

В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, Ю.П. Гомза, Ю.Ю. Керча

## Поліморфізм монооксиду свинцю, ініційований отвердженням поліепоксиду, у сталих магнітному або електричному полях

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ 02160. Україна*

Вперше досліджено вплив фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласту при одночасній дії сталих фізичних полів, а саме постійного магнітного або постійного електричного поля на здатну до поліморфізму кристалічну структуру  $\beta$ -форми РbО.

Було проведено рентгеноструктурний аналіз композитів на основі епоксидного полімеру, монооксиду свинцю та поліаніліну, що отверднені в умовах дії постійних фізичних полів певних напруженостей. У складі композитів поряд з орторомбічною кристалічною фазою РbО утворюється нова кристалічна фаза.

Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази, важливим є результат, який встановлює, що кристалізація  $\beta$ - фази відбувається під впливом як сумісної дії полів та поліаніліну на РbО, так і кожним з цих факторів незалежно.

**Ключові слова:** монооксид свинцю, поліепоксид, орторомбічна кристалічна ґратка, поліморфний перехід.

*Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

У XIX ст. було встановлено для  $\alpha$ -РbО параметри тетрагональної ґратки, кількість молекул, що її утворюють, просторову групу симетрії [1]. Ці результати спонукали продовжувати вивчати поліморфізм не лише для РbО, але і для оксидів важких металів SnO, PtO [2, 3].

Бистрьом вперше дослідив модифікацію  $\beta$ -РbО, що утворюється внаслідок поліморфного переходу при температурі 489 °С. Використання дифракції нейтронного випромінення ( $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$ ) дозволило Кей та Лісієвичу підтвердити коректність отриманих результатів а також показати, що положення оксигену визначає орторомбічну ґратку, як центросиметричну [4].

Існування різних кристалічних модифікацій РbО визначають широке технічне застосування оксиду свинцю як світлочутливих сенсорів, свинцево-кислих промислових акумуляторів та ін. Наша увага до РbО обумовлена не лише поліморфізмом цієї сполуки, але й тим, що раніше не було досліджень з впливу на структуру та властивості  $\beta$ -РbО фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласту при дії сталих фізичних полів.

### I. Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі

епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) та отверджувача – триетилтетраміну фірми “Fluka” (США). Для наповнення ЕП використовували порошок РbО фірми “Merck Chemicals” (США), поліанілін (ПАН). Середній розмір частинок РbО 100 - 200 нм та 400 - 600 нм.; ПАН становить 0,4 - 0,9 мкм. Так як у даному випадку розподіл дисперсних частинок РbО лежить в межах  $n_i > 100 < n_k$ , то композити на його основі коректніше було б називати мезокомпозитами (МК) [5].

Епоксидну смолу змішували з наповнювачами, як описано в роботі [6]. Зразки отверджували за нормальних умов (н. у.) та під дією ПМП з  $H = 2 \cdot 10^5 \text{ А/м}$  або ПЕП з  $E = 1,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$ .

Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів отримували в діапазоні кутів  $2\theta = 2 - 60^\circ$  у режимі покрокового  $0,2^\circ$  сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного аноду. Колімацію вихідного проміння формували щілини  $0,25 \times 0,25 \times 0,5 \text{ мм}$ , приймальна щілина дорівнювала 1 мм. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фона, камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів [5]. Розрахунки проводили використовуючи програмне забезпечення XPowder.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження впливу умов отверднення мезокомпозиту EP + 3 % PbO н.у. на вихідну кристалічну структуру були обрані параметри орторомбічної ґратки  $\beta$ -PbO [4]:

$$a = 5,489\text{\AA}; b = 4,775\text{\AA}; c = 5,891\text{\AA};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; V_{\text{cell}} = 154,4\text{\AA}^3; Z = 4$$

На рис. 1 а наведено рентгенівські дифрактограми порошку  $\beta$ -PbO (крива 1) та мезокомпозиту EP + 3% PbO н.у. (крива 2). Крива 1 характеризує  $\beta$ -PbO як кристалічну сполуку, що має 17 основних рефлексів в області  $2\theta = 28 - 58^\circ$ . Процес формування тривимірної сітки не вплинув на кутове положення основних рефлексів, але послаблення інтенсивності або/і згасання певних рефлексів в області  $2\theta = 50 - 60^\circ$  однозначно встановлює, що з системою кристалічних площин ромбічної ґратки відбулись певні зміни (крива 2 на рис. 1).

Дифрактограми  $\beta$ -PbO та EP + 3% PbO ПМП дозволяють якісно порівняти зміни, що відбулися в кристалічній структурі оксиду свинцю в процесі отверднення МК під дією ПМП (рис. 1 б). Поява нових рефлексів в областях  $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$ , свідчить про перерозподіл інтенсивностей та частковий кутовий зсув максимумів певних рефлексів.

Порівняння експериментальних  $d(o)$  та розрахункових  $d(c)$  міжплощинних значень, кількості рефлексів (16/20), що відтворюють кристалічну ґратку, величин фактора відповідності  $Q(o, c) = 0,001826 / 0,001476$  та вагового стандарту відхилення  $0,001826 / 0,001144$  для зразків PbO та EP + 3% PbO ПМП відповідно, свідчать про сталість параметрів кристалічної ґратки  $\beta$ -PbO. Проте відсутність серед проіндексованих  $d(o)$  та  $d(c)$ , що мають кутове положення  $2\theta \sim 26^\circ; 50,6^\circ; 54,6^\circ$ , чітко вказує на їх приналежність до іншої кристалічної фази.

Порівняння змін інтенсивностей рефлексів  $2\theta =$

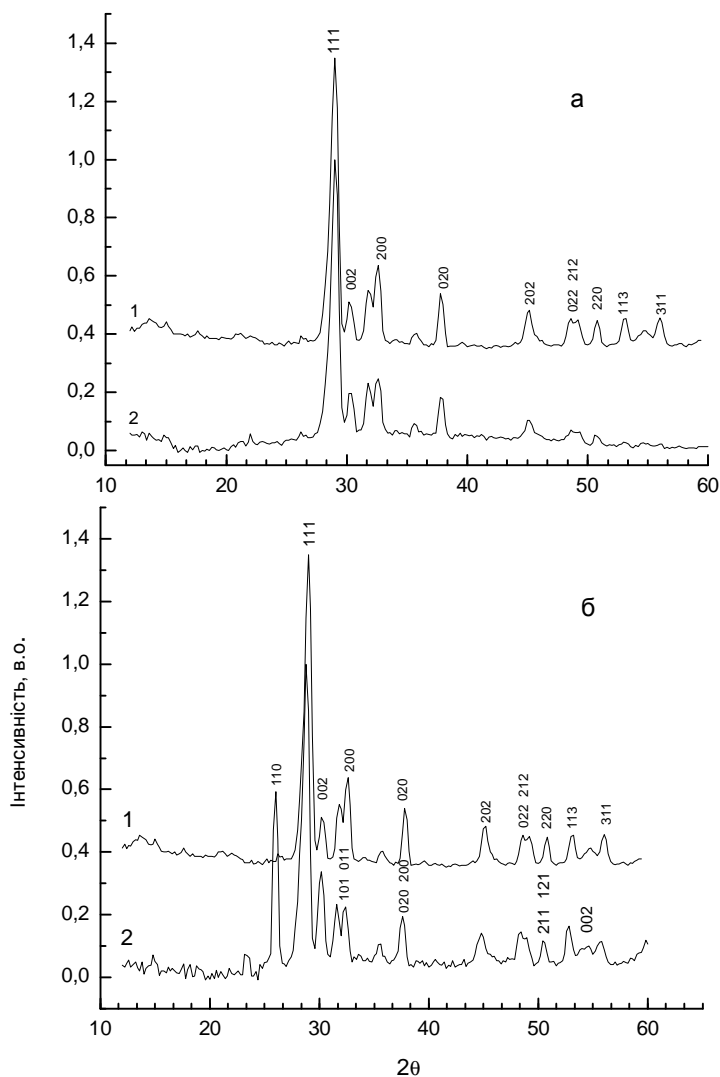
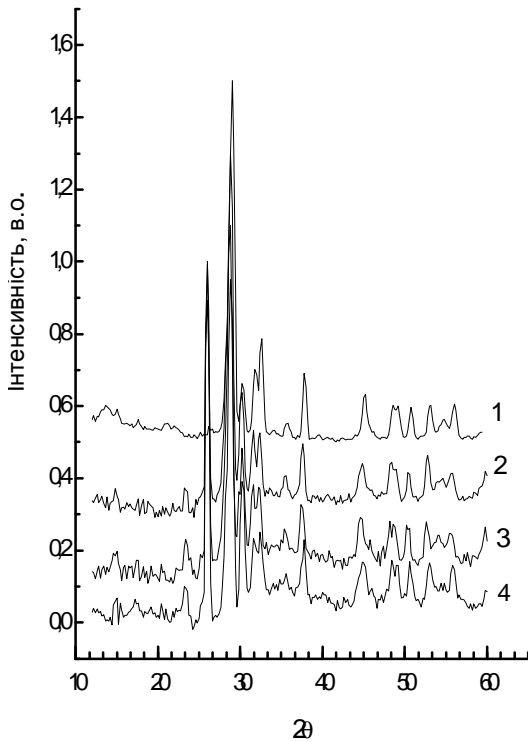


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: а. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO н.у.; б. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO ПМП.



**Рис. 2.** Рентгенівські дифрактограми зразків: 1) PbO; 2) ЕП – 3% PbO пеп; 3) ЕП – 3% (PbO + ПАн) н.у.; 4) ЕП – 3% (PbO + ПАн) пеп.

26,11° та  $2\theta = 29^\circ$  свідчить що  $I_{26,11}/I_{29}$  становить для EP + 3% PbO<sub>пмп</sub> – 59/100; EP + 3% PbO<sub>пеп</sub> – 8/100; EP + 3% (PbO – Пан)<sub>н.у.</sub> – 84/95; EP + 3% (PbO – Пан)<sub>пмп</sub> – 46/95; EP + 3% (PbO – Пан)<sub>пеп</sub> – 98/93. Для зразку EP + 3% PbO<sub>н.у.</sub>  $I_{26,11}/I_{29}$  становить 6/100 і тому утворення нової кристалічної фази монооксиду свинцю ініціюється фізико-хімічними процесами формування тривимірної хімічної сітки (рис. 2).

У роботах [3, 6, 7] показана можливість співіснування  $\alpha$ - та  $\beta$ - форм PbO внаслідок температурного (700°C), хімічного або електрохімічного впливу на одиничні кристали  $\beta$ -PbO, але кристалічні параметри поліморфних форм завжди відповідають раніше встановленим. У даному разі з метою ідентифікації  $\alpha$ -PbO було проведено індексування тетрагональної сингонії PbO [8]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ з параметрами ґратки [4]:}$$

$$V = a^2c$$

$$a = b = 3,96 \pm 0,01 \text{ \AA}; c = 5,01 \pm 0,01 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Результати обчислень засвідчили, що у переліку очікуваних міжплощинних значень відсутні такі, що узгоджуються з рефlekсами  $2\theta \sim 13,60; 22; 26; 37,8^\circ$  (рис. 2). У результаті дії фізичних полів та поліаніліну утворюється нова кристалічна фаза PbO. Оскільки нова структура є результатом впливу ПМП або ПЕП, до того ж ініційована присутністю поліаніліну в складі МК, то механізм поліморфного переходу  $\beta$ -PbO у  $\phi$ -форму (field) пов'язаний з взаємодією орієнтаційних/поляризаційних процесів фізичних полів з дипольною складовою

впорядкованих атомів Pb та O [9]. При цьому утворюється структура, де кожен атом свинцю є зв'язаним з чотирма атомами оксигена формуючи правильну чотирикутну піраміду з Pb у вершині [3, 4, 7 - 9]. Вплив ПМП та ПЕП на подібні структури відбувається в умовах протікання реакцій поліпрієднання, що супроводжуються формуванням віртуальних диполів та квадруполів в процесі переносу протону водню [10]. Зміщення диполів PbO під впливом ПМП або ПЕП збільшує розміри площини *ab* на 0,6%; вплив дії ПАн та ПАн + ПМП – 1,2 %. У той же час не зафіксовано анізотрії ґратки PbO вздовж осі *c*.

В умовах деформації  $\beta$ - структури хімічною сіткою, що формується, і одночасно дією ПМП або ПЕП частина кристалічних площин конденсується у  $\phi$ - фазу PbO, яка є відмінною від встановлених раніше поліморфних станів цієї сполуки [3].

За допомогою проведених розрахунків із залученням програми XPowder були встановлені параметри кристалічної ґратки  $\phi$ -PbO. Результати підтверджують наявність тетрагональної кристалічної будови:

$$a = b = 4,8090 \pm 0,0002 \text{ \AA}; c = 3,7470 \pm 0,0002 \text{ \AA};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; V_{\text{cell}} = 77,4 \text{ \AA}^3; Z = 2$$

група симетрії становить P4/nmm.

Кристалічна структура PbO у даних МК є сумішшю  $\beta$ - та  $\phi$ - фаз, при чому остання є результатом впливу вище встановлених факторів на орторомбічну структуру. Тому було поставлено задачу визначити генезу виникнення  $\phi$ - фази. З цією метою були виконані обчислення дифрактограм всіх МК. Спочатку визначалися розрахункові параметри орторомбічної структури PbO, після чого було встановлено параметри тетрагональної  $\phi$ - структури монооксиду свинцю. Дослідження показали, що орторомбічна сингонія встановлюється у всіх зразках і кількість залучених рефлексів змінюється з 15 до 20, а фактор відповідності (According factor Q (o,c) = Q (o) – Q (c)) знаходився в межах 0,00183 – 0,00233. Обрахунки тетрагональної кристалічної системи визначені в МК із залученням 9 рефлексів, і тільки в зразку EP + 3% PbO<sub>н.у.</sub> дана структура була встановлена на основі 5 рефлексів. Фактор відповідності Q (o, c) змінювався в межах від 0,00234 до 0,00192, що свідчить про хороше співпадіння експериментальних та розрахункових даних встановленої і ідентифікованої  $\phi$ - фази (табл. 1, 2).

Отже саме фізико-хімічні процеси, що супроводжують формування хімічної сітки є генезою поліморфного переходу частки  $\beta$ - в  $\phi$ - модифікацію монооксиду свинцю. Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази. Кристалізація  $\phi$ - фази відбувається під впливом як сумісної дії полів та поліаніліну на PbO, так і кожного із цих факторів окремо.

Наведені висновки повністю узгоджуються з результатами обчислення розмірів (L, Å) кристалітів PbO в зразках МК, сформованих у сталих фізичних полях із залученням найбільш виражених рефлексів

**Таблиця 1**

Вплив складу зразків та умов отверднення мезокомпозитів на зміну коефіцієнту послаблення рентгенівських променів ( $\mu_{att}$ )

Склад зразків	$I_{2\theta=29.0}$	$I_{2\theta=26.110}$	$\mu_{att}$ рентгенівських променів з $E = 10$ кЕв
PbO порошок	100	0	2,50
ЕП+3%PbO н.у.	100	6	3,95
ЕП+3%PbO пмп	100	59	2,15
ЕП+3%PbO пеп	100	48	2,93
ЕП+3%(PbO-ПАН) н.у.	95	84	1,60
ЕП+3%(PbO-ПАН) пмп	95	46	2,48
ЕП+3%(PbO-ПАН) пеп	93	98	1,58
ЕП н.у.	-	-	1,72
ЕП пеп	-	-	1,83
ЕП пмп	-	-	2,20

**Таблиця 2**

Характеристики обрахунку тетрагональної ґратки  $\phi$ -фази зразка для зразка ЕП-3% PbOпмп

d(e)	d(c)	h	k	l	Int(100)	Q (e)-Q (c)
1,6808	1,6735	0	0	2	10,0	0,00310
4,8742	4,8090	0	1	0	4,1	0,00115
2,7632	2,7471	0	1	1	22,4	0,00154
1,5802	1,5805	0	1	2	6,0	0,00017
2,3921	2,4045	0	2	0	19,5	0,00179
3,4270	3,4005	1	1	0	59,3	0,00133
2,3921	2,3854	1	1	1	19,5	0,00099
1,8106	1,8093	1	2	1	11,5	0,00043
1,7039	1,7002	2	2	0	8,6	0,00150

**Таблиця 3**

Залежність  $\Delta E_a$ ,  $E''$  та  $T_c$  композитів від їх складу та умов тверднення за даними динамічних механічних досліджень

Зразки	Умови тверднення полімерних матеріалів								
	н.у.			ПМП			ПЕП		
	$\Delta E_a$	$E''$	$T_c$	$\Delta E_a$	$E''$	$T_c$	$\Delta E_a$	$E''$	$T_c$
ЕП	98,3	222,6	348	109,8	215,8	349	175,2	214,0	348
ЕП-3%PbO	60,0	161,7	360	55,6	202,1	356	50,1	189,3	357
ЕП-3%(PbO+ПАН)	38,2	216,4	348	33,6	179,8	350	39,4	167,2	349

$d_{111}$ ,  $d_{002}$ ,  $d_{020}$  та  $d_{110}$ ,  $d_{020}$  для  $\beta$ - і  $\phi$ - форми відповідно. У вихідному порошку монооксиду свинцю присутні кристаліти  $\beta$  - форми розміри яких становлять 12,4 – 16,9 Å. Формування МК в складі EP + 3 % PbO (рефлекси  $d_{111}$ ,  $d_{020}$ ) впливає на розміри кристалітів. Обчислення дифрактограми EP + 3 % PbO н.у. на присутність тетрагональної структури у складі МК встановлює перелік кристалічних площин, що ідентифікують  $\phi$ - форму. Але інтенсивність відповідних рефлексів ( $Int \sim 6\%$ ) не дозволяє коректно визначити розмір кристалітів з рефлексу  $d_{110}$ , тому встановлений розмір кристаліту з залученням  $d_{002}$  був ідентифікований, що відноситься до  $\beta$ -форми. Зразки сформовані під впливом ПМП або ПЕП та в присутності ПАН мають два розміри кристалітів відповідно  $\beta$ - та  $\phi$ - форми PbO, які проявляють певну залежність від умов отверднення та присутності поліаніліну у складі МК.

Дані дослідження теплофізичних та термомеханічних властивостей ЕП та МК наведено в

табл.3. Введення дисперсного наповнювача ПАН сприяє зменшенню  $\Delta E_a$ , тобто відбувається часткова руйнація сітки та пластифікуючий вплив поліаніліну по відношенню до ЕП та полімерної матриці МК. Ця тенденція зміни значень  $\Delta E_a$  залежно від зовнішніх факторів є стійкою для ПМП/ПЕП. Компатемілізуюча роль ПАН підтверджується змінами величини  $E''$ .

Відмінність механізмів взаємодії ПМП/ПЕП з полярним діаманетиком ЕП практично не спостерігається. Більша виразність впливу природи полів проявляється для композицій з діаманетиками (напр. ЕП – 3 % PbO).

## Висновки

Отже було встановлено, що  $\phi$ -фаза є частиною поліморфного переходу  $\beta$ -фази PbO мезокомпозитів складу ЕП – 3 % PbO та ЕП – 3 % (PbO + ПАН), сформованих у ПМП/ ПЕП. Параметри

тетрагональної ґратки становлять:  $a = b = 4,8090 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,7470 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   $V_{\text{cell}} = 77,4 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ .

**Віленський В.О.** - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Бардадим Ю.В.** - аспірант, молодший науковий співробітник;

**Гомза Ю.П.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Керча Ю.Ю.** - член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор.

- [1] R. G. Dickinson, J. B. Friauf, Jour. Amer. Chem. Soc. 46(11), 2457 (1924).
- [2] T. B. Light, J. M. Eldridge, J. W. Matthews, Jour. Applied Physics. 46(4), 1489 (1975).
- [3] W. Huiqi, Modern Applied Science. 4(4), 243 (2010).
- [4] M. I. Kay, Acta Cryst. 14, 80 (1961).
- [5] Yu. V. Bardadym, V.O. Vilenskyi, Yu.P. Homza, Yu. Yu. Kercha, Dopovidi NAN Ukrainy 1, 63 (2014).
- [6] V. O. Vilenskyi, V. L. Demchenko, Polimer. Zhurn.30(2), 133 (2008).
- [7] L. Y. Myrkyn, Spravochnyk po renthenostruktornomu analyzu polykrystallov (Hos. yzd-vo fiz.-mat. nauk, Moskva, 1961).
- [8] J. Runt, J. Fitzgerald, Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications (Amer. Chem. Society, Washington, 1997).
- [9] R. G. Dickinson, J. B. Friauf, The crystal structure of tetragonal lead monoxide. Jour. Amer. Chem. Soc. 46 (11), 2457 (1924).
- [10] G. Trinquier, R. Hoffman, J. Phys. Chem. 88, 6696 (1984).

V.O. Vilensky, Y.V. Bardadym, Y.P. Gomza, Y.Y. Kercha

## **Polymorphic Transition of PbO, Initiated by Curing Conditions of Mesocomposites Under Action of Constant Physical Fields**

*Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shause, Kyiv, 02160, Ukraine*

Influence of physical-chemical factors at forming three-dimension network of thermosetting plastic in simulations action of constant physical field upon capable to polymorphic transition crystalline  $\beta$ -form of PbO first studied. X-ray structural analysis of composites on the base of polyepoxy- lead monoxide and polyaniline showed formation of new crystal  $\phi$ -phase. Constant physical field and polyaniline are intensify processes of condensation and crystallizing of start-up phase; very important is next result, what established that crystallizing  $\phi$ - crystal form be going under simultaneous action physical field and polyaniline at  $\phi$ - crystal form, thus everyone factor independently.

**Keywords:** oxide lead, polyepoxy, orthorhombic lattice, polymorphic transition.