

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ НАНОРАЗМЕРНЫЙ АНАТАЗ–ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ

© 2020 г. С. П. Мулаков¹, П. В. Конарев^{2,3}, О. И. Тимаева^{1,*}, Г. М. Кузьмичева¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: gertrudejames@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019 г.

После доработки 28.12.2019 г.

Принята к публикации 09.01.2020 г.

Методом рентгеновского рассеяния в области дальних углов и впервые методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены наноконпозиты, полученные механическим смешением с перетирированием и механоактивацией смеси Hombifine N с наноразмерным анатазом (НА) с полимером поли-N-винилкапролактамом (ПВК: ПВК25 и ПВК40 – сушка водного раствора ПВК при 25 и 40°C соответственно) в разном массовом соотношении. Установлены аморфизация анатаза (уменьшение средних размеров областей когерентного рассеяния) и выделение рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана из аморфной оболочки наночастиц анатаза, деструкция ПВК и разупорядочение его гетероциклов в составе наноконпозитов НА/ПВК (НА : ПВК = 1 : 1) при механоактивации. Найдено взаимодействие с обменом молекул воды между наночастицами анатаза, анатаза и ПВК при образовании НА/ПВК25 (НА : ПВК = 1 : 2) при механическом смешении с перетирированием, приводящее к “распаду” наночастиц анатаза на две группы: частицы с уменьшенной и увеличенной (образование текстуры) степенью кристалличности (средними размерами областей когерентного рассеяния) по сравнению с исходным анатазом. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния выявлены структурные неоднородности разных размеров в ПВК25 и ПВК40, которые по-разному меняются при механоактивации с сохранением тенденции меньших размеров в ПВК25 (клубок) по сравнению с ПВК40 (глобула). Показано различное действие механоактивации и механического смешения с перетирированием на компоненты системы НА–ПВК, а также определяющая роль наночастиц анатаза в НА/ПВК, способствующая усреднению размеров неоднородностей при механоактивации. Результаты исследования фотокаталитической активности в реакции разложения метилового оранжевого (УФ-излучение) в присутствии образцов системы НА–ПВК свидетельствуют о ее связи со средними размерами областей когерентного рассеяния и об отсутствии связи с размерами неоднородностей.

DOI: 10.31857/S0023476120040165

ВВЕДЕНИЕ

Размерный эффект – комплекс явлений, связанных с существенным изменением физико-химических свойств вещества вследствие непосредственного уменьшения размера частиц и их соизмеримости с физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, длина волны де Бройля, размер экситона в полупроводниках и так далее). Уменьшение размеров частиц приводит к тому, что на объемные свойства материала начинают влиять его поверхностные характеристики, а при определенных размерах (менее 100 нм) поверхностные свойства доминируют над объемными (для конкретного свойства существует свой

интервал размеров) и преимущественно определяют свойства системы в целом. Появляется реальная возможность путем варьирования структурными (состав, строение) и размерными параметрами менять в широких пределах энергетические характеристики создаваемой системы, а значит получать требуемое свойство или комбинацию свойств (механических, электрофизических, оптических, фотокаталитических и многих других), недостижимых для объемных материалов (например, [1–5]). Для этого необходимо знать дисперсность системы: размеры частиц всех уровней (кластеры – менее ~1 нм, наночастицы – ~1–100 нм, субмикронные частицы – более ~100 нм) и их распределение по размерам. Это можно осуществить прямыми ме-

Таблица 1. Условия обработки исходных компонентов и получения нанокомпозитов в системе НА–ПВК

Образец	Обозначение образца	Массовое соотношение НА : ПВК	Способ/условия получения (обработки) образцов
1	НА(МА)		Механоактивация НА и ПВК (20 мин, Ar)
2	ПВК25(МА)		Механоактивация НА и ПВК (60 мин, воздух)
3	ПВК40(МА)		
4	НА/ПВК25(МА; 1 : 1)	1 : 1	
5	НА/ПВК40(МА; 1 : 1)	1 : 1	Механоактивация НА и ПВК (20 мин, Ar)
6	НА/ПВК25(МА; 1 : 2)	1 : 2	Механоактивация НА и ПВК (20 мин, Ar)
7	НА/ПВК40(МП; 1 : 1)	1 : 1	Механическое перетирание НА и ПВК
8	НА/ПВК25(МП; 1 : 2)	1 : 2	Механическое перетирание НА и ПВК

Примечание. МА – механоактивация, МП – механическое перетирание.

тодами (оптическая, электронная и атомно-силовая микроскопия; методы динамического светорассеяния, анализ кривых седиментации) и косвенными (рассеяние в области малых и дальних углов, низкотемпературная сорбция азота: метод Брунауэра–Эммета–Теллера (**БЭТ**) и сравнительный) с последующей обработкой данных.

Однако необходимо отметить, что характеристики дисперсных систем являются результатом интерпретации экспериментальных результатов и зависят от применяемого метода и принятой модели, так как кривые распределения, построенные по данным различных методов определения размера частиц, их объема, удельной поверхности и других параметров, могут отличаться друг от друга. Поэтому возникает задача сопоставления результатов определения размеров (нано)частиц, полученных (обработанных) разными методами, их оценки с границами применимости. Это и стало целью настоящей работы. Проведены исследования системы поли-*N*-винилкапролактама–наноразмерный анатаз, полученной разными способами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования. Образцы поли-*N*-винилкапролактама (**ПВК**) получены поливом 10%-ного водного раствора ПВК с молекулярной массой 1×10^6 Да (опытно-промышленная партия из Государственного института кровезаменителей и медицинских препаратов [6]) на фторсодержащую полимерную подложку с последующей сушкой до постоянной массы при 25°C (ПВК25, ниже температуры фазового перехода ПВК: $T_{фп} \sim 32–34^\circ\text{C}$) и 40°C (ПВК40, выше $T_{фп}$) и перетиранием полученных пленок в порошок [7].

Нанокомпозиты в системе наноразмерный анатаз(**НА**)–ПВК получены механическим смешением с перетиранием в фарфоровой ступке смеси порошков Hombifine N (Sachtleben Chemie

GmbH) и ПВК (ПВК25 и ПВК40) в разном массовом соотношении [8] и механоактивацией – механическим смешением с последующим измельчением тех же исходных порошков в высокоэнергетической планетарно-шаровой мельнице (RETSCH PM200, диаметры шаров 20 мм, соотношение массы шаров к массе компонентов 50 : 1; энергоемкость помола 1.5 Вт/г при 400 об./мин; атмосфера – Ar или воздух) [8] (табл. 1).

Рентгеновское рассеяние в области дальних углов. Рентгеновская съемка образцов с вращением проведена на дифрактометре HZG-4 (графитовый монохроматор, CuK_α -излучение, пошаговый режим, шаг 0.02° , время набора импульсов 10 с, интервал углов $2\theta = 2^\circ–50^\circ(80^\circ)$). Для обработки дифрактограмм и расчета характеристик субструктуры использована Программа для обработки дифрактограмм наноразмерных и аморфных веществ и расчет характеристик субструктуры [9]. Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (**ОКР**), или кристаллитов, выполнена методом Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta_D \cos \theta. \tag{1}$$

Величина микронапряжений определена методом Стокса–Вильсона:

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \operatorname{tg} \theta, \tag{2}$$

при условии уширения дифракционного отражения, вызванного одной из причин, а в случае одновременного влияния средних размеров ОКР и микронапряжения найдена методом Уильямса–Холла:

$$\beta = K\lambda/D \cos \theta + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta, \tag{3}$$

где β – интегральная ширина суммы вкладов размера (D) и деформации (ϵ); K – эмпирическая поправка на форму частиц (в данном случае $K = 0.9$ в предположении сферических частиц). Величины β_D , β_ϵ и β рассчитываются из измеренной β_m с поправкой на инструментальное уширение по соответствующим формулам, вид которых зависит

от функции, описывающей дифракционное отражение, в данном случае функции Лоренца, судя по обработке дифрактограмм [9]. Возможны поправки на температуру, нерасщепление дублета $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, дефекты кристаллической структуры, которые здесь не учитывались. Стандартное отклонение оценки средних размеров ОКР по формуле (1) $\pm 5\%$.

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). Измерения интенсивности МУРР выполнены на синхротронной станции БиоМУР (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) [10] при фиксированной длине волны $\lambda = 0.145$ нм. Рентгеновские спектры регистрировали с помощью двумерного детектора DECTRIS Pilatus3 1M: расстояние образец–детектор 500 мм, время экспозиции 180 с. Пучок, сформированный по трехщелевой схеме коллимации, был сфокусирован при помощи изгибаемого монохроматора Si(111) и плоского зеркала с родиевым напылением до сечения 0.4×0.6 мм на образце. Образцы закрепляли на каптоне таким образом, чтобы плоскость образца была перпендикулярна пучку синхротронного излучения. Калибровку угловой шкалы измерений проводили путем обработки дифракционной картины поликристаллического порошка бегената серебра [11].

Для интегрирования двумерных картин рассеяния и первичной обработки использовали программу Fit2D [12]. Следующий этап обработки (вычитание сигнала рассеяния от пустой каптеновой ячейки из кривой рассеяния образцами) выполняли с помощью программы PRIMUS [13] из пакета ATSAS [14, 15]. В результате получены экспериментальные зависимости интенсивности МУРР $I(s)$ от модуля вектора рассеяния $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, где 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны; угловой диапазон $0.2 < s < 4.0$ нм⁻¹. Средний радиус инерции частиц R_g оценен с помощью

приближения Гинье $I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_g^2}{3}\right)$ в области малых углов ($sR_g < 1.3$). Максимальный радиус частиц (R_{\max}) и функция объемного распределения частиц по размерам $D_V(R)$ определены с использованием программы GNOM методом косвенного преобразования Фурье в приближении сферических полидисперсных частиц [16, 17]. Стандартное отклонение для оцениваемых параметров составляет 2–3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновское рассеяние в области больших углов. Дифрактограммы порошкообразных образцов ПВК25 (рис. 1а) и ПВК40 (рис. 1б) отличаются друг от друга соотношением максимальных интенсивностей (I_{\max}) первого ($2\theta \sim 9^\circ$, межплос-

костное расстояние $d \sim 9$ Å) и второго ($2\theta \sim 17^\circ$, $d \sim 5$ Å) диффузных пиков (ПВК25: $I_{\max(1)} > I_{\max(2)}$; ПВК40: $I_{\max(1)} \sim I_{\max(2)}$), соответствующих межмолекулярным и смешанным (меж- и внутримолекулярным) взаимодействиям при большом вкладе взаимодействий внутри цепочек [18]. Согласно данным [7], такой характер изменения максимальной интенсивности обусловлен большим содержанием молекул воды в ПВК40, присоединенных к гидрофильной функциональной группе –N–C=O заместителя водородными связями: –N–C=O...H–O–H.

На дифрактограммах образцов 2 (рис. 1а) и 3 (рис. 1б) (соответственно образцов ПВК25 и ПВК40 после механоактивации) видно расщепление первого пика, свидетельствующее о деструкции ПВК в результате механоактивации [8]. Разрыв связей C–C в основной цепи ПВК и образование полимерных цепочек с разной периодичностью подтверждены ИК-спектроскопией и вискозиметрией: уменьшение молекулярной массы от 1.1×10^6 до 0.13×10^6 Да. Методом ЯМР установлено, что структура ПВК сохраняется [8].

Отличие дифракционных картин исходного анатаза и после механоактивации (рис. 1в) обусловлено выделением рентгеноаморфной фазы гидратированного диоксида титана переменного состава $TiO_{2-x}(OH)_{2x} \cdot nH_2O$ [19] (диффузный пик при $2\theta \sim 10^\circ - 11^\circ$) из аморфной оболочки наночастиц анатаза. В состав фазы входят остатки прекурсора, вода и аморфный диоксид титана. Средний размер ОКР анатаза, оцененный по отражению 101 ($2\theta = 25.42^\circ$, формула (1) без поправки на инструментальное уширение), уменьшается от $D = 8.4$ нм (Hombifine N) до 6.8 нм (анатаз после механоактивации), что вызвано аморфизацией наночастиц анатаза при механоактивации.

Сравнение фотокаталитической активности анатаза исходного и после механоактивации в реакции разложения метилового оранжевого (MeO) под действием УФ-излучения (лампа 26 Вт LH26-FS(3U) E27 Blacklight компактная люминесцентная УФ; Camelion Китай) (методика представлена в [20]) свидетельствует об уменьшении константы скорости фотореакции k от 0.0098 до 0.0060 мин⁻¹ с уменьшением D (рис. 2).

На дифрактограммах образцов 4 и 5 (рис. 1г), полученных в одинаковых условиях синтеза (табл. 1), первое диффузное отражение ПВК асимметричное (тенденция к расщеплению), а максимальная интенсивность второго диффузного отражения явно меньше. Второй диффузный пик ПВК отвечает за ближний порядок, основной вклад в который вносит боковой заместитель ПВК (аналогично для поли-N-винилпирролидона – структурного аналога ПВК [21]). Наблюдаемый эффект вызван разупорядочением гетероциклов ПВК в композите НА/ПВК (1:1) вслед-

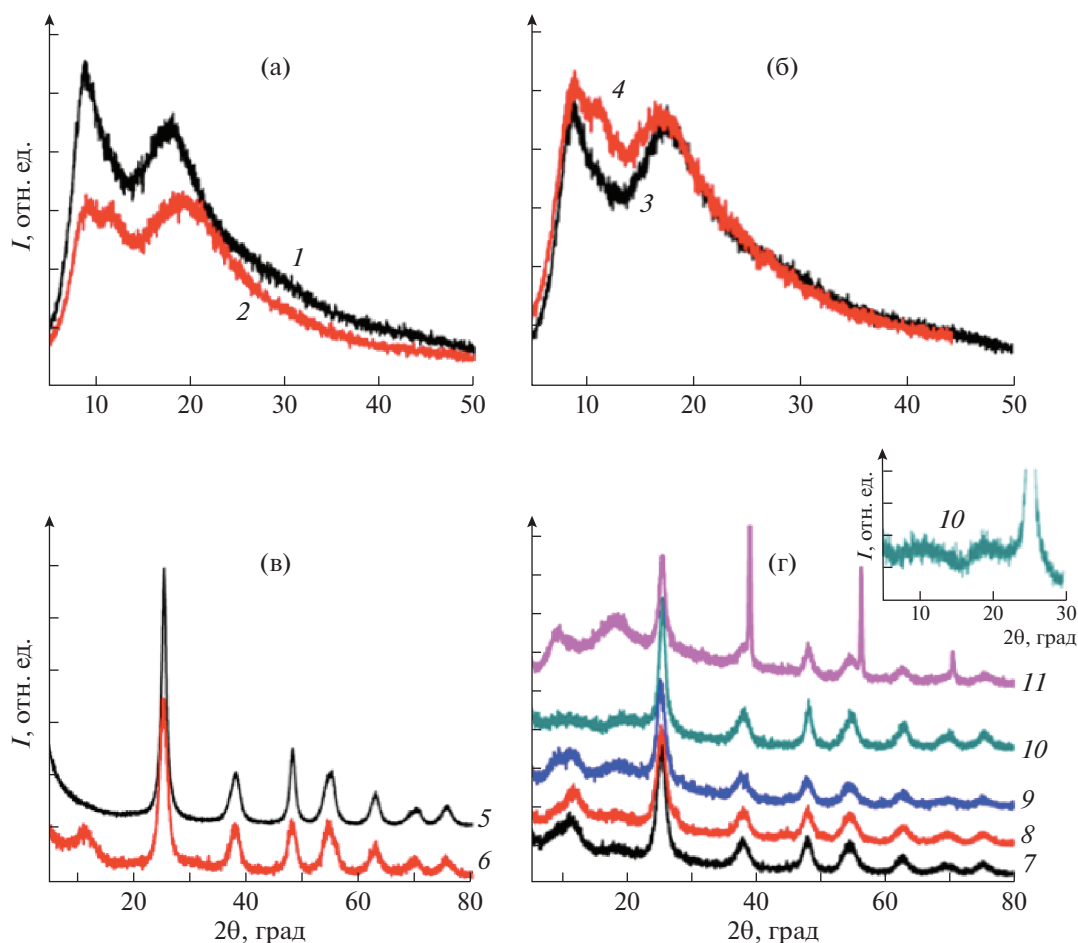


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – ПВК25 (1), 2 (2); б – ПВК40 (3), 3 (4) (6); в – НА (5), 1 (6); г – 4 (7), 5 (8), 6 (9), 7 (10), 8 (11).

ствии механоактивации [8]. При этом уменьшилась величина D для анатаза в составе композитов ($D = 5.35$ нм (образец 4)) при еще большем уменьшении константы скорости фотореакции до $k = 0.0032$ мин⁻¹ (ПВК не проявляет фотоактивность) по сравнению с анатазом после механоактивации (рис. 2) и $D = 4.90$ нм для образца 5. Присутствие ПВК с разными надмолекулярными структурами (ПВК25 и ПВК40) оказывает разное влияние на анатаз в составе НА/ПВК из-за разного количества в них молекул воды. Прежде всего из-за гидратации ПВК и дегидратации анатаза в составе нанокompозитов уменьшается количество фотокаталитических активных центров Ti–ОН на поверхности наночастиц [22].

Увеличение содержания ПВК25 в составе исходной смеси с НА (образец 6) приводит к расщеплению первого отражения ПВК (деструкции полимера ПВК25) и восстановлению интенсивности второго диффузного отражения ПВК (рис. 1г). Увеличение мощности рентгеновского излучения (дифрактометры HZG-4: 40 кВт/20 мА; PANalyti-

cal Empruegan: 45 кВт/35 мА; синхротрон ESRF) также приводит к физической деструкции полимера ПВК (дифрактометр PANalytical Empruegan, синхротрон) в составе нанокompозитов Hombifine N/ПВК40 (1 : 2) [23].

Способ получения нанокompозитов оказывает влияние как на ПВК, так и на анатаз в составе нанокompозитов НА/ПВК. Механическое перетирание порошкообразных ПВК25 и наноразмерного анатаза (табл. 1, образец 8) приводит к частичной кристаллизации анатаза в составе композитов (рис. 1г) [8]. Это сопровождается расщеплением пиков анатаза на два с разными профилями и соответствующих разным параметрам ячейки: $a = 3.768(9)$, $c = 9.47(4)$ Å, $D = 40(2)$ Å для наноразмерного анатаза и $a^* = 3.775(9)$, $c^* = 9.07(4)$ Å, $D = 350(18)$ Å для текстурированного наноразмерного анатаза ($\{h1l\}\langle 101 \rangle$: ось текстуры $\langle 101 \rangle$ и плоскости (112), (211), (110) с малыми отношениями свободные связи/замкнутые связи на соответствующих им поверхностях нанокристаллитов). У исходного Hombifine N $a = 3.79134(8)$, $c = 9.4989(4)$ Å, $D = 47(2)$ Å (в данном случае рас-

четыре среднего размера ОКР выполнены по формуле (1) для дифракционного пика при $2\theta \sim 38^\circ$. Для ПВК25 в составе НА/ПВК25 выявлено повышенное содержание воды, о чем свидетельствует соотношение максимальных интенсивностей второго и первого пиков ПВК ($I_{\max(2)} > I_{\max(1)}$). Таким образом, в системе НА–ПВК25 при механическом перетириании происходит обмен молекулами воды между наночастицами анатаза, с одной стороны, а с другой стороны, молекулы воды переходят с оболочки одних наночастиц и присоединяются к амидной группе полимера $-N-C=O$ водородными связями. Фотокаталитическая активность образца 8 наименьшая среди изученных: $k = 0.0013 \text{ мин}^{-1}$ (рис. 2). Это объясняется, прежде всего, неоптимальными для фотокаталитического процесса размерами кристаллитов. Совместная механоактивация тех же образцов ПВК25 и анатаза (табл. 1, образец б) приводит к деструкции ПВК25 и аморфизации анатаза в составе нанокompозита (рис. 1г). Из сравнения дифрактограмм образцов 5 и 7 (рис. 1г) видно, что в результате перетириания не происходит разупорядочения боковых заместителей ПВК40, так как $I_{\max(1)} \sim I_{\max(2)}$.

Необходимо отметить, что для систем с наночастицами, подвергнутых обработке, характерно сильное уширение дифракционных отражений (особенно при больших углах 2θ), вызванное аморфизацией, что затрудняет корректную оценку характеристик субструктуры по всем отражениям. Поэтому в подавляющем большинстве случаев (как и в настоящей работе) оценка средних размеров ОКР (кристаллитов) сферической формы проводится по одному отражению, в частности для НА по отражению 101 ($d \sim 3.50 \text{ \AA}$), соответствующему кристаллической плоскости (101) с наибольшим соотношением свободные/замкнутые связи, а отсюда и реакционно активной поверхности нанокристаллитов [5]. Еще более условно выглядит оценка среднего размера ближнего порядка для аморфных объектов с одним или двумя диффузными отражениями (в данном случае для ПВК25 и ПВК40) по формулам (1) и (2). Тем не менее для качественного сравнения “размерного поведения” компонентов одних и тех же систем такой оценочный расчет оказывается весьма полезным. Так, величины D , оцененные по отражениям при $2\theta \sim 9^\circ$ и $\sim 18^\circ$ по формуле (1), для ПВК40 (2.3 и 2.0 нм) и ПВК25 (2.5 и 1.9 нм) различаются. Несколько бóльшая и меньшая величина D , связанная соответственно со вторым и первым диффузными пиками ПВК40, вероятно, обусловлена бóльшим количеством молекул воды, присоединенных к гетероциклам в ПВК40 по сравнению с ПВК25, и, следовательно, меньшим упорядочением. Механоактивация образцов способствует изменению этих величин: по второму отражению $D = 1.9$ и 1.6 нм для ПВК40 и ПВК25

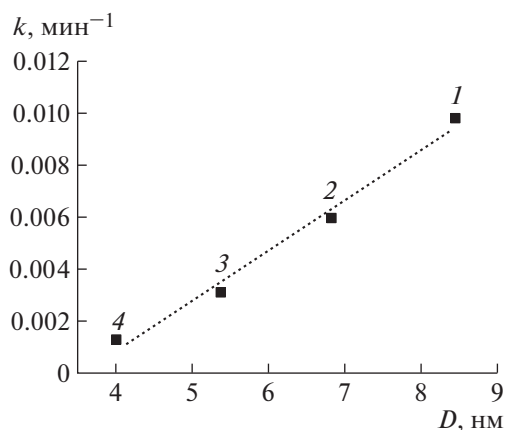


Рис. 2. Связь константы скорости фотокаталитической активности (k) и среднего размера кристаллитов (D), определенного по формуле (1), для образцов НА (1), 1 (2), 4 (3), 8 (4).

соответственно. Заметим еще раз, что приведенные величины D для ПВК весьма условны.

МУРР — это когерентное диффузное рассеяние монохроматических рентгеновских лучей вблизи первичного луча на аperiодических флуктуациях электронной плотности в материалах. Оно определяется только размерами и формой рассеивающих частиц и не зависит от их внутренней структуры. Поэтому МУРР не свойственны трудности, связанные с уширением диффузных линий из-за дисперсности, наличия микронапряжений или дефектов кристаллической структуры.

На рис. 3–5 представлены экспериментальные кривые МУРР изученных образцов, а на вставках — рассчитанные распределения частиц по размерам. Образец анатаза (коммерческий Nombifine N) характеризуется широким распределением частиц по размерам вплоть до $R_{\max} = 30 \text{ нм}$ с максимумом при $R_1 = 5.9 \text{ нм}$ (табл. 2, рис. 3а, вставка). Структурные неоднородности с размерами менее 2 нм присутствуют во всех исследуемых образцах, однако не могут быть количественно оценены, так как находятся за пределами возможностей МУРР в условиях проведенного эксперимента. Максимальный размер ($R_1 = 5.9 \text{ нм}$) согласуется с величинами $D = 10.5$ и 12.5 нм , определенными по отражению 101 ($2\theta = 25.42^\circ$) с поправкой на инструментальное уширение (дифрактометр; сертифицированный стандарт $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NIST)) методом Шеррера (1) [24] и по всем отражениям методом Уильямсона–Холла (3) [25] с учетом инструментального уширения (программа Jana2006 [26]); съемка образца на синхротронной станции “Белок” НИЦ “Курчатовский институт”; сертифицированный стандарт $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (NAC)) для сферических нанообъектов соответственно. Он также близок к размеру наночастиц

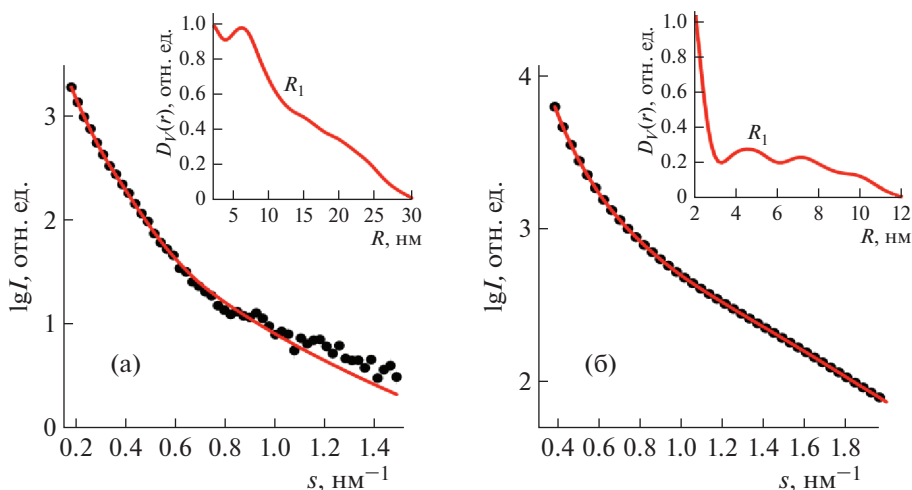


Рис. 3. Кривые МУРР для образцов НА (а) и 1 (б): точки – экспериментальная кривая малоуглового рассеяния, сплошная линия – теоретическая кривая, приближение к экспериментальной. На вставках – функции распределения частиц по размерам $D_V(R)$.

$N_{CM} = 9$ нм, рассчитанному по значению удельной поверхности в приближении сферических частиц (низкотемпературная сорбция азота, сравнительный метод) [27] и определенному по изображениям, полученным методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа высокого разрешения JSM 7500F фирмы JEOL, Япония: $N_{РЭМ} = 11.0–15.4$ нм (рис. 6).

Микроструктура образца анатаза представляет собой фрактальные образования наноассоциатов ($A = \sim 20–80$ нм), состоящих из наночастиц (рис. 6). Надо заметить, что $R_{max} = 30$ нм (табл. 2) входит в интервал величин A . Максимальная степень разложения красителя MeO ($c_0 = 1.04$ ммоль/л) в присутствии наноразмерных оксидов титана (IV) под действием УФ-света найдена для $N \sim 13$ нм

[5], что согласуется с величиной $D = 12.5$ нм (формула (3)) для Hombifine N с максимальной фотокаталитической активностью.

Механоактивация НА (образец 1) приводит к уменьшению R_{max} от 30 до 12 нм и характерным малым размерам частиц с максимумом при $R_1 = 4.6$ нм (рис. 3б, вставка), вероятно, к гидратированному диоксиду титана и анатазу соответственно, которые входят в состав образца НА после механоактивации (рис. 1в). Как и в случае рассеяния в области больших углов, по данным МУРР размер наночастиц анатаза после механоактивации уменьшается (табл. 2). Некоторое отличие теоретических приближений от экспериментальных данных для НА в области $s = 1.5–2.0$ нм⁻¹ (рис. 3) можно объяснить неоднородной плотностью частиц анатаза и возможным их отличием от идеальной сферической симметрии.

Для порошкообразного ПВК25 (рис. 4а, вставка) восстановлено распределение частиц с максимальным размером $R_{max} = 35$ нм, имеющее максимум при $R_1 = 5.4$ нм. Эти значения отличаются от ПВК40 (рис. 4б, вставка), где максимум находится при $R_1 = 4.8$ нм соответственно, тогда как максимальный размер частиц ПВК40 уменьшается до $R_{max} = 30$ нм (табл. 2). Полученные результаты МУРР подтверждают разные виды структурных неоднородностей (надмолекулярных структур) разных размеров, присутствующих в ПВК25 (клубок) и ПВК40 (глобула). Наблюдается уменьшение максимальных размеров надмолекулярных структур при переходе клубок–глобула и примерном сохранении размеров более мелких структурных образований. В случае ПВК средние размеры ближнего порядка (величины D) отличаются от размеров неоднородностей (табл. 2), что свиде-

Таблица 2. Размеры (радиусы) структурных неоднородностей по данным МУРР

Образец	R_{max} , нм	R_1 , нм	R_g , нм
ПВК25	35.0	5.4	20.4
ПВК40	30.0	4.8	16.3
НА	30.0	5.9	16.5
НА(МА) (образец 1)	12.0	4.6	10.5
ПВК25(МА) (образец 2)	20.0	3.5	11.0
ПВК40(МА) (образец 3)	30.0	7.7	15.9
НА/ПВК25(МА; 1 : 1) (образец 4)	20.0	4.7	10.8
НА/ПВК40(МА; 1 : 1) (образец 5)	20.0	4.6	11.0
НА/ПВК25(МА; 1 : 2) (образец 6)	20.0	5.8	11.2
НА/ПВК40(МП; 1 : 1) (образец 7)	12.0	4.5	8.2
НА/ПВК25(МП; 1 : 2) (образец 8)	20.0	5.0	10.5

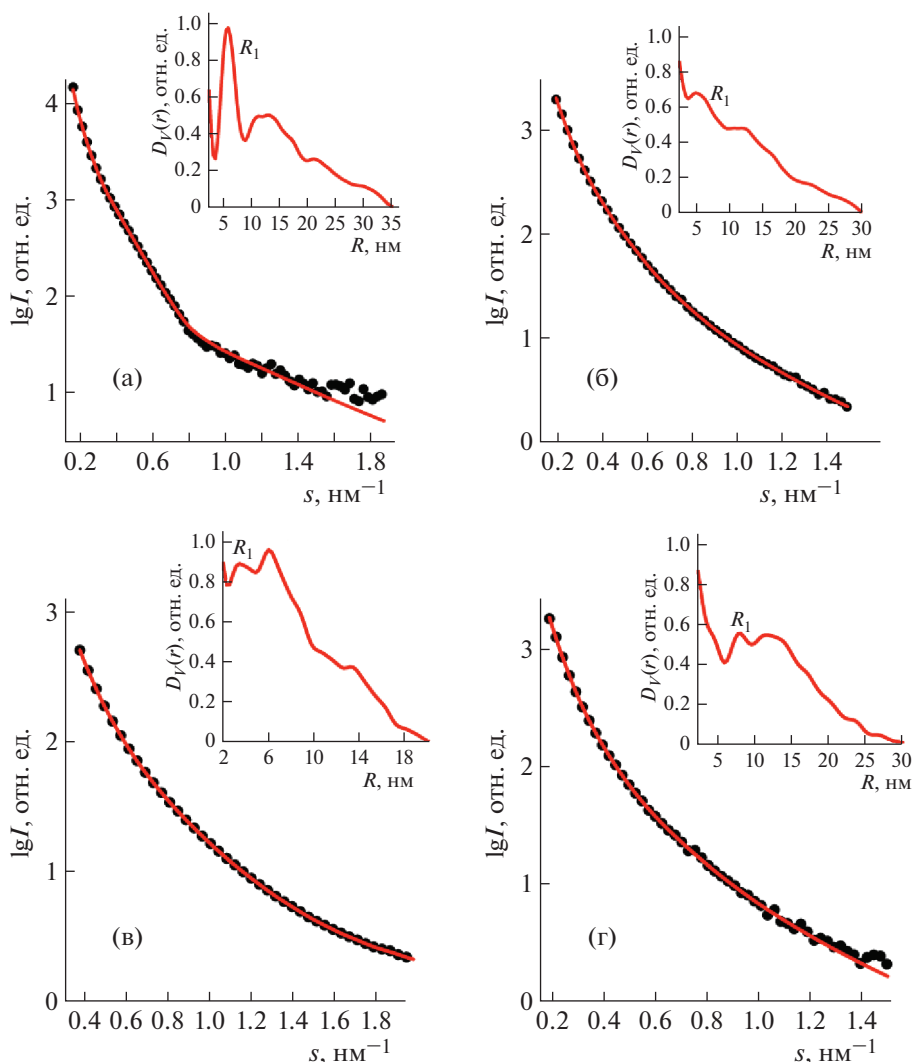


Рис. 4. Кривые МУРР для образцов ПВК25 (а), ПВК40 (б), 2 (в), 3 (г): точки – экспериментальная кривая малоуглового рассеяния, сплошная линия – теоретическая кривая, приближение к экспериментальной. На вставках – функции распределения частиц по размерам $D_V(R)$.

тельствует об их разной природе (отметим, что методы рентгеновского рассеяния в области больших и малых углов работают в разных s -диапазонах).

По данным РЭМ размеры ассоциатов (следующий уровень структурной организации надмолекулярных структур полимеров) у ПВК25 (85% с $N_{\text{РЭМ}} = 10\text{--}20$ нм, 15% с $N_{\text{РЭМ}} = 30\text{--}60$ нм) существенно меньше, чем у ПВК40 (55% с $N_{\text{РЭМ}} = 20\text{--}30$ нм, 45% с $N_{\text{РЭМ}} = 40\text{--}50$ и $60\text{--}120$ нм) с соответствующими удельными поверхностями $S_{\text{БЭТ}} = 0.720$ и 0.534 м²/г, определенными по низкотемпературной сорбции криптона [6]. Тенденция меньших размеров у ПВК25 по сравнению с ПВК40 сохраняется.

Механоактивация ПВК уменьшает R_{max} до 20 нм для ПВК25 (образец 2, рис. 4в, вставка) и не

меняет это значение для ПВК40 (образец 3, рис. 4г, вставка). Величины R_1 для ПВК25 (рис. 4в, вставка) становятся меньше (3.5 нм), а для ПВК40 (рис. 4г, вставка) существенно больше (7.7 нм). Таким образом, структурные неоднородности при R_1 в ПВК25 и ПВК40 при механоактивации ведут себя по-разному, но в целом сохраняется тенденция меньших размеров надмолекулярных структур в ПВК25 по сравнению с ПВК40. Такая ситуация характерна для рыхлых глобул с большим количеством молекул воды, которые образуются из гибких цепей макромолекул.

При введении анатаза в ПВК в соотношении 1 : 1 с последующей механоактивацией наблюдается принципиально разное “размерное поведение” наночастиц в образцах 4 (рис. 5а, вставка) и 5 (рис. 5б, вставка) с увеличением и уменьше-

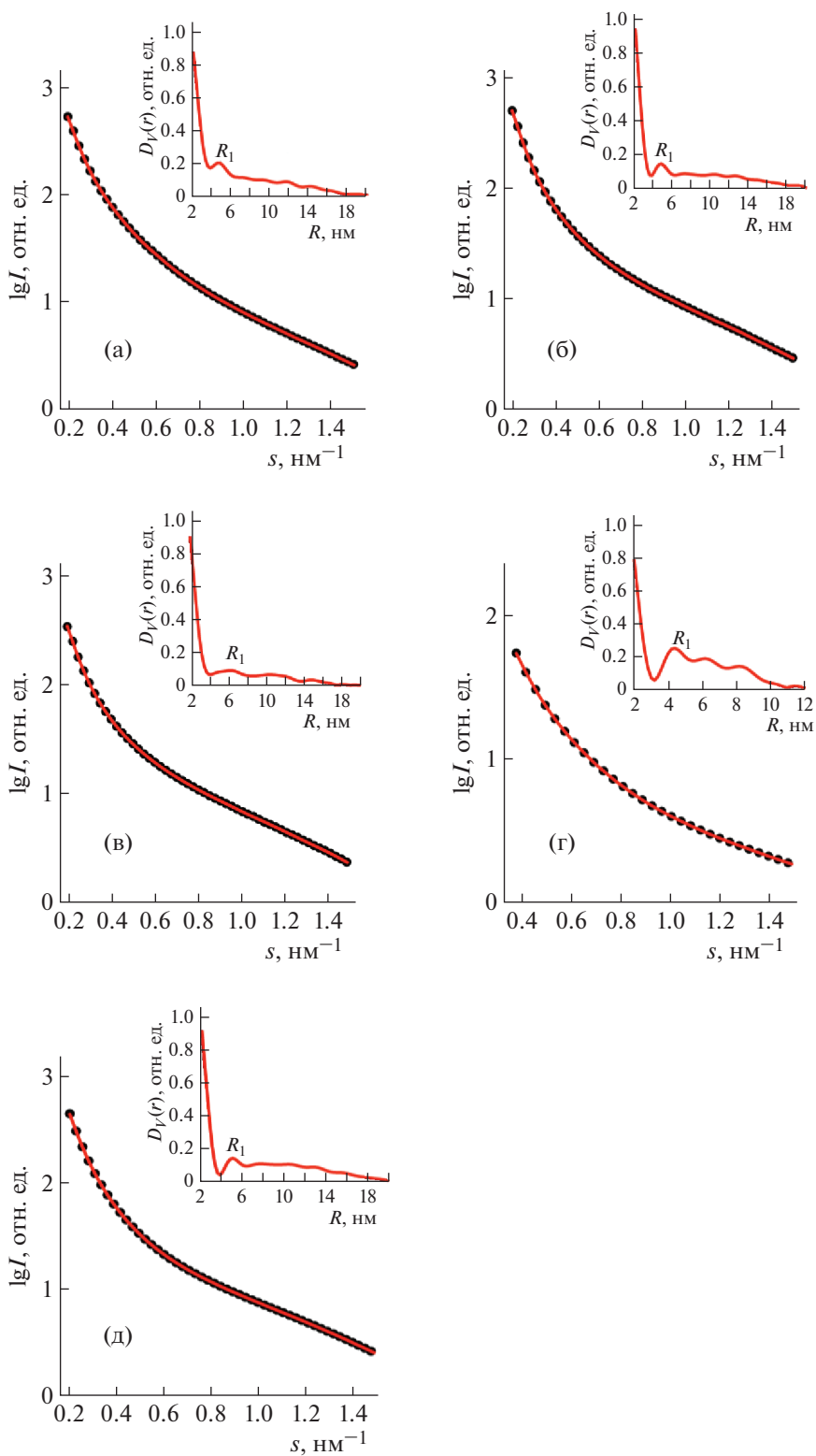


Рис. 5. Кривые МУРР для образцов 4 (а), 5 (б), 6 (в), 7 (г), 8 (д): точки – экспериментальная кривая малоуглового рассеяния, сплошная линия – теоретическая кривая, приближение к экспериментальной. На вставках – функции распределения частиц по размерам $D_p(R)$.

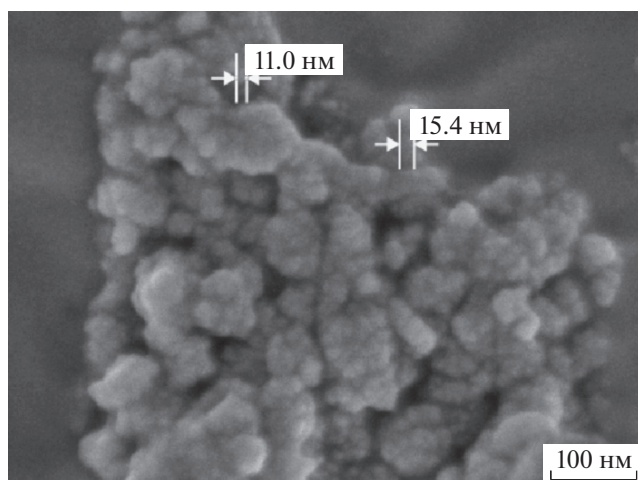


Рис. 6. РЭМ-изображение коммерческого образца Hombifine N.

нием R_1 по сравнению с ПВК25 и ПВК40, но с одинаковыми значениями $R_1 = 4.7$ нм в нанокompозитах, а также $R_{\max} = 20$ нм для нанокompозитов НА/ПВК (табл. 2). Эти величины сопоставимы с аналогичными величинами в НА после механоактивации ($R_1 = 4.5$ нм) (табл. 2), т.е. наночастицы анатаза вносят существенный вклад в когерентное диффузное рассеяние. Заметим, что в полидисперсных образцах методом МУРР невозможно разделить образования, относящиеся к анатазу и ПВК в композитах НА/ПВК, т.е. выявляются некие усредненные рассеивающие наночастицы всего композита. Это может быть причиной невозможности по результатам данного эксперимента установления корреляций фотокаталитической активности образцов с размерами частиц анатаза в составе нанокompозитов НА/ПВК. Соотношение НА : ПВК25 в нанокompозитах, подвергнутых механоактивации, не оказывает существенного влияния на величины R_{\max} (табл. 2).

Если сравнивать воздействие разных видов на систему НА–ПВК, то для образца 6 при механоактивации по сравнению с образцом 8 с механическим перетиранием наблюдается небольшое увеличение R_1 , тогда как для образцов 5 и 7 эти величины практически не меняются (табл. 2). В случае механоактивации максимальные значения R_{\max} и R_1 , найденные для ПВК40, не достигаются, как и наименьшие величины для ПВК25 (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод МУРР, примененный впервые для компонентов и композитов системы наноразмерный анатаз–полимер ПВК, полученных механическим смешением с перетиранием и механоакти-

вацией, позволил: восстановить функции распределения по размерам в полидисперсных системах для наноразмерного анатаза и ПВК в диапазоне $R \sim 2–35$ нм (следует учесть, что размеры субмикронных частиц находятся за пределами возможностей МУРР в условиях проведенного эксперимента); установить различия распределения частиц по размерам между ПВК25 и ПВК40, вызванные различием их надмолекулярных структур (клубки, глобулы); выявить особенности распределения частиц анатаза и ПВК в составе нанокompозитов НА/ПВК в зависимости от соотношения НА:ПВК, модификации ПВК (ПВК25 или ПВК40) и вида воздействия (механическое смешение с перетиранием или механоактивация).

Метод рентгеновского рассеяния в области больших углов дал возможность: выявить деструкцию ПВК и разупорядочение боковых заместителей в ПВК в нанокompозитах НА/ПВК (1 : 1) под действием механоактивации; установить “распад” наночастиц анатаза на две группы – с существенно большими и несколько меньшими по сравнению с исходным наноразмерным анатазом (Hombifine N) средними размерами кристаллитов (ОКР) в НА/ПВК25 (1 : 2) при механическом перетирании исходных компонентов, распад вызван дегидратацией и гидратацией оболочек отдельных наночастиц анатаза и гидратацией ПВК25 – присоединением молекул воды к ПВК25 водородными связями; оценить средние размеры ОКР, соизмеримые с неоднородностями по данным МУРР в случае наночастиц анатаза с малой степенью аморфности (малым вкладом диффузного рассеяния); найти корреляционную связь между константой скорости фоторазложения MeO под действием УФ-излучения образцов с анатазом и средними размерами кристаллитов наноразмерного анатаза. Подобная связь с размерами структурных неоднородностей не просматривается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 4.1069.2017/ПЧ; 2017–2019) и в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части исследований размерных распределений наночастиц методом малоуглового рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newnham R., Fernandez J.F. Third Euro-Ceramics. Faenza Editrice Iberica. 1993. V. 2. P. 1.
2. Gleiter H., Weissmüller J., Wollersheim O., Würschum R. // Acta Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 737.
3. Joannopoulos J.D. // Nature. 2001. V. 414. P. 257.
4. Miguez H., Blanco A., Lopez C. et al. // J. Lightwave Technol. 1999. V. 17. № 11. P. 1975.

5. Кузьмичева Г.М. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.
6. Кири Ю.Э., Каранутадзе Т.М., Шумский В.И. и др. Патент № 1613446 Российская Федерация, МПК C08F 126/06, 2/46. Способ получения поли-*N*-винилкапролактама/ заявитель и патентообладатель Предприятие ПЯ А-7924. Приоритет от 01 июля 1988 г. Опубл. 15.12.90 в Бюл. № 46.
7. Чихачева И.П., Тимаева О.И., Кузьмичева Г.М. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 413.
8. Timaeva O., Chihacheva I., Kuzmicheva G. et al. // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 10. P. 1475.
9. Кузьмичева Г.М., Подбельский В.В., Степанов А.Н., Гайнанова А.А. Программа для обработки дифрактограмм наноразмерных и аморфных веществ и расчет характеристик субструктуры. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2017610699.
10. Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 945. P. 162616.
11. Huang T.C., Toraya H., Blanton T.N. et al. // J. Appl. Cryst. 1993. V. 26. № 2. P. 180.
12. Hammersley A.P. FIT2D: An Introduction and Overview. In 1997.
13. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
14. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 277.
15. Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 342.
16. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
17. Свергун Д.И., Штыкова Э.В., Волков В.В. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 5. С. 777.
18. Fischer E.W., Wendorff J.H., Dettermaier M et al. // J. Macromol. Sci. Phys. B. 1976. V. 12. P. 41.
19. Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М., Васильева И.Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1350.
20. Dadachov M. Novel Titanium Dioxide, Process of Making and Method of Using Same. U.S. Patent Application Publication 2006/0171877 A1, 2006.
21. Teng J., Bates S., Engers D.A. et al. // J. Pharm. Sci. 2010. V. 99. P. 3815.
22. Guettaï N., Amar H.A. // Desalination. 2005. V. 185. P. 427.
23. Timaeva O., Chernyshev V., Kuz'micheva G. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. P. 762.
24. Scherrer P. // Göttinger Nachrichten Gesell. 1918. V. 2. P. 98.
25. Hall W.H. // Proc. Phys. Soc. (London). 1949. V. 62. P. 741.
26. Dusek M., Petricek V., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345.
27. Жилкина А.В., Гордиенко А.А., Прокудина Н.А. и др. // Физическая химия. 2013. Т. 87. № 4. С. 685.