки в растворах CuCl_2 разной концентрации.

В работе использовали промышленную пленку ПА-6, ПВС с $M_n \sim 6 \times 10^4$, содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с $M_n \sim 3 \times 10^5$. Толщина пленок составляла ~ 100 мкм. Мольное отношение n ПАК : ПВС и ПЭИ : ПВС равнялось соответственно 0.25 и 0.4 во всех случаях, кроме специально оговоренных. Сшивку в системах ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС проводили путем их термообработки при 140°C в течение 1–1.5 ч [7]. Содержание CuS в композиции определяли методом ТГА по остатку CuO после сжигания образцов на термоанализаторе "Mettler TA-4000". Концентрация CuS в образцах указана в объемных процентах по отношению к объему всей композиции. В системах на основе ПА-6 (в отличие от ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС) дисперсная фаза проникает не на всю глубину образца. При анализе тонких срезов в оптической микроскоп хорошо виден темный слой, содержащий CuS. Количество CuS в этом слое рассчитывали с учетом его толщины. Электронно-микроскопические снимки композиций получали на сканирующих электронных микроскопах "Hitachi S-520" и "JSM-500 LV" фирмы Jeol. Электропроводность измеряли с помощью тераометра E6-13 A и цифрового вольтметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость удельной электропроводности ряда композиций от содержания CuS в образце. Видно, что при определенных концентрациях дисперсной фазы электропроводности композиций σ резко возрастает – система испытывает переколяционный переход. Положение порога переколяции (критического значения концентрации дисперсной фазы c^*), при котором начинается резкое изменение σ , сильно зависит от типа системы. Для композиции на основе ПА-6 критическая концентрация крайне низка и составляет всего $\sim 2\%$. Для ПВС (несшитая система ПАК-ПВС, из которой ПАК практически полностью вымывается при обработке в растворе Na_2S [7]) $c^* \sim 12\%$. В системе на основе ПАК-ПВС с мольным отношением 0.1 и 0.25 положение порога переколяции сдвинуто далеко в область высоких заполнений и равно 30 и 40% соответственно, т.е. повышение содержания ПАК в композиции приводит к резкому росту критической концентрации CuS. Отсутствие точек выше порога переколяции на кривой для композиции ПВС-CuS, полученной на основе несшитой системы ПАК-ПВС, обусловлено вымыванием ПАК из несшитого образца в растворе Na_2S . Использование метода многоцикловой обработки для увеличения содержания дисперсной фазы в данном

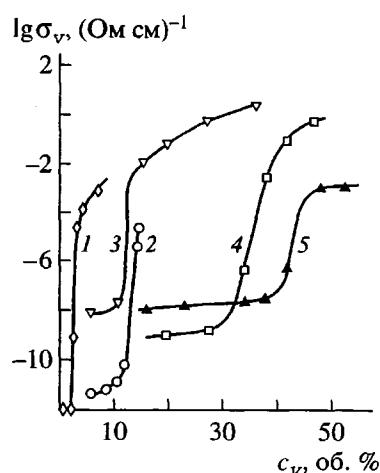


Рис. 1. Зависимость электропроводности композиций полимер-CuS на основе ПА-6 (1), ПВС (2), ПЭИ-ПВС (3), ПАК ($n = 0.1$)-ПВС (4) и ПАК ($n = 0.25$)-ПВС (5) от содержания CuS в образце.

случае не является столь эффективным, как в случае сшитых систем.

Теория протекания [8], являющаяся наиболее общим подходом к описанию процессов переноса в неупорядоченных системах, связывает появление порога переколяции (порога протекания) с образованием так называемого бесконечного кластера – электропроводящего ассоциата из контактирующих частиц дисперсной фазы, размер и форма которого обеспечивает перенос носителей заряда в объеме композиции. Теория протекания на основе статистических моделей рассматривает вероятности образования различных ассоциатов (кластеров) в неупорядоченных системах и предсказывает величины порогов протекания (например, зависимость порога от формы частиц). Однако эта теория в применении к переколяционной задаче не рассматривает взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой и поэтому не объясняет зависимость порога переколяции от системы полимер-наполнитель.

Зависимость порога переколяции от типа полимерной матрицы, на наш взгляд, можно объяснить с точки зрения термодинамики поверхностных явлений с использованием представлений, развитых в теории стабильности лиофобных коллоидов [9]. С ростом энергии взаимодействия между полимерной матрицей и частицами дисперсной фазы (энергии адгезии) снижается величина свободной энергии на границе полимер-наполнитель $\gamma_{1,2}$. Снижение $\gamma_{1,2}$ приводит к уменьшению энергии взаимодействия (энергии сцепления) и сил притяжения между частицами. Следствием этого является смещение равновесия между процессами агрегирования и пептизации в сторону пептизации,

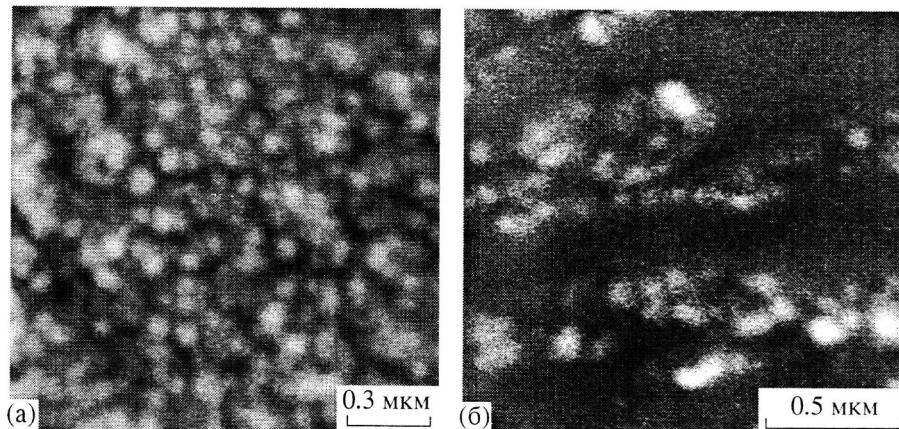


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки композиций ПАК–ПВС (а) и ПЭИ–ПВС (б) с содержанием CuS соответственно 48 и 20 об. %.

т.е. концентрация ассоциатов в системе и их средняя протяженность снижаются и растет концентрация частиц дисперсной фазы в пептизированном состоянии. Для повышения концентрации ассоциированных частиц при низких значениях $\gamma_{1,2}$ (т.е. для увеличения средней протяженности ассоциатов) необходимо увеличить содержание дисперсной фазы в композиции. При некотором (критическом) содержании дисперсной фазы концентрация ассоциированных частиц становится достаточно высокой для формирования токопроводящего ассоциата (бесконечного кластера) – сквозного канала проводимости из непосредственно контактирующих частиц наполнителя. Таким образом, усиление межмолекулярных взаимодействий на границе раздела частица–среда, вообще говоря, должно приводить к сдвигу порога перколяции в область высоких заполнений. Похожие представления относительно зависимости порога перколяции от типа полимерной матрицы высказывались при исследовании углероднаполненных композиций [10, 11].

Для объяснения зависимости порога перколяции от типа полимерной матрицы можно привлечь также концепцию расклинивающего давления, развитую Дерягиным в рамках теории стабильности лиофобных коллоидов [9]. Расклинивающее давление Π характеризует свободную энергию жидкой пленки $F_{\text{пл}}$, $\Pi = dF_{\text{пл}}/dh$, где h – толщина пленки (в нашем случае толщина жидкой прослойки между частицами). Положительное значение расклинивающего давления соответствует наличию сил отталкивания между частицами, отрицательное значение – присутствию сил притяжения, которые при достаточно больших расстояниях между частицами связаны с дисперсионными взаимодействиями. Для полимерных систем силы отталкивания обусловлены главным образом структурно-механическим барьером, возникновение которого объясняют образова-

нием на поверхности частиц структурированного полимерного слоя. Такой межфазный адсорбционный слой обладает известной упругостью, препятствует сближению частиц наполнителя и обеспечивает при определенных условиях агрегативную устойчивость дисперсных систем. Образование ассоциатов из непосредственно контактирующих частиц наполнителя может происходить лишь при разрушении такого межфазного слоя. Уровень сил отталкивания (величина Π) определяется механическими и гидродинамическими свойствами этого слоя, что в свою очередь тесно связано с энергией взаимодействия между частицами и макромолекулами полимера, формирующими слой. Можно полагать, что при появлении сил отталкивания между частицами ($\Pi > 0$) порог перколяции становится выше $\sim 16\text{--}18\%$ – величины, рассчитанной из классической (геометрической) теории перколяции для сферических частиц, т.е. без учета каких-либо взаимодействий в дисперсной системе. Если превалирующую роль играют силы притяжения между частицами ($\Pi < 0$), то порог перколяции будет ниже этого значения.

В соответствии со сказанным выше данные рис. 1 можно объяснить следующим образом. Низкое значение критической концентрации для системы ПА-6–CuS обусловлено отсутствием в ПА функциональных групп, способных обеспечить сильное взаимодействие на межфазной границе. Это должно приводить к высокому значению свободной энергии $\gamma_{1,2}$, появлению сил притяжения между частицами ($\Pi < 0$), и низкому порогу перколяции. Сдвиг порога перколяции в область высоких концентраций наполнителя в системах, содержащих ПАК, связан с образованием на границе раздела фаз CuS–полимер прочных координационных связей между ионами Cu^{2+} и карбоксильными группами ПАК [6, 7]. Полимер при этом как бы обволакивает частицы, препятствуя

их слипанию (коагуляции). Значение $\gamma_{1,2}$ в этих системах снижено, а величина $\Pi > 0$, что соответствует наличию сил отталкивания между частицами.

Таким образом, исследование электропроводности позволяет определить состав композиции (критическую концентрацию дисперсного компонента), при котором активно протекает процесс ассоциации частиц с образованием достаточно развитых токопроводящих ассоциатов, способных обеспечить электропроводность всей композиции. Эти ассоциаты достаточно хорошо видны на электронно-микроскопическом снимке композиции ПАК-ПВС/CuS с содержанием дисперсной фазы ~48%, т.е. выше критического значения (рис. 2а).

Для композиции ПЭИ-ПВС/CuS, в которой, как и для системы, содержащей ПАК, имеет место сильное взаимодействие на межфазной границе CuS-полимер, низкий порог перколяции может быть обусловлен двумя причинами. Первая связана с морфологией образующейся композиции. В матрице ПЭИ-ПВС при наличии ионов Cu^{2+} наблюдается микрофазовое расслоение, в результате которого в ней появляются области, обогащенные комплексом ПЭИ- Cu^{2+} . Факт такого расслоения подтверждается методом ДСК (две температуры стеклования 40–50 и ~58°C) и методом электронной микроскопии (рис. 2б). На электронно-микроскопическом снимке видно, что фаза CuS располагается не по всему объему, а концентрируется в определенных областях полимерной матрицы, представляющих собой, по-видимому, области, обогащенные ПЭИ. Локальная концентрация CuS в таких областях будет выше, чем в среднем по образцу. Это будет приводить к появлению низкого “кажущегося” порога перколяции. Другая причина может быть связана с участием в процессе переноса заряда неподеленной пары электронов атома азота ПЭИ. Таким образом, исследование перколяционной проводимости позволяет получить достаточно интересную информацию о характере распределения частиц дисперсной фазы в полимерном связующем.

При формировании частиц дисперсной фазы в *in situ* реакциях очень важную роль играют диффузионные процессы. Использование полимерных матриц, обладающих различной энергией связи с ионами Cu^{2+} , позволяет выявить влияние подвижности этих ионов, характеризуемой коэффициентом диффузии, на структуру *in situ* композиций. Поскольку скорость диффузионных потоков реагирующих ионов S^{2-} и Cu^{2+} наряду с коэффициентом диффузии определяется градиентом их концентрации в системе, мы изучали также влияние концентрации этих ионов на структуру образующихся композиций.

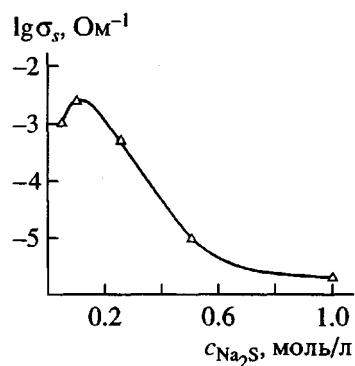


Рис. 3. Зависимость поверхностной электропроводности системы ПА-6/CuS от концентрации раствора Na_2S , в котором выдерживали образец.

На рис. 3 приведена зависимость поверхностной проводимости σ_s системы ПА-6-CuS от концентрации раствора Na_2S , в котором выдерживался образец. Увеличение σ_s на ~2 порядка при уменьшении концентрации Na_2S можно объяснить ростом содержания CuS в поверхностном слое композиции. Такое увеличение концентрации CuS в поверхностном слое объясняется уменьшением отношения скоростей встречных диффузионных потоков ионов S^{2-} (в объем образца) и Cu^{2+} (из объема к поверхности образца). Чрезмерное снижение концентрации Na_2S может приводить к активному выходу ионов Cu^{2+} в раствор и уменьшению величины σ_s . Таким образом, слабая связь ионов Cu^{2+} с полимером и, как следствие, их высокая подвижность способствует неравномерному распределению дисперсной фазы, которая концентрируется в поверхностном слое композиции.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические фотографии композиций ПВС-CuS, полученных при использовании растворов Na_2S разной концентрации. В растворах Na_2S от насыщенного до 1 М образуются композиции с достаточно равномерным распределением дисперсной фазы по сечению образца и очень крупными частицами (рис. 4а, 4б), размер которых имеет тенденцию к снижению при уменьшении концентрации Na_2S (2–4 мкм в насыщенном растворе и 1–2 мкм в растворах с концентрацией 1.5 и 1 моль/л). На электронно-микроскопическом снимке композиции, полученной в 0.1 М растворе Na_2S (рис. 4в), на некотором расстоянии от поверхности можно наблюдать контрастные полосы. Эти полосы представляют собой участки композиции с высоким содержанием дисперсной фазы (~60 об. %, если считать, что основное количество CuS сосредоточено в этих областях) и состоят из достаточно мелких плотно упакованных частиц CuS размером 50–70 нм.

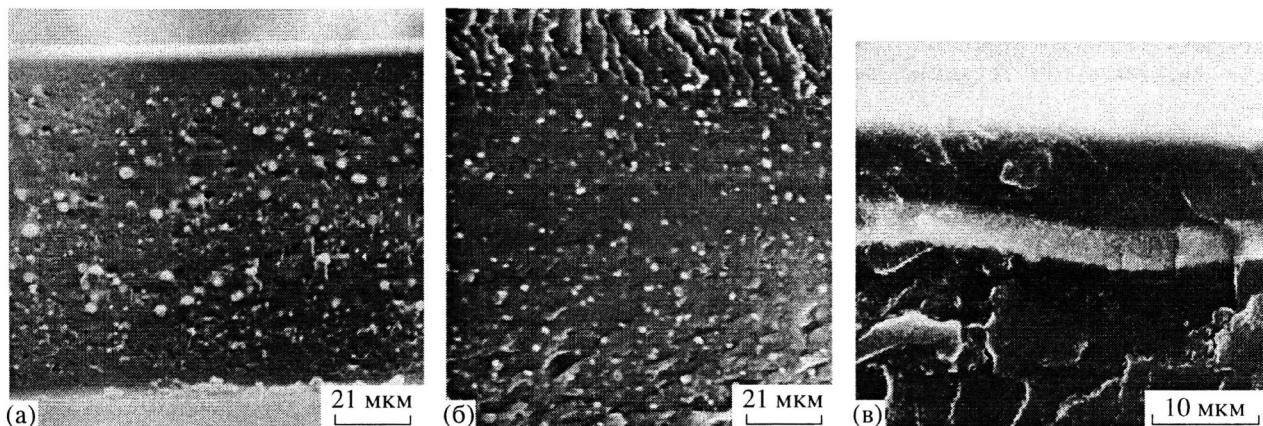


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки композиций ПВС-4 об. % CuS, полученных при обработке в насыщенном растворе Na_2S (а) и в растворах Na_2S с концентрацией 1.5 (б) и 0.1 моль/л (в).

Более подробное электронно-микроскопическое исследование показало, что композиции, в которых присутствуют такие слои высококонцентрированной фазы CuS, образуются при обработке системы ПВС-20 мас. % CuCl_2 раствором Na_2S в диапазоне концентраций 0.75–0.1 моль/л. С ростом концентрации Na_2S в указанном диапазоне эти полосы смещаются внутрь образца (рис. 5). При концентрации Na_2S 0.01 моль/л часть ионов Cu^{2+} выходит из образца. Фаза CuS образуется в растворе и на внешней поверхности пленки.

Механизм образования таких плотных слоев с высоким содержанием дисперсной фазы можно объяснить, проанализировав соотношение скоростей диффузионных потоков ионов S^{2-} и Cu^{2+} в матрице полимера. В начальный момент времени скорость потока диффузии ионов S^{2-} через межфазную границу полимер–раствор будет макси-

мальная. При столкновении ионов S^{2-} с ионами Cu^{2+} в объеме полимерной матрицы образуются мелкие частицы CuS, которые по ряду причин обычно не удается обнаружить методом сканирующей электронной микроскопии. Одной из таких причин является интенсивная деструкция в электронном пучке композиции на основе ПВС с небольшим содержанием CuS при высоких увеличениях. По мере продвижения от поверхности вглубь образца скорость потока ионов S^{2-} снижается. Такое снижение обусловлено размытием фронта диффундирующих ионов S^{2-} , приводящее к уменьшению градиента их концентрации, средняя величина которого определяется как отношение концентрации ионов в поверхностном слое образца (величины практически постоянной, зависящей главным образом от концентрации ионов S^{2-} в растворе) к глубине внедрения ионов в матрицу полимера. Скорость встречной диффузии ионов Cu^{2+} к реакционной границе при этом меняется мало, оставаясь меньше соответствующей величины для S^{2-} , поскольку на данном этапе для ионов Cu^{2+} все время сохраняется приблизительно постоянное значение градиента концентрации. Обусловлено это тем, что весь процесс протекает в диффузионной области, т.е. константа скорости образования дисперсной фазы намного превышает константу скорости диффузии ионов Cu^{2+} и S^{2-} к зоне реакции. Через некоторое время (на определенной глубине внедрения в объем образца) скорости диффузии ионов S^{2-} и Cu^{2+} к границе реакционной зоны становятся приблизительно одинаковыми. Именно в этой области и происходит формирование плотного слоя CuS.

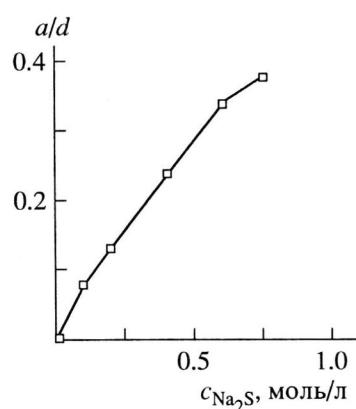


Рис. 5. Зависимость отношения расстояния слоя CuS от поверхности пленки к ее толщине в композиции ПВС-4 об. % CuS от концентрации раствора Na_2S , в котором обрабатывали образец.

По мере протекания реакции в плотном слое концентрация ионов Cu^{2+} в центре образца снижается, скорость диффузии ионов Cu^{2+} падает. Скорость диффузии ионов S^{2-} , наоборот, опять возрастает, так как глубина проникновения

ионов S^{2-} в образец на данной стадии почти не меняется, а их концентрация в образце повышается, что приводит к росту градиента концентрации S^{2-} . Как только скорость диффузии ионов S^{2-} заметно превысит скорость диффузии Cu^{2+} , вновь начнется быстрое продвижение реакционного фронта к центру образца с образованием мелких частиц дисперсной фазы, далеко отстоящих друг от друга. С увеличением концентрации Na_2S расстояние от поверхности образца, на котором наблюдается равенство скоростей диффузионных потоков ионов S^{2-} и Cu^{2+} , возрастает, т.е. повышение концентрации Na_2S приводит к сдвигу слоев с высокой концентрацией CuS к центру пленки (рис. 5).

Таким образом, условием возникновения плотных слоев дисперсной фазы в полимерных композициях при реакциях *in situ* является равенство интенсивностей встречных диффузионных потоков реагирующих компонентов при протекании всего процесса в диффузионной области. Если же условия проведения *in situ* реакций (соотношение концентраций реагирующих компонентов в растворе и полимере) таковы, что названный выше критерий не реализуется, то образуются композиции с гораздо более равномерным распределением частиц дисперсной фазы (например, при обработке образцов ПВС-20 мас. % $CuCl_2$ раствором Na_2S в диапазоне концентраций от насыщенного до ~1 моль/л, рис. 4а, 4б). Итак, высокая подвижность ионов Cu^{2+} в матрицах ПВС и ПА-6 может приводить при определенных условиях к крайне неравномерному распределению частиц дисперсной фазы по сечению образца.

Для выяснения влияния подвижности ионов Cu^{2+} на структуру *in situ* композиций исследовали матрицу ПАК-ПВС, в которой ионы Cu^{2+} прочно фиксированы, благодаря координации с карбоксильными группами ПАК. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что наличие ПАК в полимерной матрице никогда не приводит к появлению в ней плотных слоев высококонцентрированной фазы CuS , т.е. в системах с низкой подвижностью ионов Cu^{2+} образуются композиции с равномерным распределением дисперсной фазы по сечению образца (рис. 6). Резкое снижение коэффициента диффузии (подвижности) ионов Cu^{2+} в такой системе исключает возникновение условий, при которых скорости диффузионных потоков S^{2-} и Cu^{2+} становятся одинаковыми.

Другой особенностью структуры композиций на основе ПАК-ПВС является резкое снижение размера частиц дисперсной фазы по сравнению с ПВС. Частицы CuS удается зафиксировать в композиции ПАК-ПВС/ CuS только после обработки образца в насыщенном растворе Na_2S , хотя одинаковый привес образцов при использовании раствора Na_2S с концентрациями от насыщенного до

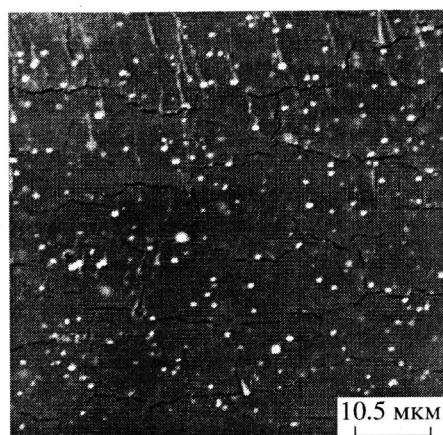


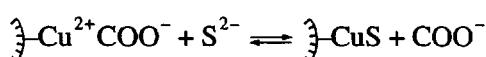
Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография композиции ПАК-ПВС/5 об. % CuS , полученной в насыщенном растворе Na_2S .

0.1 моль/л и их интенсивная черная окраска не оставляют сомнений в том, что реакция образования дисперсной фазы во всех случаях проходит до конца (т.е. все ионы Cu^{2+} вступают в реакцию). В 0.1 М растворе Na_2S в матрице ПАК-ПВС формируются, как было показано нами ранее методом малоуглового рентгеновского рассеяния [12], очень мелкие наночастицы с размером 5–6 нм. Следовательно, изменение концентрации раствора Na_2S от насыщенного до 0.1 моль/л приводит к снижению размера частиц CuS в системе ПАК-ПВС/ CuS на ~2 порядка.

Если принять конденсационный механизм образования дисперсной фазы при *in situ* реакциях в матрице полимера, в соответствии с которым формирование частиц дисперсной фазы включает стадию возникновения критического зародыша, то влияние ПАК на размер частиц можно объяснить, формально рассматривая ее как ПАВ. При образовании дисперсных систем, как известно [9], ПАВ играют важную роль. Они резко уменьшают работу образования критических зародышей, увеличивая тем самым вероятность их возникновения, и вместе с тем затрудняют рост образовавшихся частиц за счет своего рода “блокировки” поверхности. Оба эффекта, таким образом, вызывают увеличение степени дисперсности образующейся системы. Снижение работы образования критического зародыша в матрице ПАК-ПВС связано в данном случае с резким уменьшением межфазной свободной поверхностной энергии $\gamma_{1,2}$.

Сильное изменение степени дисперсности фазы CuS при изменении концентрации раствора Na_2S обусловлено, на наш взгляд, разной структурой межфазного слоя в растворах с различной концентрацией Na_2S . Структура межфазного

слоя в значительной степени определяется обратимой реакцией, протекающей на поверхности частиц CuS между поверхностными комплексами ионов Cu²⁺ с карбоксильными группами ПАК и ионами S²⁻



С повышением концентрации Na₂S в растворе равновесие смещается вправо, карбоксильные группы ПАК вытесняются из координационной сферы ионов Cu²⁺. По мере смещения равновесия вправо снижается защитное действие ПАК, увеличивается свободная поверхностная энергия системы γ_{1,2}. Частицы начинают расти как за счет осаждения ионов Cu²⁺ и S²⁻ (а также небольших кластеров CuS) на их поверхность, так и за счет коагуляции, которая в случае мелких частиц ведет к увеличению их размера. Таким образом, структура межфазного слоя полимер–частица является важным фактором, определяющим размер частиц в *in situ* композициях.

В заключение следует отметить, что структура полимерных *in situ* композиций (размер частиц и характер их распределения в матрице связующего) определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами, важнейшими из которых являются энергия межмолекулярного взаимодействия (энергия адгезии) и межфазная свободная поверхностная энергия на границе по-

лимер–частица, величина расклинивающего давления в высокодисперсной системе, а также скорости диффузии ионов реагирующих компонентов в матрице полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moller M., Kunstle H., Kunz M. // *Synth. Met.* 1991. V. 41–43. P. 1159.
2. Missawa K., Yao H., Hayashi T., Kobayashi T. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 6. P. 4131.
3. Im S.S., Im H.S., Kang E.Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41. P. 1517.
4. Mahler W. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 3. P. 435.
5. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 7. № 64. С. 226.
6. Волков А.В., Москвина М.А., Каракеевцев И.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 355.
7. Волков А.В., Москвина М.А., Каракенчев И.В., Ребров А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 45.
8. Shante V.K., Kirkpatrick S. // *Adv. Phys.* 1971. V. 20. P. 325.
9. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
10. Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Asai S., Sumita M., Ichikawa K. // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. P. 1610.
11. Wessling B. // *Synth. Met.* 1989. V. 28. P. 849.
12. Волков А.В., Москвина М.А., Каракеевцев И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 304.

The Structure and Electric Conductivity of Highly Disperse *in situ* Polymer–CuS Compositions

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

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

Abstract—The structures of highly disperse polymeric compositions containing CuS (including the nanocompositions) obtained *in situ* on the basis of water-swelling PVA matrices, PVA–PAA and PVA–PEI blends, and PA-6 were studied. The composition structures (characterized by a particle size of the disperse phase and the character of its distribution in the binder matrix) are determined by a number of thermodynamic and kinetic factors. The most important of these are the energy of the intermolecular interaction (adhesion energy) and the free surface energy at the polymer–particle phase interface, the disjoining pressure, and the diffusion rates of the reacting ions Cu²⁺ and S²⁻ in the polymer matrix. Study of the conductivity of the polymer–CuS compositions allow us to determine the critical concentration (percolation threshold) of the disperse component. At this concentration, the process of particle association is activated, which leads to the formation of developed current-carrying associates.