

УДК 541.64:539.2:546.817

## СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА И ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА<sup>1</sup>

© 2007 г. С. А. Озерин\*, Е. В. Киреева\*\*, Е. И. Григорьев\*\*,  
Г. Н. Герасимов\*\*, С. Н. Чвалун\*

\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.

Принята в печать 16.01.2007 г.

Методом газофазной полимеризации на поверхности активного мономера парациклофана, осажденного совместно с молекулами сульфида свинца, получены нанокомпозиты с регулируемой в процессе синтеза концентрацией наночастиц сульфида свинца, диспергированных в полимерную матрицу. Структурные исследования полученных нанокомпозитов методом рентгеновской дифракции в больших углах показали наличие кластеров сульфида свинца размером 4 нм, локализованных в аморфных областях поли-*n*-ксилилена. Приведены кривые распределения кристаллитов сульфида свинца по размерам, рассчитанные из Фурье анализа кристаллографических рефлексов, а также объемные распределения частиц по размерам, определенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На основании формы кривых рассеяния предложен механизм образования наночастиц сульфида свинца в матрице поли-*n*-ксилилена.

Одним из интереснейших направлений в полимерной науке последних лет является получение полимерных нанокомпозитов. На основе полимерных композитов с металлическими и полупроводниковыми наночастицами могут быть созданы материалы с уникальными каталитическими, оптическими, магнитными и сенсорными свойствами. Такие материалы находят применение в различных областях науки и техники. Свойства полимерных нанокомпозитов определяются как индивидуальными свойствами металлических и полупроводниковых наночастиц, так и взаимодействием наночастиц друг с другом и с полимерной матрицей. Поэтому свойства данных материалов в значительной степени зависят от способа синтеза композитов.

Существуют различные способы синтеза нанокомпозитов [1–4]. В настоящей работе для по-

лучения нанокомпозитов полупроводник–полимер использован метод совместного осаждения паров металла и активного предшественника – парациклофана из газовой фазы с последующей полимеризацией *n*-ксилилена (метод полимеризации из газовой фазы на поверхности – ГПП) [5–12]. Такой способ получения нанокомпозитов весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ: возможность получения тонких пленок, содержащих частицы различных веществ, высокая чистота нанокомпозитов, а также возможность легко варьировать содержание различных компонентов. Установлено [12–17], что нанокомпозиты на основе различных металлов и(или) полупроводников и поли-*n*-ксилилена (ППК), синтезированные методом ГПП, действительно обладают необычными фотофизическими, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами.

В качестве неорганической составляющей полимерных нанокомпозитов в данной работе использован сульфид свинца, который в силу небольшой величины ширины запрещенной зоны (0.41 эВ) представляет интерес как с чисто науч-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32896 и 03-03-32665).

E-mail: sozerin@cc.nifhi.ac.ru (Озерин Сергей Александрович).

ной, так и с практической точки зрения. Изменяя размер наночастицы, можно регулировать ширину зоны [2], что делает сульфид свинца перспективным материалом для применения в различных электронно-оптических приборах, например в одиных лазерах, термо- и фотовольтаических устройствах [18]. Ранее было показано [11], что нанокомпозит, содержащий 4.7 об. % сульфида свинца, обладает значительным фотоэффектом. Структуру этого образца исследовали методом УФ-спектроскопии. Величина запрещенной зоны, найденная из спектра поглощения, составила 1.58 эВ. Размер частиц PbS, вычисленный из зависимости ширины запрещенной зоны наночастиц от их размера [19–22], составил 4 нм, что полностью соответствует рентгенографическим данным [11].

Очевидно, что свойства нанокомпозита во многом определяются не только средним размером наночастиц, входящих в его состав, но и формой распределения этих частиц по размерам. Более того, анализируя кривые распределения кристаллитов по размерам, можно получить информацию о механизме образования неорганических наночастиц в полимерной матрице. Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между структурой нанокомпозитов на основе ППК и PbS и условиями их синтеза. На основании приведенных данных можно сформировать представление о механизме формирования неорганических наночастиц в полимерной матрице.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

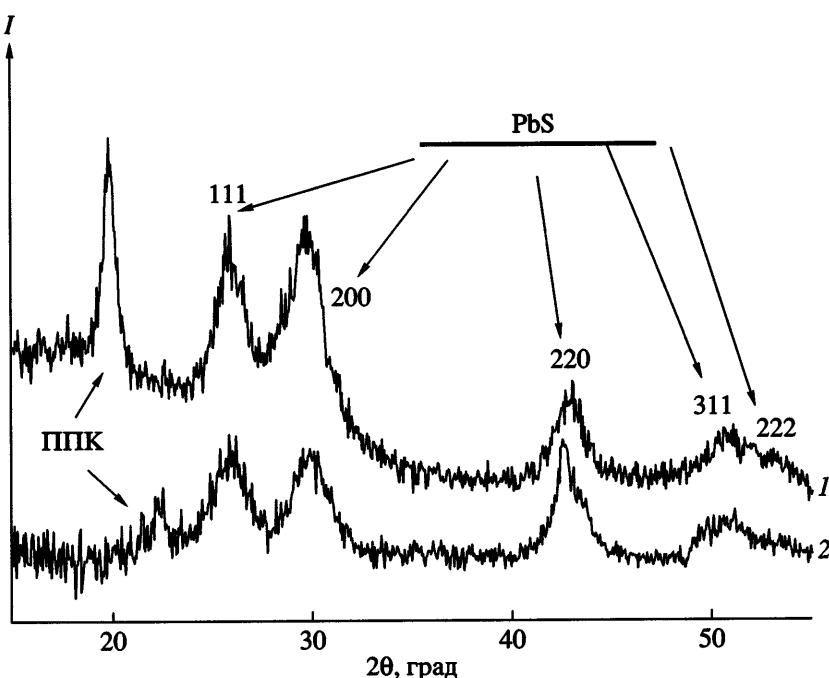
Методом совместного осаждения PbS и паров *n*-ксилилена из газовой фазы, полученных в результате пиролиза парациклофана, с последующей полимеризацией в твердой фазе синтезировали серию пленок с различным содержанием наночастиц сульфида свинца. Схема установки и процесс синтеза более подробно описаны в работе [12]. Концентрацию PbS в нанокомпозитах варьировали изменением соотношения потоков *n*-ксилилена и сульфида свинца. Содержание сульфида свинца определяли по плотности нанокомпозита, которую измеряли флотационным мето-

дом (плотность PbS принимали равной 7.60 г/см<sup>3</sup>, а полимерной матрицы – 1.13 г/см<sup>3</sup> [23]). Оно составило 4.7 (pbs4), 6.2 (pbs6), 8.5 (pbs8) и 10.9 об. % (pbs10).

Для исследования строения синтезированных нанокомпозитов использовали метод рентгеновской дифракции в больших углах. Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение, изогнутый кварцевый монохроматор, схема съемки – на просвет, шаг сканирования 0.05°). Размеры кристаллитов рассчитывали из полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов по формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения максимумов. Помимо эффективных размеров кристаллитов, методом Фурье анализа профиля соответствующего рефлекса определяли также функции распределения кристаллитов по размерам [24].

Структуру нанокомпозитов на более высоком иерархическом уровне изучали с помощью метода рентгеновской дифракции в малых углах. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния регистрировали на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали значение модуля вектора рассеяния  $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , где  $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  – длина волны используемого излучения. Интенсивность малоуглового рассеяния измеряли в диапазоне  $s = 0.007\text{--}0.426 \text{ \AA}^{-1}$ .

Предварительную обработку данных (просмотр, нормализация, учет буферного рассеяния) выполняли с помощью программы PRIMUS [25]. Кривой буферного рассеяния служила кривая рассеяния чистого полимера ППК. Внесение поправки на коллимационные искажения, а также расчет функции парных корреляций расстояний в частице  $p(R)$  (для монодисперсной системы) или функции распределения по размерам частиц  $D(R)$  (для полидисперсных систем) проводили с помощью программного комплекса GNOM [26, 27]. Определение положения интерференционного максимума (величины большого периода) на кри-



**Рис. 1.** Дифрактограммы нанокомпозитов PbS–ПВК с содержанием неорганического компонента 4.7 (1) и 8.5 об. % (2).

вых малоуглового рассеяния и расчет соответствующих структурных характеристик осуществляли с помощью программы PEAK [26]. Для интерференционных максимумов рассчитывали следующие параметры:  $\beta_s$  – полную полуширину (в радианах) на половине высоты максимума и  $\Theta_{max}$  – угол рассеяния, соответствующий положению максимума  $s_{max}$ ,  $d$  – большой период ( $d = 2\pi/s_{max}$ ) и степень разупорядочения  $\Delta/d = (1/\pi)(\beta_s d/\lambda)^{1/2}$  по Вайнштейну [28].

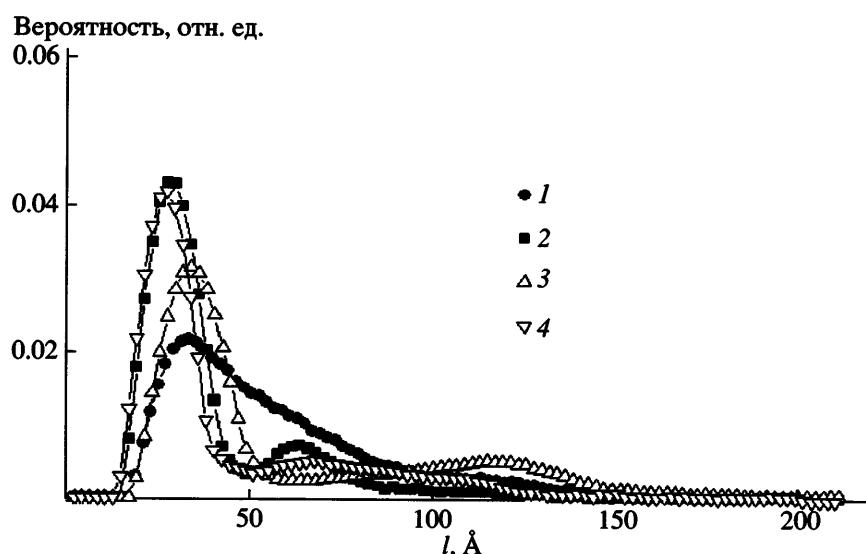
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные нанокомпозиты PbS–ПВК с различным содержанием PbS представляют собой хрупкие окрашенные пленки толщиной ~5 мкм. Цвет пленок меняется по мере увеличения концентрации: от светло-коричневого для образцов с малым содержанием PbS до иссиня-черного для систем с большим содержанием неорганического компонента.

Большеугловые рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов с разным содержанием PbS представлены на рис. 1. На дифрактограммах наблюдаются четыре широких максимума с межплоскостными расстояниями 3.42, 2.96, 2.09 и

1.79 Å, а также плечо на четвертом пике с  $d \sim 1.71$  Å, удовлетворительно соответствующие рефлексам 111, 200, 220, 311 и 222 кубической решетки PbS ( $a = 5.91$  Å) [29]. Кроме того, на дифрактограмме образца с 4.7 об. % PbS имеется интенсивный пик с межплоскостным расстоянием 4.48 Å, отвечающий наиболее интенсивному рефлексу 400  $\beta$ -формы ПВК [30]. При увеличении содержания PbS рефлекс  $\beta$ -формы исчезает, а вместо него появляется рефлекс 110 с  $d \sim 3.93$  Å, характерный для  $\alpha$ -формы ПВК [23]. По нашему мнению, это связано с тем, что в данном случае температура реакционного слоя увеличивается вследствие воздействия горячих молекул PbS, и ПВК кристаллизуется в высокотемпературной  $\alpha$ -форме. Средний размер кристаллита PbS, рассчитанный из полуширины наиболее удобного для оценки неперекрывающегося рефлекса 220 с межплоскостным расстоянием 2.09 Å, равен ~45 Å.

Помимо среднего размера кристаллита важно распределение кристаллитов по размерам, которое во многом зависит от механизма роста наночастиц в матрице. Кривые распределения кристаллитов по размерам, рассчитанные методом Фурье анализа из профиля рефлекса 220, представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Кривые распределения кристаллитов по размерам для образцов PbS-ППК с содержанием сульфида свинца 4.7 (1), 10.9 (2), 8.5 (3) и 6.2 об. % (4).

Как видно, распределения кристаллитов не очень широкие – от 20 до 150 Å с максимумом порядка 40 Å. Основная часть кристаллитов PbS имеет размер 20–50 Å. По мере повышения концентрации PbS на кривой распределения появляется вторая мода со средним размером, достигающим 100 Å.

Распределение наночастиц по размерам в нанокомпозите pbs4 аппроксимируется логарифмически нормальным распределением  $f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln d_0)^2}{2\sigma^2}\right)$ , где  $d_0$  и  $\sigma$  – средняя по распределению величина размера и дисперсия распределения [31].

Для других концентраций PbS распределение по размерам бимодальное, и каждая мода непло-

хо описывается нормальным распределением. Особенно ярко бимодальность распределения выражена в образце pbs10 с высокой концентрацией PbS.

Характеристики распределения наночастиц по размерам для различных концентраций PbS приведены в таблице.

Средняя по распределению величина размера наночастиц моды 1 уменьшается с повышением концентрации PbS и стабилизируется при высоких концентрациях. Для моды 2 эта величина монотонно уменьшается с увеличением концентрации PbS. Аналогичные закономерности наблюдаются для дисперсии распределения. Следует отметить небольшой разброс по размерам для моды 1. Соотношение между модами меняется несущественно.

#### Характеристики распределения наночастиц сульфида свинца по размерам

Концентрация наночастиц, об. %	Мода	Доля	Средняя величина размера наночастицы, Å	Среднеквадратичное отклонение, Å
10.9	1	0.77	29	14
	2	0.23	64	24
6.2	1	0.65	34	16
	2	0.35	107	63
8.5	1	0.67	27	13
	2	0.33	74	56
4.7	1	1.0	39	24

Как известно [32–35], логарифмически нормальному распределению частиц по размерам соответствует механизм образования вследствие броуновской коагуляции на стадии “жидкого композита”. Нормальное распределение отвечает формированию путем диффузии частиц в процессе полимеризации и кристаллизации полимерной матрицы [36].

На рис. 3 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых образцов. Более высокая интенсивность рассеяния от нанокомпозитов по сравнению с рассеянием от чистого ППК свидетельствует об их гетерогенном строении и значительном фазовом контрасте (разности плотностей двух компонентов). Из рис. 3 видно, что увеличение содержания неорганического компонента PbS в композите сопровождается немонотонным изменением кривых рассеяния.

Для образца pbs4 рассеяние носит преимущественно диффузный характер, с незначительным по интенсивности интерференционным максимумом в области  $s_{\max} = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$ . По мере роста содержания PbS (образец pbs6) интерференционный максимум становится более выраженным, а его положение смещается к  $s_{\max} = 0.047 \text{ \AA}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении содержания PbS (образец pbs10) характер рассеяния вновь становится преимущественно диффузным.

Для изучаемых объектов органическая полимерная матрица является доминирующим по объемному содержанию компонентом. Поэтому наблюдаемый вид малоугловых кривых рассеяния для исследуемых двухкомпонентных органо-неорганических систем можно интерпретировать следующим образом.

В образце pbs4 система рассеивающих частиц представляет собой в основной массе высокодисперсную систему индивидуальных частиц PbS, случайным образом распределенных в полимерной матрице и не взаимодействующих (неинтерферирующих) между собой. Кроме того, в рассеивающей системе pbs4 можно дополнительно выделить интерференционную составляющую, которая обусловлена рассеянием на системе частиц PbS, образующих взаимно упорядоченную структуру со средним расстоянием между рассеивающими частицами (большим периодом)  $d = 2\pi/s_{\max} = 290 \text{ \AA}$ . Разделение рассеивающих эле-

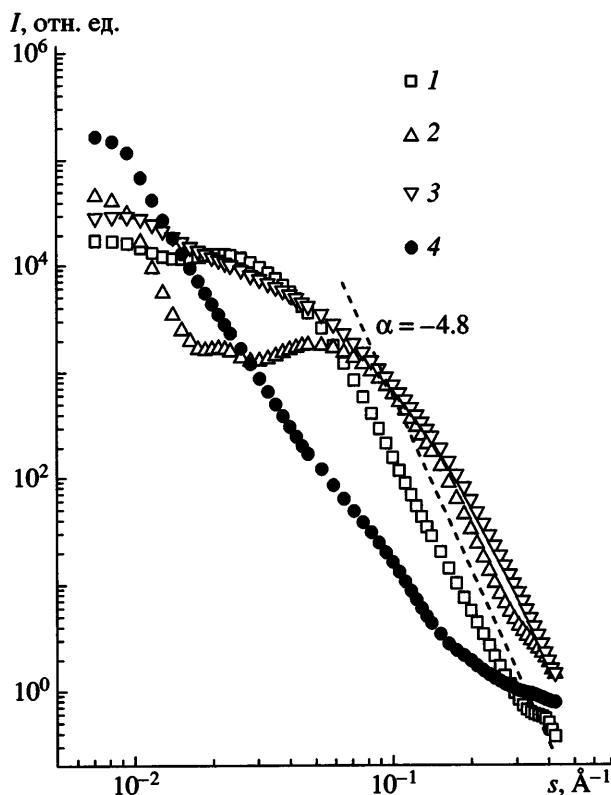
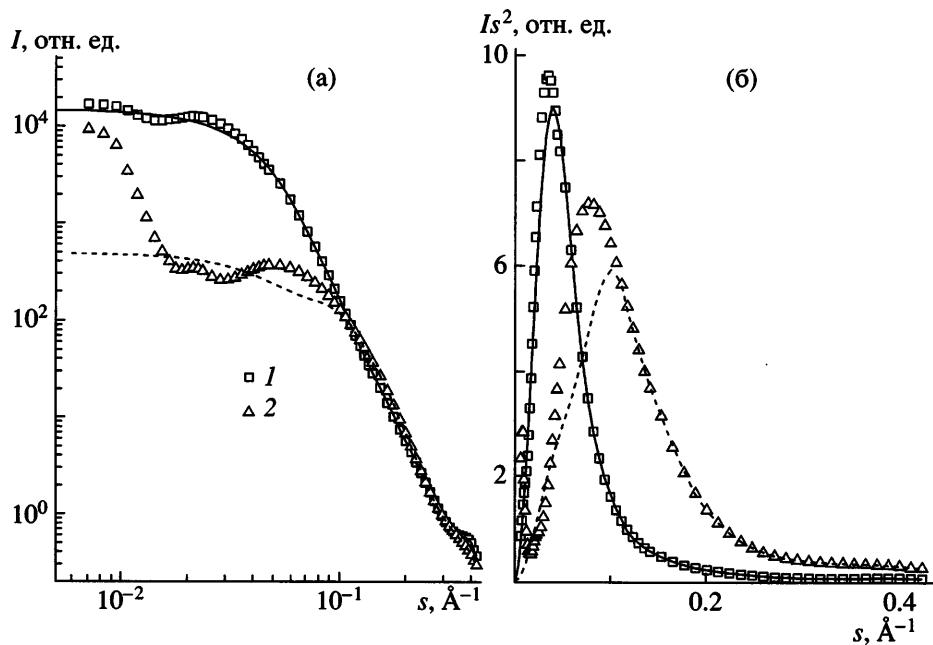


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов pbs4 (1), pbs6 (2), pbs10 (3) и ППК (4). Штриховая прямая демонстрирует асимптотику хвостовой части кривых.

ментов на упорядоченную и неупорядоченную части является скорее обоснованным предположением, чем доказанным выводом. В настоящее время проводится детальное исследование этого вопроса.

В образце pbs6 также присутствуют две системы частиц, причем в данном случае большой период  $d$  для системы частиц с взаимным пространственным упорядочением составляет 120 Å. Расчитанные из интерференционных максимумов на кривых образцов pbs4 и pbs6 значения параметра разупорядочения  $\Delta/d = 0.2$  характерны для упорядоченной системы рассеивающих частиц, находящихся в “конденсированном жидкокапельном” состоянии, в котором наблюдается только так называемый ближний порядок. По этой терминологии вторая система невзаимодействующих (неинтерферирующих) частиц соответствует “газовому” характеру упорядочения, в котором отсутствует даже ближний порядок [30].



**Рис. 4.** Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов pbs4 (1) и pbs6 (2) (а) и тех же образцов в координатах Кратки (б). Точки – экспериментальные данные, кривые – восстановленные с помощью программы GNOM диффузные составляющие кривых рассеяния.

Асимптотика спада кривой рассеяния  $\lg(I) - \lg(s)$  при больших значениях  $I(s) \sim s^\alpha$  позволяет охарактеризовать рассеивающие частицы с точки зрения их компактности (фрактальности). Найденные для всех образцов из рис. 3 значения  $\alpha = -4.8$  соответствуют рассеянию на компактных частицах, граница которых не резкая, а описывается в терминах переходного слоя (существование градиента плотности вблизи границы частицы) [37]. Фрактальная размерность наночастиц не зависит от концентрации PbS, что свидетельствует об одинаковом вкладе топологии наночастиц в формирование угловой зависимости интенсивности рассеяния, несмотря на изменение функции распределения по размерам наночастиц.

Следует отметить, что относительное содержание систем со взаимно упорядоченными частицами по отношению ко всем рассеивающим частицам невелико не только для образца pbs4, но и для образца pbs6 с существенно более высоким, чем для pbs4, содержанием неорганического компонента. Действительно, на рис. 4а представлены кривые малоуглового рассеяния образцов с выделенными составляющими диффузного рассеяния, а на рис. 4б – эти же кривые в координатах Крат-

ки  $Is^2 - s$ , которые позволяют выделить интегральный вклад каждой из двух рассеивающих систем в суммарную кривую рассеяния с помощью оценки мощности рассеяния  $Q$  из интегрального соотношения Порода [37]:

$$Q = \int (Is^2) ds$$

Проведение такой оценки основано на том, что вклад соответствующей рассеивающей системы (упорядоченной или неупорядоченной) в суммарную мощность рассеяния пропорционален ее относительной объемной доле и определяется как площадь под соответствующей составляющей кривой рассеяния, представленной в координатах Кратки. Согласно выполненным оценкам, вклад рассеяния от системы упорядоченных частиц в суммарную интенсивность рассеяния составляет не более 5% для pbs4 и не более 15% для pbs6. Таким образом, основная составляющая регистрируемой для этих образцов интенсивности рассеяния носит диффузный характер и обусловлена рассеянием на системе частиц, случайным образом диспергированных в полимерной матрице. Этот вывод в свою очередь дает возможность интерпретировать регистрируемую интенсивность как аддитивную сумму интенсивностей рас-

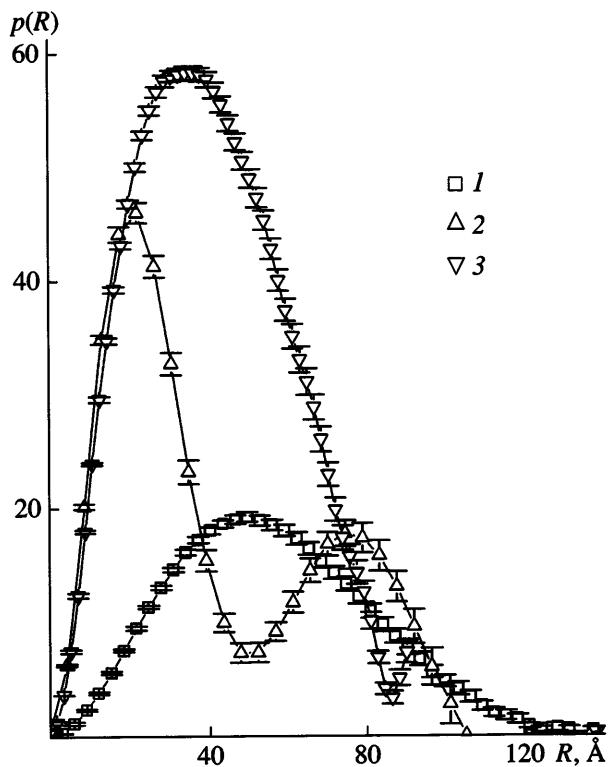


Рис. 5. Функции парной корреляции расстояний в рассеивающей частице  $p(R)$ , рассчитанные для образцов pbs4 (1), pds6 (2) и pbs10 (3) в предположении системы монодисперсных частиц.

сенияя каждой индивидуальной частицей и использовать регистрируемые кривые рассеяния для получения информации о пространственной структуре индивидуальных частиц, составляющих рассеивающую систему. Отсутствие выраженных интерференционных эффектов для кривой рассеяния образца pbs10 позволяет, по крайней мере в качестве оценки, выполнить подобный расчет наряду с pbs4 и pbs6 и для этого образца, несмотря на относительно высокое содержание неорганического компонента в данном случае.

Если предположить, что рассеивающие частицы монодисперсные, то для них можно рассчитать функцию парных корреляций расстояний в частице  $p(R)$ . Результаты выполненных расчетов представлены на рис. 5. Вид функции  $p(R)$  для pbs4 и pbs10 типичен [35] для компактных частиц с невысокой степенью анизометричности (глобуллярных частиц). Максимальный размер частиц составляет 120–140 Å. Для образца pds6 функция  $p(R)$  имеет вид, характерный для агрегата из двух анизометричных субчастиц, каждая из которых представляет собой сплюснутый эллипсоид (тон-

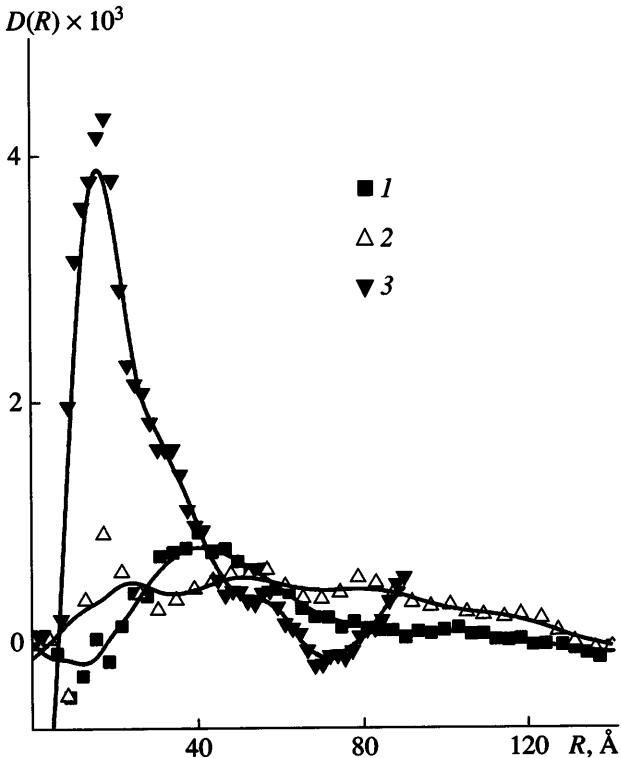


Рис. 6. Объемные распределения частиц по размерам  $D(R)$ , рассчитанные в предположении системы полидисперсных частиц для образцов pbs4 (1), pds6 (2) и pbs10 (3).

кую призму). Наибольший размер субчастицы равен ~100 Å, а наименьший – 40 Å [37].

Очевидно, что приближение монодисперсных по размерам рассеивающих частиц не выполняется в полной мере для исследуемых систем. По этой причине сделанные оценки следует рассматривать лишь как качественные.

В нашем случае более информативно и обоснованно нахождение распределения рассеивающих частиц по размерам, существование которого для полидисперсной системы является ожидаемым результатом. На рис. 6 приведены результаты определения объемной функции распределения частиц по размерам  $D(R)$ , рассчитанные в предположении глобуллярной формы частиц, обоснованность которого следует из данных рис. 5.

Распределение наночастиц по размерам нанокомпозита pbs4 (рис. 6), рассчитанное из малоуглового рентгеновского рассеяния, также характеризуется логарифмически нормальным распределением. Полученные данные хорошо совпадают с

характеристиками распределения по размерам для данной концентрации PbS, найденными по рентгеновскому рассеянию в больших углах. Распределение по размерам для нанокомпозита, содержащего 10.9 об. %, бимодальное и описывается нормальным законом, как и в случае распределения по размерам, вычисленным из большеуглового рассеяния. Средняя по распределению величина размера наночастицы первой моды, дисперсия, площадь под кривой моды слегка отличаются от распределения, определенного по большеугловому рассеянию (расчет второй моды не проводился, так как при обработке кривых малоуглового рентгеновского рассеяния анализировали лишь вклад частиц меньшего размера). Это может быть связано с эффектом межчастичной интерференции малоуглового рентгеновского рассеяния при высокой концентрации PbS. Кроме того, возможно, что мелкие частицы, наблюдаемые на кривой распределения частиц по размерам (рис. 6), в образце с содержанием сульфида свинца 10.9 об. % не являются кристаллическими и не вносят вклад в кривые распределения кристаллитов по размерам, определяемые методом рентгеновской дифракции в больших углах (рис. 2).

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Предложенный метод синтеза позволяет получить нанокомпозиты на основе поли-*n*-ксилиена с регулируемой концентрацией наночастиц сульфида свинца размером 40–120 Å. Проведенные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что при увеличении концентрации неорганического компонента изменяется механизм формирования наночастиц: в нанокомпозитах с низкой концентрацией PbS частицы формируются путем броуновской коагуляции, а при высоком содержании – вследствие диффузии частиц в процессе полимеризации и кристаллизации полимерной матрицы. Одна из вероятных причин изменения механизма формирования и роста частиц состоит в повышении температуры полимерной матрицы при большой плотности потока PbS, сопровождающему увеличением ее подвижности и возможностью протекания полимеризации даже при низкой температуре подложки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
- Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125.
- Чвалун С.Н. // Природа. 2000. № 7. С. 53.
- Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
- Sergeev G.B., Gromchenko I.A., Petruhina M.A., Prusov A.M., Sergeev B.M., Zagorsky V.V. // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 311.
- Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Volkova L.V., Kardash I.Ye. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1387.
- Hopf H., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Popova E.L., Nikolaeva E.V., Zavaljalov S.A., Trakhtenberg L.I. // Adv. Mater. Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. № 4. P. 197.
- Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E. // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 721.
- Gerasimov G.N., Popova E.V., Chvalun S.N., Grigoriev E.I., Trakhtenberg L.I., Rozenberg V.I., Hopf H. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2179.
- Загорский В.В., Ивашико С.В., Сергеев Г.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 5. С. 349.
- Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // Mater. Sci. & Eng. 1999. С. 8–9. P. 217.
- Озерин С.А., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1993.
- Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 168.
- Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
- Завьялов С.А., Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Загорская О.В., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 905.
- Яблоков М.Ю., Завьялов С.А., Оболонкова Е.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 219.
- Бушуева Г.В., Загорский В.В., Зиненкова Г.М., Петрухина М.А., Ревокатова О.П., Сергеев Г.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 10. С. 1871.

18. Knorr K., Ehm L., Hytha M., Winkler B., Depmeier W. // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 31. P. 297.
19. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasovski R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 84. № 12. P. 7315.
20. Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 525.
21. Lippens P.E., Lannoo M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 15. P. 10935.
22. Wang Y., Herron N. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7253.
23. Iwamoto R., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. 1973. V. 11. P. 2403.
24. Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвальун С.Н., Зубов Ю.А. // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 1. С. 20.
25. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., Koch M.H.J., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
26. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 485.
27. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
28. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
29. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950.
30. Isoda S., Tsuji M., Ohara M., Kawaguchi A., Katayama K. // Polymer. 1983. V. 24. № 9. P. 1155.
31. Granqvist C.G., Buhrman R.A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 2200.
32. Friedlander S.K., Wang C.S. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 126.
33. Otto E., Stratmann F., Fissan H., Vemury S., Pratsinis S.E. // Part. Part. Syst. Charact. 1994. V. 11. P. 359.
34. Lee K.W. // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 92. P. 315.
35. Lee K.W., Lee Y.J., Han D.S. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 188. P. 486.
36. Лившиц И.М., Слезов В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479.
37. Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. London: Acad. Press, 1982.

## Structure of Nanocomposites Based on Lead Sulfide and Poly-*p*-xylylene)

S. A. Ozerin<sup>a</sup>, E. V. Kireeva<sup>b</sup>, E. I. Grigor'ev<sup>b</sup>,  
G. N. Gerasimov<sup>b</sup>, and S. N. Chvalun<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

<sup>b</sup> Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovskoe pole 10, Moscow, 105064 Russia

e-mail: sozerin@cc.nifhi.ac.ru

**Abstract**—Nanocomposites containing controlled (in the course of synthesis) concentrations of lead sulfide nanoparticles dispersed in the polymer matrix were prepared by the method of gas-phase polymerization on the surface of an active monomer, paracyclophane, which was codeposited with lead sulfide molecules. According to wide-angle X-ray diffraction measurements, the prepared nanocomposites contain lead sulfide clusters of 4 nm size, which are localized in the amorphous regions of poly-*p*-xylylene. Size distribution curves for lead sulfide particles as calculated on the basis of the Fourier analysis of crystallographic X-reflections and the volume distributions functions of particles as determined from small-angle X-ray scattering data are reported. A mechanism for the formation of lead sulfide nanoparticles in the poly-*p*-xylylene matrix is proposed on the basis of analysis of the X-ray scattering curves.