



УДК 678.01:678.686

В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Рентгеноструктурний аналіз поліморфізму оксиду свинцю у полімерній матриці, сформованій під впливом фізичних полів

Вперше досліджено вплив фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласта при дії сталих фізичних полів на кристалічну структуру β -форми PbO. Проведений рентгеноструктурний аналіз композитів на основі епоксидного полімеру, оксиду свинцю та поліаніліну показав утворення нової кристалічної ϕ -фази. 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 з цих факторів окремо.

Існування різних кристалічних модифікацій PbO визначає широке технічне застосування оксидів свинцю як світлочутливих сенсорів, свинцево-кислих промислових акумуляторів тощо [1]. Нашу увагу до PbO привертає не лише поліморфізм цієї сполуки, але й те, що раніше не було досліджень щодо впливу на структуру та властивості β -PbO фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласта при одночасній дії сталих фізичних полів. Актуальність даних досліджень обумовлена попередніми роботами [2–4], де була встановлена присутність рефлексів кристалічної фази в складі нанокompозитів, які не відповідали структурі оксидів Fe₂O₃ та CdO.

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). У розподілі PbO присутні два максимуми із середнім розміром частинок 100–200 та 400–600 нм, частка кожної фракції становить 47,1 та 52,8% відповідно. Наповнювач поліанілін (ПАН) синтезували за методикою, описаною в роботі [5]. Розміри частинок ПАН становлять 0,4–0,9 мкм. Оскільки у даному випадку розподіл дисперсних частинок PbO лежить в межах $n_i > 100 < n_k$, то композити на його основі коректніше було б називати мезокompозитами (МК) [4].

Епоксидну смолу змішували з наповнювачами, як описано в роботі [2]. Зразки отверджували при нормальних умовах (н.у.) та під дією ПМП з $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або ПЕП з $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м при 293–297 К впродовж 24 год.

© В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча, 2014

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 $0,25 \times 0,25 \times 0,5$ мм, приймальна щілина дорівнювала 1 мм. Одержані масиви даних розсіювання після видалення фону камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів. Кутова розбіжність між експериментальними та розрахованими рефlekсами за даною конфігурацією щілин на інтервалі кутів $2\theta = 18-60^\circ$ корегували програмою XPowder та узгоджували з кутовим положенням рефлексів d_{111} , d_{200} , d_{220} довідникових даних [1, 6].

Міжплощинні відстані (d_{hkl} , Å) кристалічної ґратки PbO та композитів визначалися з рівняння Вульфа-Брегга:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

де $\lambda = 1,5406$; Å — довжина хвилі характеристичного випромінювання $\text{Cu}_{K\alpha 1}$; θ — брегівський кут відбиття рентгенівського проміння. Поздовжні розміри кристалітів знаходили за формулою Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

де L — довжина кристаліту, нм; k — константа, що залежить від форми кристаліту (0,89); λ — довжина хвилі $\text{Cu}_{K\alpha 1}$; B — ширина рефлексу на половині його висоти.

Розрахунки проводили з використанням програмного забезпечення XPowder.

Для дослідження впливу умов отверднення мезокомполімеру EP + 3% PbO_{н.у.} на вихідну кристалічну структуру були обрані параметри орторомбічної ґратки β -PbO [7]:

$$\begin{aligned} a &= 5,489 \text{ \AA}; & b &= 4,775 \text{ \AA}; & c &= 5,891 \text{ \AA}; \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ; & V_{\text{cell}} &= 154,4 \text{ \AA}^3; & Z &= 4. \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 1, *a* наведено рентгенівські дифрактограми порошку β -PbO (крива 1) та мезокомполімеру 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 відбулися певні зміни (див. криву 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 (див. рис. 1, *b*). Поява нових рефлексів в областях $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$ свідчить про перерозподіл інтенсивностей та частковий кутувий зсув максимумів певних рефлексів.

Результати обчислення рентгенодифракційних (2θ -I) даних зразка EP + 3% PbO_{ПМП} для підтвердження орторомбічної кристалічної ґратки β -PbO подано в табл. 1. 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.

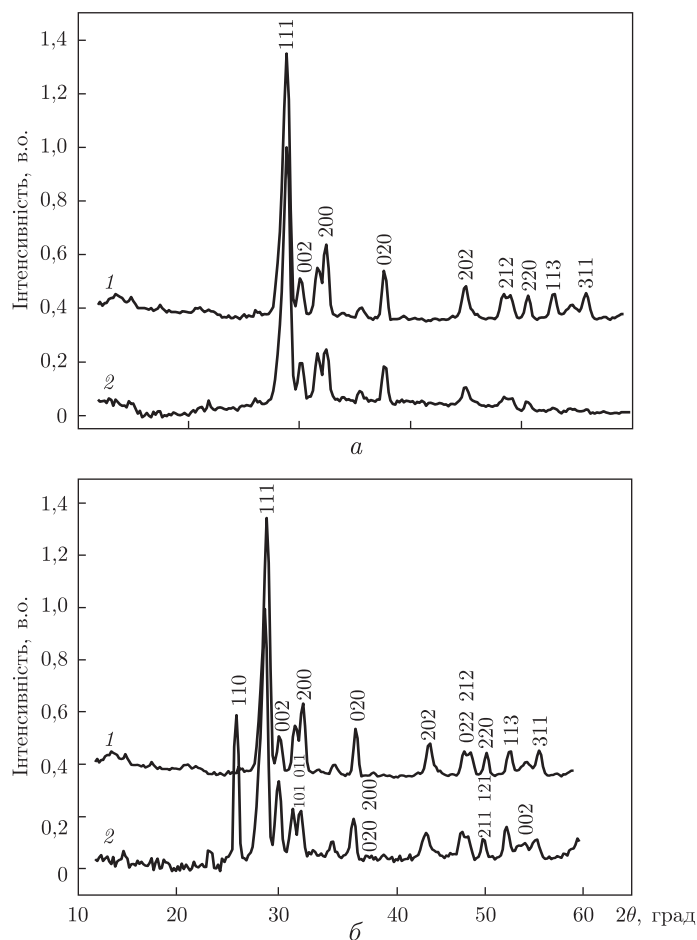


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: 1 – β -PbO; 2 – EP + 3% PbO н.у. (а); 1 – порошок Pb; 2 – EP-3%PbO_{ПМП} (б)

Порівняння змін інтенсивностей рефлексів $2\theta = 26,11^\circ$ 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 зразка EP + 3% PbO_{н.у.} $I_{26.11}/I_{29}$ становить 6/100 і тому утворення нової кристалічної

Таблиця 1. Масив значень ($2\theta - \text{Int}$) для зразка EP + 3% (PbO + Пан)_{н.у.} при встановленні тетрагональної ϕ -фази

| $d(0)$ | $d(c)$ | H | K | L | Int (100) | $Q(o) - Q(c)$ |
|--------|--------|-----|-----|-----|-----------|---------------|
| 1,6777 | 1,6735 | 0 | 0 | 2 | 6,2 | 0,00178 |
| 2,7707 | 2,7471 | 0 | 1 | 1 | 24,1 | 0,00224 |
| 2,3977 | 2,4045 | 0 | 2 | 0 | 18,7 | 0,00099 |
| 1,9368 | 1,9528 | 0 | 2 | 1 | 4,5 | 0,00435 |
| 3,4128 | 3,4005 | 1 | 1 | 0 | 88,8 | 0,00062 |
| 2,3977 | 2,3854 | 1 | 1 | 1 | 18,7 | 0,00179 |
| 1,8136 | 1,8093 | 1 | 2 | 1 | 11,9 | 0,00144 |
| 1,6949 | 1,7002 | 2 | 2 | 0 | 8,6 | 0,00218 |

Примітка. Число рефлексів – 8. Фактор відповідності – $Q(o, c) = 0,00115$.

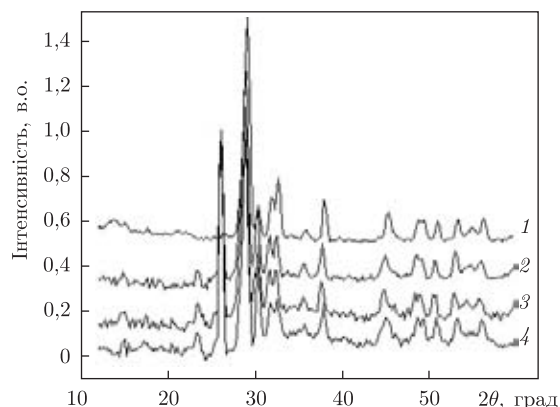


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: 1 – порошок РbО; 2 – ЕП-3%РbОпмп; 3 – ЕП-3%(РbО+ПАН) н.у.; 4 – ЕП-3%(РbО + ПАН)пеп

фази монооксиду свинцю ініціюється фізико-хімічними процесами формування тривимірної хімічної сітки (рис. 2).

У роботах [2, 8, 9] показана можливість співіснування α - та β -форм РbО внаслідок температурного (700 °С), хімічного або електрохімічного впливу на одиничні кристали β -РbО, але кристалічні параметри поліморфних форм завжди відповідають раніше встановленим. У даному разі з метою ідентифікації α -РbО проведено індексування тетрагональної сингонії РbО [10]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4)$$

$$V = a^2 c$$

з параметрами ґратки [7]:

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

Результати обчислень засвідчили, що у переліку очікуваних міжплощинних значень відсутні такі, що узгоджуються з рефлексами $2\theta \sim 13,60; 22; 26; 37,8^\circ$ (див. рис. 2). В результаті дії фізичних полів та поліаніліну утворюється нова кристалічна фаза РbО. Оскільки нова структура є результатом впливу ПМП або ПЕП, до того ж ініційована присутністю поліаніліну в складі МК, то механізм поліморфного переходу β -РbО у ϕ -форму (field) пов'язаний із взаємодією орієнтаційних/поляризаційних процесів фізичних полів з дипольною складовою впорядкованих атомів Рb та О [11]. При цьому утворюється структура, де кожний атом свинцю зв'язується з чотирма атомами кисню, формуючи правильну чотирикутну піраміду з Рb у вершині [1, 7–9, 11]. Вплив ПМП та ПЕП на подібні структури відбувається в умовах протікання реакцій поліприєднання, що супроводжується формуванням віртуальних диполів та квадруполів у процесі переносу протона водню [12]. Зміщення диполів РbО під впливом ПМП або ПЕП збільшує розміри площини ab на 0,6%; вплив дії ПАН та ПАН + ПМП — на 1,2% (табл. 2). У той же час не зафіксовано анізотропії ґратки РbО 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 РbО, яка є відмінною від встановлених раніше поліморфних станів цієї сполуки [8].

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

$$\begin{aligned} a = b = 4,8090 \pm 0,0002 \text{ \AA}; \quad c = 3,7470 \pm 0,0002 \text{ \AA}; \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; \quad V_{\text{cell}} = 77,4 \text{ \AA}^3; \quad Z = 2, \end{aligned} \quad (6)$$

група симетрії становить $P4/nmm$.

Тому ставилася задача визначити генезу виникнення ϕ -фази. З цією метою обчислювалися дифрактограми всіх МК. Спочатку визначалися розрахункові параметри орторомбічної структури PbO, після чого встановлювалися 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 $Q(o, c) = Q(o) - Q(c)$) знаходиться 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 хороший збіг експериментальних та розрахункових даних встановленої і ідентифікованої ϕ -фази (табл. 3, 4).

Отже, саме фізико-хімічні процеси, що супроводжують формування хімічної сітки, є незалежною 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 з 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 най-

Таблиця 2. Параметри орторомбічної ґратки PbO при різних умовах тверднення

| Зразок | Орторомбічна ґратка PbO | | | |
|-------------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------------------|
| | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
| Порошок PbO | 5,475 | 4,747 | 5,891 | 153,1 |
| EP + 3% PbO _{н.у.} | 5,475 | 4,747 | 5,891 | 153,1 |
| EP + 3% PbO _{ПМП} | 5,508 | 4,771 | 5,898 | 155,0 |
| EP + 3% PbO _{ПЕП} | 5,508 | 4,771 | 5,891 | 154,8 |
| EP + 3% (PbO – PAN) _{н.у.} | 5,541 | 4,795 | 5,898 | 156,7 |
| EP + 3% (PbO – PAN) _{ПМП} | 5,541 | 4,795 | 5,898 | 156,7 |
| EP + 3% (PbO – PAN) _{ПЕП} | 5,508 | 4,747 | 5,891 | 154,0 |

Примітка. Довідникові параметри орторомбічної ґратки порошку PbO: $a = 5,489 \text{ \AA}$; $b = 4,775 \text{ \AA}$; $c = 5,891 \text{ \AA}$; $V = 154,40 \text{ \AA}^3$.

Таблиця 3. Масив значень ($2\theta - \text{Int}$) для зразка EP + 3% PbO_{н.у.} при встановленні тетрагональної ϕ -фази

| d(0) | d(c) | H | K | L | Int (100) | Q(o) – Q(c) |
|--------|--------|---|---|---|-----------|-------------|
| 3,4013 | 3,3470 | 0 | 0 | 1 | 6,4 | 0,00283 |
| 2,7467 | 2,7471 | 0 | 1 | 1 | 24,5 | 0,00004 |
| 2,3799 | 2,4045 | 0 | 2 | 0 | 18,3 | 0,00359 |
| 3,4013 | 3,4005 | 0 | 1 | 2 | 6,0 | 0,00017 |
| 2,3799 | 2,3854 | 1 | 1 | 1 | 18,3 | 0,00081 |

Примітка. Число рефлексів – 5. Фактор відповідності – $Q(o, c) = 0,00233$.

Таблиця 4. Масив даних ($2\theta - \text{Int}$) для зразка ЕП + 3% (РbО–ПAn)_{ПЕП} при встановленні тетрагональної ϕ -фази

| $d(0)$ | $d(c)$ | H | K | L | Int (100) | $Q(o) - Q(c)$ |
|--------|--------|-----|-----|-----|-----------|---------------|
| 1,6715 | 1,6735 | 0 | 0 | 2 | 10,7 | 0,00070 |
| 2,7632 | 2,7471 | 0 | 1 | 1 | 25,0 | 0,00154 |
| 1,5802 | 1,5805 | 0 | 1 | 2 | 5,1 | 0,00017 |
| 2,3799 | 2,4045 | 0 | 2 | 0 | 23,0 | 0,00359 |
| 3,4270 | 3,4005 | 1 | 1 | 0 | 100,0 | 0,00133 |
| 2,3799 | 2,3854 | 1 | 1 | 1 | 23,0 | 0,00081 |
| 1,8039 | 1,8093 | 1 | 2 | 1 | 16,8 | 0,00184 |
| 1,7039 | 1,7002 | 2 | 2 | 0 | 909 | 0,00150 |

Примітка. Число рефлексів — 7. Фактор відповідності — $Q(o, c) = 0,00211$.

Таблиця 5. Розміри кристалітів для зразків, що досліджувалися

| Зразки | d_{111}^* , Å | d_{110}^{**} , Å | d_{002}^* , Å | d_{020}^{***} , Å |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|---------------------|
| РbО | 12,4 | — | 6,4 | 16,9 β |
| ЕР + 3% РbО н. у. | 12,9 | — | — | 14,6 β |
| ЕР + 3% РbО _{ПМП} | 12,9 | 16,0 | 5,5 | 14,7 $\phi\beta$ |
| ЕР + 3% РbО _{ПЕП} | 11,3 | 16,0 | 4,1 | 9,3 $\beta\phi$ |
| ЕР + 3% (РbО–PAn) н.у. | 13,0 | 16,5 | 6,5 | 12,9 β |
| ЕР + 3% (РbО–PAn) _{ПМП} | 11,7 | 16,9 | 4,0 | 13,4 ϕ |
| ЕР + 3% (РbО–PAn) _{ПЕП} | 12,8 | 16,1 | — | 11,7 β |

Примітка. *Рефлекси β -фази РbО. **Рефлекс ϕ -фази РbО. ***Серед кристалітів присутні вказані фази (визначено за кутовим положенням $2\theta = 37,7^\circ$ (β); $2\theta = 37,4^\circ$ (ϕ) рефлексів).

більш виражених рефлексів 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 (табл. 5). Формування МК в складі ЕР + 3% РbО (рефлекси d_{111} , d_{020}) впливає на розміри кристалітів. Обчислення дифрактограми ЕР + 3% РbО_{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 PAn, мають два розміри кристалітів відповідно β - та ϕ -форми РbО, які проявляють певну залежність від умов отверднення та присутності поліаніліну у складі МК.

Таким чином, в результаті проведених досліджень вперше було показано, що кристалічна структура РbО у даних МК є сумішшю β - та ϕ -фаз, причому остання є результатом впливу встановлених вище факторів на орторомбічну структуру.

Автори висловлюють подяку Д. Мартіну, Д. Родригес-Карвахаль за отримання дозволу на використання програмного забезпечення X Powder та WinPLOTER.

1. Söderquist R., Diskens B. On a solid-state mechanism for polymorphic transformation of orthorhombic to tetragonal РbО // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – **28**. – P. 823–827.
2. Віленський В. О., Демченко В. Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133–140.
3. Демченко В. Л., Віленський В. О. Вплив магнітного та електричного полів на структуру та властивості наповнених полімерів // Там само. – 2009. – **31**, № 2. – С. 97–110.

4. Бардадим Ю. В., Виленський В. О., Гомза Ю. П., Керча Ю. Ю., Ткаліч М. Г. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей наноккомпозитів ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАн) // Доп. НАН України. – 2014. – № 1. – С. 63–71.
5. Пат. 61-266435 Япония, МКИ С 08 G 73/00, Н 01 L 29/28. Способ получения тонких пленок токопроводящих органических полимеров / Тамура С. No 60–109988. – заявл. 21.05.85; опубл. 6.11.86.
6. Light T. B., Eldridge J. M., Matthews J. W. Structure of thin lead oxide layers determined by x-ray diffraction // J. Appl. Physics. – 1975. – 46, No 4. – P. 1489–1492.
7. Kay M. I. A neutron diffraction study of orthorhombic PbO // Acta Cryst. – 1961. – 14. – P. 80.
8. Wang H. Electrochemical performance and synthesis of nanostructured lead oxide // Modern Appl. Science. – 2010. – 4, No 4. – P. 143.
9. Муркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1961. – 863 с.
10. Runt J., Fitzgerald J. J. Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications. – Washington: Amer. Chem. Society, 1997. – 480 p.
11. Dickinson R. G., Friauf J. B. The crystal structure of tetragonal lead monoxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1924. – 46, No 11. – P. 2457–2463.
12. Trinquier G., Hoffman R. Lead monoxide. Electronic structure and bonding // J. Phys. Chem. – 1984. – 88. – P. 6696–6711.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 28.05.2014

В. А. Виленский, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза,
член-корреспондент НАН Украины **Ю. Ю. Керча**

Рентгеноструктурный анализ полиморфизма оксида свинца в полимерной матрице, сформированной под влиянием физических полей

Впервые исследовано влияние физико-химических факторов формирования трехмерной химической сетки терморепласта при действии постоянных физических полей на кристаллическую структуру β-формы PbO. Проведенный рентгеноструктурный анализ композитов на основе эпоксидного полимера, оксида свинца и полианилина показал образование новой кристаллической φ-фазы. Постоянные физические поля и полианилин усиливают процессы конденсации и кристаллизации образованной фазы. Кристаллизация φ-фазы происходит под влиянием как совместного действия полей и полианилина на PbO, так и каждого из этих факторов в отдельности.

V. O. Vilensky, Y. V. Bardadym, Y. P. Gomza,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Y. Y. Kercha**

X-ray diffraction analysis of the polymorphic transition of lead oxide in a polymer matrix formed in constant physical fields

The influence of physico-chemical factors at forming the three-dimensional network of a thermosetting plastic under the simultaneous action of constant physical fields upon the crystalline β-form of PbO is first studied. X-ray structural analysis of composites on the base of polyepoxy-lead monoxide and polyaniline showed the formation of a new crystal φ-phase. Constant physical fields and polyaniline intensify the processes of condensation and crystallization of the formed phase. It is established that the crystallization of the φ-phase occurs under the simultaneous action of physical fields and polyaniline and each factor independently.