

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

Поліморфізм монооксиду свинцю, ініційований отвердженням поліепоксида, 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 терморепласту при одночасній дії сталих фізичних полів, а саме постійного магнітного або постійного електричного поля на здатну до поліморфізму кристалічну структуру β -форми PbO.

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 PbO утворюється нова кристалічна фаза.

Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази, важливим є результат, який встановлює, що кристалізація ϕ - фази відбувається під впливом як сумісної дії полів та поліаніліну на PbO, 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 α -PbO параметри тетрагональної ґратки, кількість молекул, що її утворюють, просторову групу симетрії [1]. Ці результати спонукали продовжувати вивчати поліморфізм не лише для PbO, але і для оксидів важких металів SnO, PtO [2, 3].

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

Існування різних кристалічних модифікацій PbO визначають широке технічне застосування оксиду свинцю як світлочутливих сенсорів, свинцево-кислих промислових акумуляторів та ін. Наша увага до PbO обумовлена не лише поліморфізмом цієї сполуки, але й тим, що раніше не було досліджень з впливу на структуру та властивості β -PbO фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморепласту 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 PbO фірми “Merck Chemicals” (США), поліанілін (ПАН). Середній розмір частинок PbO 100 - 200 нм та 400 - 600 нм.; ПАН становить 0,4 - 0,9 мкм. Так як у даному випадку розподіл дисперсних частинок PbO 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 фону, камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів [5]. Розрахунки проводили використовуючи програмне забезпечення X Powder.

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 β -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 β -PbO (крива 1) та мезокомпозиту EP + 3% PbO н.у. (крива 2). Крива 1 характеризує β -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 β -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 β -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 $2\theta =$

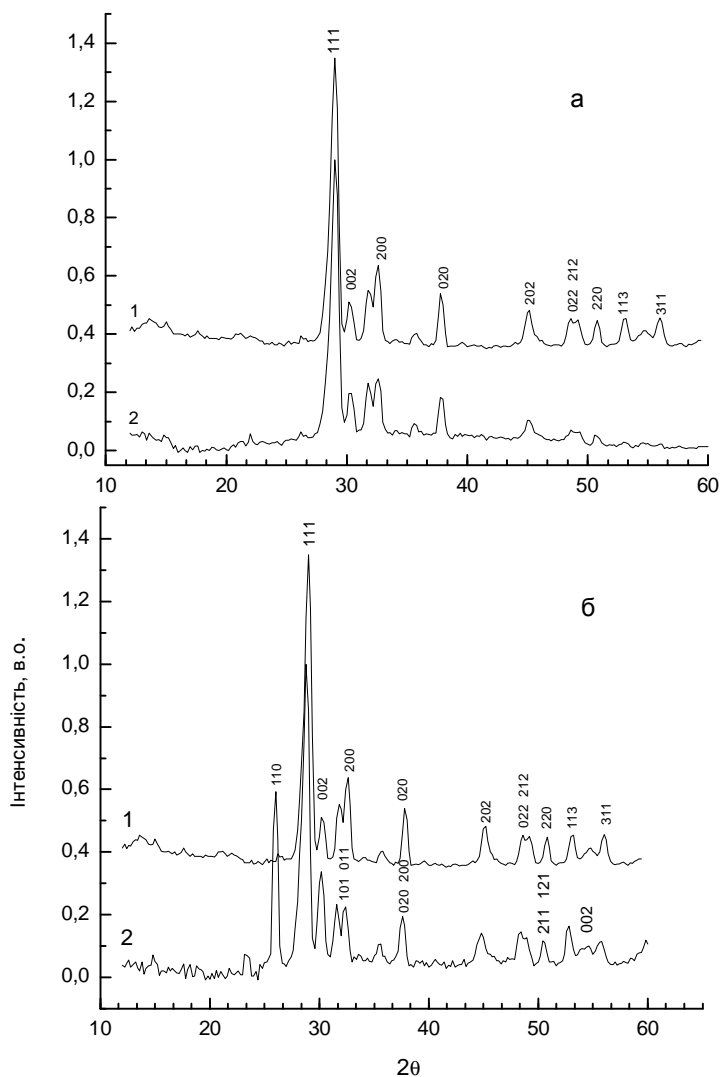


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: а. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO н.у.; б. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO ПМП.

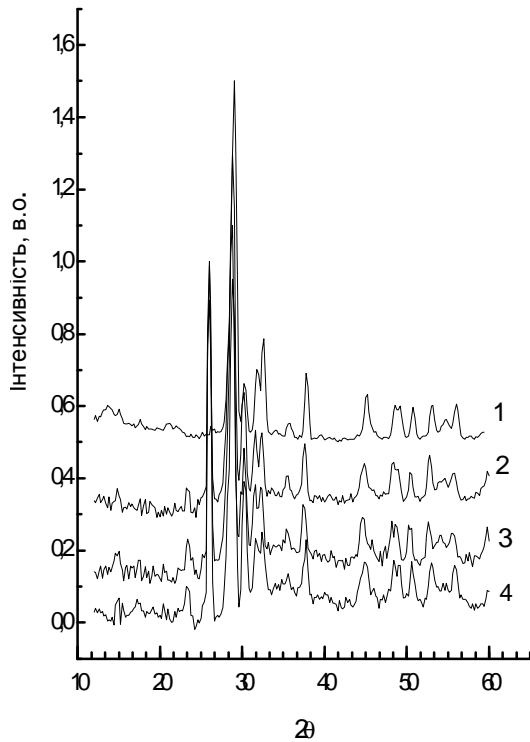


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: 1) PbO; 2) ЕП – 3% PbO пеп; 3) ЕП – 3% (PbO + ПАн) н.у.; 4) ЕП – 3% (PbO + ПАн) пеп.

26,11° та $2\theta = 29^\circ$ свідчить що $I_{26,11}/I_{29}$ становить для EP + 3% PbO_{пмп} – 59/100; EP + 3% PbO_{пеп} – 8/100; EP + 3% (PbO – Пан)_{н.у.} – 84/95; EP + 3% (PbO – Пан)_{пмп} – 46/95; EP + 3% (PbO – Пан)_{пеп} – 98/93. Для зразку EP + 3% PbO_{н.у.} $I_{26,11}/I_{29}$ 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 α - та β - форм PbO внаслідок температурного (700°C), хімічного або електрохімічного впливу на одиничні кристали β -PbO, але кристалічні параметри поліморфних форм завжди відповідають раніше встановленим. У даному разі з метою ідентифікації α -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 β -PbO у ϕ -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 β - структури хімічною сіткою, що формується, і одночасно дією ПМП або ПЕП частина кристалічних площин конденсується у ϕ - 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 ϕ -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 β - та ϕ - фаз, при чому остання є результатом впливу вище встановлених факторів на орторомбічну структуру. Тому було поставлено задачу визначити генезу виникнення ϕ - фази. З цією метою були виконані обчислення дифрактограм всіх МК. Спочатку визначалися розрахункові параметри орторомбічної структури PbO, після чого було встановлено параметри тетрагональної ϕ - 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_{н.у.} 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 ϕ - фази (табл. 1, 2).

Отже саме фізико-хімічні процеси, що супроводжують формування хімічної сітки є генезою поліморфного переходу частки β - в ϕ - модифікацію монооксиду свинцю. Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази. Кристалізація ϕ - 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 (μ_{att})

Склад зразків	$I_{2\theta=29.0}$	$I_{2\theta=26.110}$	μ_{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 ϕ -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 ΔE_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		
	ΔE_a	E''	T_c	ΔE_a	E''	T_c	ΔE_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 β - і ϕ - форми відповідно. У вихідному порошку монооксиду свинцю присутні кристаліти β - 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 ϕ - 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 β -форми. Зразки сформовані під впливом ПМП або ПЕП та в присутності ПАН мають два розміри кристалітів відповідно β - та ϕ - 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 ΔE_a , тобто відбувається часткова руйнація сітки та пластифікуючий вплив поліаніліну по відношенню до ЕП та полімерної матриці МК. Ця тенденція зміни значень ΔE_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 ϕ -фаза є частиною поліморфного переходу β -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 β -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 ϕ -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 ϕ - crystal form be going under simultaneous action physical field and polyaniline at ϕ - crystal form, thus everyone factor independently.

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