

С использованием программы «АСТРА» [11] были рассчитаны различные варианты состава квазиравновесной (без учета конденсированного углерода) газофазной системы, включающей первые кластеры углерода и фуллерен C_{60} , а также буферный газ (аргон, гелий).

Типичные результаты термодинамических расчетов температурной зависимости состава указанных смесей приведен на рис. 1. Видно, что при высоких температурах первые кластеры являются термически более устойчивы по сравнению с фуллереном C_{60} ,

который, однако, в такой смеси оказывается устойчив до высокой температуры, превышающей 3000 К.

Результаты проведенных термодинамических расчетов показали, что температура устойчивости фуллеренов не является постоянной, а зависит от параметров смеси углерода и буферного газа. На рис.2. приведены значения температуры устойчивости фуллерена C_{60} в зависимости от давления и соотношения в смеси углерода и буферного газа, в качестве которого выступают гелий и аргон.

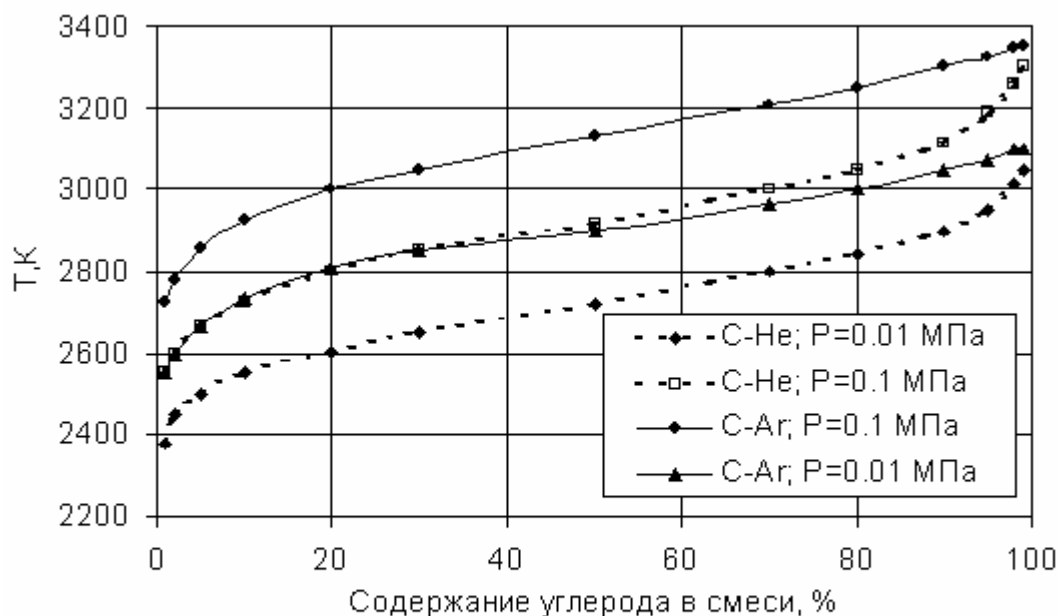


Рис. 2. Зависимость температуры устойчивости фуллерена C_{60} от давления и соотношения масс углерода и буферного газа в смеси

В качестве температуры устойчивости бралась температура, при которой распаду (диссоциации) подвергается 10% общего количества фуллерена (степень диссоциации фуллерена равна 0.1).

Видно, что с ростом содержания углерода в смеси термическая устойчивость фуллеренов возрастает, а при равных условиях в среде аргона она выше, чем в среде гелия.

Проведенные расчеты для фуллерена C_{70} приводят к результатам, отличающимся от аналогичных результатов для фуллерена C_{60} на несколько десятков градусов.

Работа выполнена при поддержке НОЦ «ПЛАЗМА».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов "Фуллерены", УФН, 1993, т.163, №2, с.33-60;
2. Millican J. et al. // Chem. Mater. V. 3. 386.
3. "Фуллерены и структуры углерода", УФН, т.165, №9, 1995, с.977.
4. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов. ПТЭ, 2000, №1
5. Сидоров Л.Н. // Соровский образовательный журнал. 1998, №3, с.65

6. Kolodney E, Tsipinyuk B, Budrevich A J. Chem. Phys. 100 8542 (1994)

7. В.В. Дикий, Г.Я.Кабо Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} , C_{70} . Успехи химии, 69(2), 2000, с.107-117.

8. T. Sommer, T. Kruse, P. Roth. J. Phys. B, 29, 4955 (1996).

9. Zhang B L et al. Phys. Rev. B 48 11381 (1993)

10. Kim S G, Tomanek D Phys. Rev. Lett. 72 2418 (1994)

11. Низкотемпературная плазма. Т.3: Химия плазмы. Новосибирск: Наука, 1991. 428 с.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» по направлению «Новые материалы и химические технологии» (15-20 марта, 2004 г.)

Термическое структурирование ненасыщенных полиэфиров на основе 2,2-ди-(4-окси-3-аллилфенил)-пропана

Вологириов А.К., Микитаев А.К.

В настоящей работе изучены закономерности протекания термического структурирования ненасы-

щенных полиарилатов (ПА), блоксополимеров (БСП) и олигоэфиров (ОЭС) на основе 2,2-ди-(4-окси-3-аллиленил)-пропана (ДАД). ПА были синтезированы методом акцепторно-каталитической полиэтерификации из ДАД и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХАТК). БСП были получены также методом акцепторно-каталитической полиэтерификации из ДХАТК, ДАД и олигоэфирсульфонов с концевыми гидросильными группами (Б-10). Синтез ОЭС проводили высокотемпературной поликонденсацией в среде апротонного диполярного растворителя, например диметилсульфоксида. Реакцию проводили между ди-натриевой солью ДАД и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (ОЭС-1). Кроме того, были получены хлорсодержащие ненасыщенные олигомеры на основе ДАД и гексахлорбензола (ГХБ). Синтез хлорсодержащих олигомеров проводили при мольном соотношении ГХБ : ДАД – 2 : 1 и 1 : 2 (соответственно Б-1 и Б-2).

Исследование процесса отверждения на воздухе проводили методом ИК-спектроскопии. Для количественного определения конверсии использовали полосу валентных колебаний двойных связей при 1640 см^{-1} . Ввиду неравномерности слоя полимера на подложке, его толщину точно измерить невозможно.

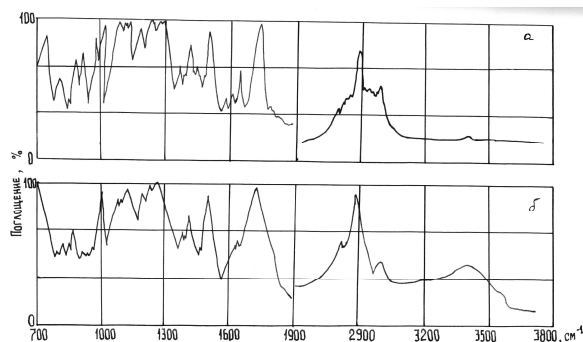


Рисунок 1. ИК-спектры поглощения блоксополиэфира на основе олигосульфониана и диаллилдана ДАД/Б-10 (50:50): а – исходное состояние, б – после отверждения при 453 К в течение $3,6 \cdot 10^4$ сек.

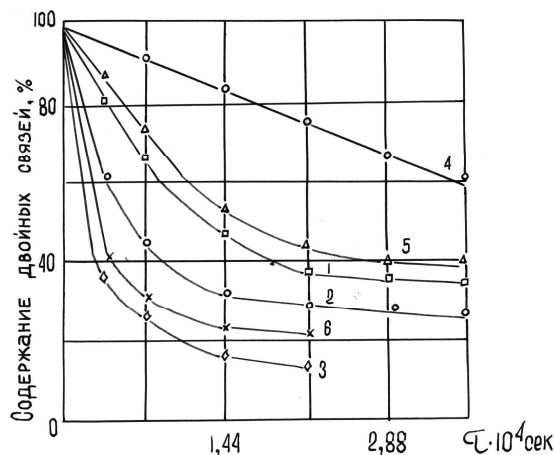


Рисунок 3. Кривые конверсии двойных связей полиарилата на основе ДАД (1,2,3) и блоксополиэфира ДАД/Б-10 – 50:50 (4,5,6); 1,4 – при 433 К, 2,5 – при 453 К, 3,6 – при 473 К

Кроме того, в процессе термообработки происходит усадка полимера, приводящая к изменению толщины слоя. Для того чтобы количественные измерения не зависели от толщины слоя полимера, применяли метод внутреннего стандарта. Оптические плотности аналитической полосы и полосы стандарта определяли методом базовой линии. Исследование термического структурирования проводили при температурах 433, 453 и 473 К. А исследование термического отверждения хлорсодержащих ОЭС, кроме выше указанных температур, проводили еще и при более низких температурах.

Менее устойчивыми звеньями к воздействию кислорода при повышенных температурах является аллильные группы. Их окисление протекает через стадию образования гидроперекисей и их распада на гидроксил- и карбонилсодержащие соединения. Эти процессы сопровождаются, как правило, деструкцией и структурированием молекул. Для того, чтобы качественно судить о процессах окислительной деструкции, снимали полосу 1735 см^{-1} , характерную для карбонильной группы.

На рис. 1-2 приведены ИК-спектры ПА и БСП в исходном состоянии и после отверждения, а на рис. 3 кривые конверсии двойных связей.

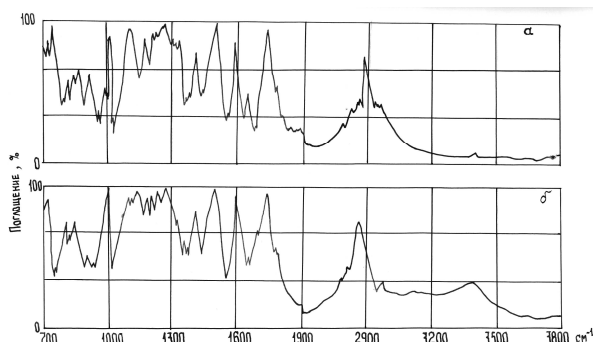


Рисунок 2. ИК-спектры полиарилата на основе диаллилдана: а – исходное состояние, б – после отверждения при 453 К в течение $3,6 \cdot 10^4$ сек.

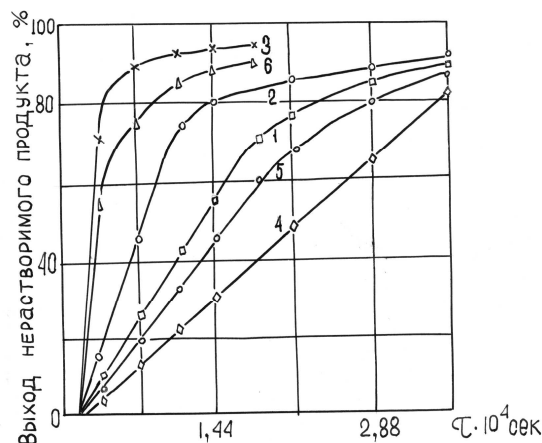


Рисунок 4. Зависимость выхода сшитого полиарилата (1,2,3) и блоксополиэфира ДАД/Б-10 – 50:50 (4,5,6) от продолжительности структурирования: 1,4 – при 433 К, 2,5 – при 453 К, 3,6 – при 473 К.

Быстрый спад этих кривых на начальном участке связан с тем, что расход двойных связей происходит за счет полимеризации. На этой стадии происходит лишь незначительное уширение полосы карбонильной группы, что свидетельствует о незначительной роли окислительных процессов. По мере роста числа поперечных сшивок система становится более жесткой. Подвижность аллильных групп и макромолекул в целом сильно ограничена из-за увеличения вязкости системы. Этим можно объяснить изгиб на кривых конверсии двойных связей. С увеличением продолжительности или с повышением температуры весовой вклад в конверсия двойных связей вносят окислительные процессы. Об этом свидетельствуют уширения полосы поглощения карбонильной группы при 1735 см^{-1} .

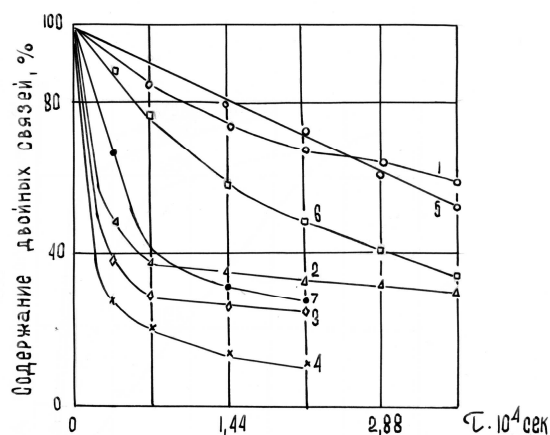


Рисунок 5. Кривые конверсии двойных связей хлорированного олигоэфира Б-2 (1,2,3,4) и олигоэфир-сульфона ОЭС-1 (5,6,7): 1 — при 413 К, 2,5 — при 433 К, 3,6 — при 453 К, 4,7 — при 473 К.

При сравнении данных, полученных для ПА и БСП, следует отметить, что выход шитого продукта и конверсия двойных связей в случае ПА выше, что связано с большим содержанием двойных связей, а следовательно, с большей вероятностью образования поперечных связей.

Проведено исследование закономерностей термического структурирования ненасыщенных ОЭС. Исследования показали, что хлорсодержащие ненасыщенные олигомеры (Б-1 и Б-2) гораздо активнее в реакциях полимеризации, чем ОЭС-1 (рис. 5).

Так, хлорсодержащие ОЭС отверждаются при низких температурах (табл. 1). В то же время термическое структурирование ОЭС начинается при 433 К и выше.

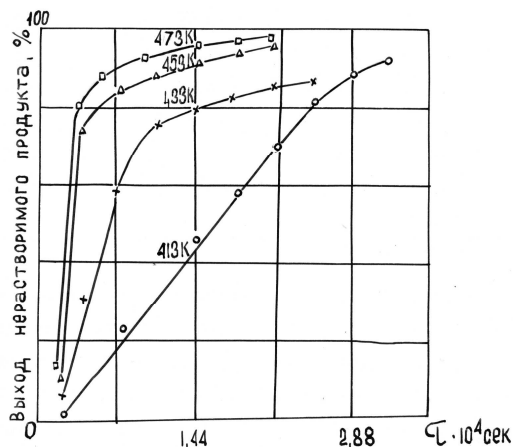


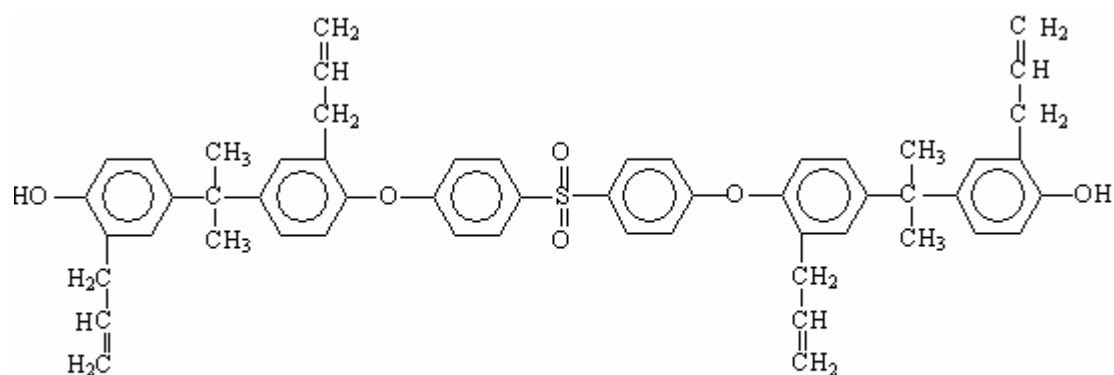
Рисунок 6. Зависимость выхода шитого хлорсодержащего олигомера Б-2 от продолжительности структурирования

Таблица 1. Зависимость времени начала гелеобразования ненасыщенных хлорсодержащих олигоэфиров от температуры

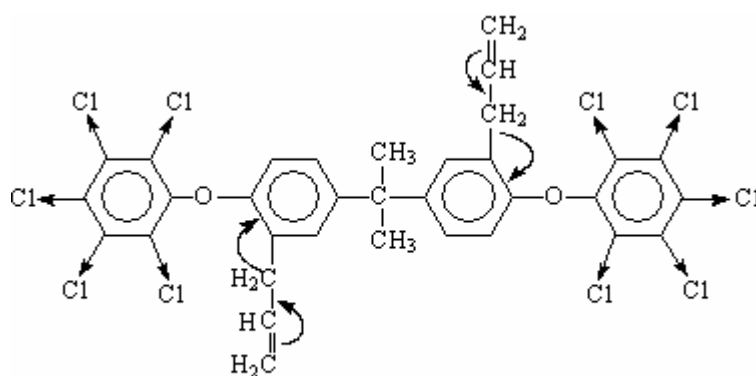
№№ пп	Т, К	Время начала гелеобразования, 10^4 сек	
		Олигоэфир Б-1	Олигоэфир Б-2
1	298	23,52	36,4
2	333	17,28	13,8
3	353	14,4	12,96
4	373	9,72	9,0
5	393	0,54	0,72
6	413	0,36	0,36
7	433	0,12	0,18

Вероятно, большую активность хлорсодержащих ОЭС можно связать с наличием сильнополярных атомов хлора в остатках ГХБ. В аллильном радикале π -электронное облако распределено между тремя атомами углерода этого радикала. Для протекания реакции отверждения необходимо нарушить сопряженную систему π -электронов, что требует значительной

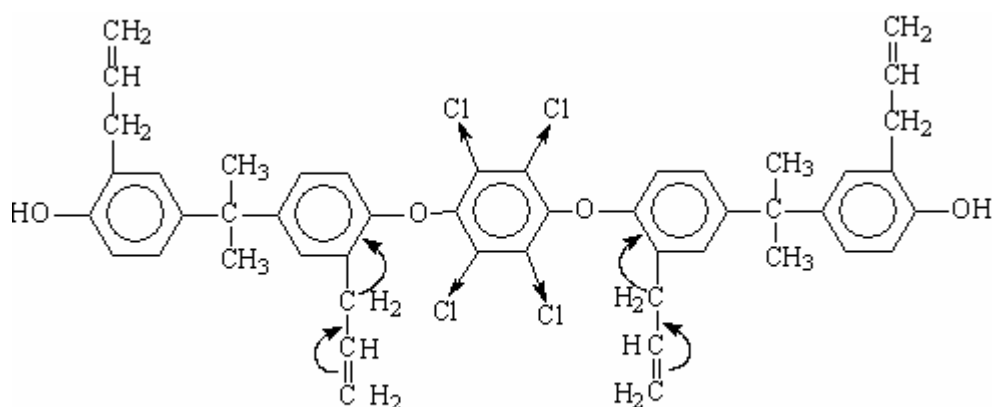
энергии активации. По видимому атомы галогена в бензольном кольце проявляет сильный индукционный эффект (-I), связанный с поляризацией связи между атомами углерода и хлора, а также эффект сопряжения (+K) связанный с сопряжением р-электронов атомов хлора с бензольным ядром.



Олигоэфир ОЭС-1



Олигоэфир Б-1



Олигоэфир Б-2

Электронное влияние атомов хлора в одном кольце передаются на другие, вызывая поляризацию ближайших аллильных групп, что значительно повышает активность последней.

ИК-спектроскопические исследования структурирования хлорсодержащего олигомера Б-1 при 413 К и ниже показали, что, несмотря на высокий выход нерастворимого продукта, остаточное содержание аллильных групп велико по сравнению с количеством непрореагировавших аллильных групп при 433 К и выше. Вероятно, это связано с тем, что аллильная группа расположенная во втором ароматическом ядре, в меньшей степени подвержена влиянию атомов хлора, и при данных температурах вторая аллильная группа менее активна, чем первая. Косвенным подтверждением сказанного является тот факт, что время

отверждения олигомера Б-1, содержащего 10 атомов хлора, меньше, чем у олигомера Б-2, содержащего 4 атома хлора (табл. 1). Следует отметить, что олигомеры Б-1 и Б-2 при длительном хранении переходили в сшитые продукты, в то время как остальные оставались без изменения.

Исходя из полученных данных можно сказать, что полимеризационная способность ненасыщенных полимерных и олигомерных систем зависит от строения и состава исходных полиэфиров и олигоэфиров. Наличие сильнополярных заместителей значительно повышает активность аллильной группы. Причем, более активной является, по-видимому, ближайшая к заместителям аллильная группа.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)

Синтез и исследование свойств ненасыщенных полиарилатов

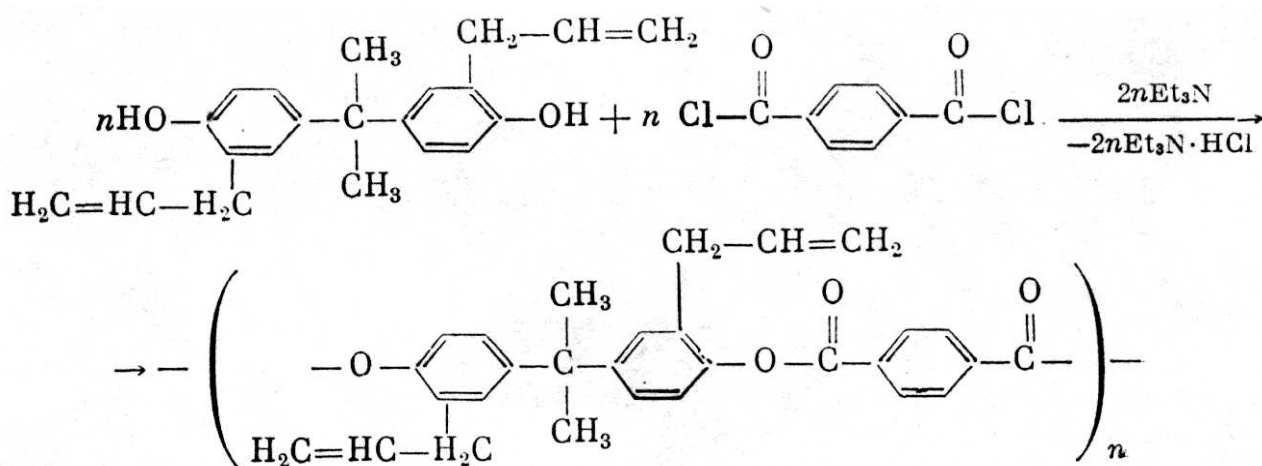
Вологиров А.К., Микитаев А.К.

В связи с широкими возможностями применения полиарилатов (ПА) в настоящее время большое внимание уделят их синтезу и исследованию. Несомненный интерес представляют ПА содержащие в полимерной цепи двойные связи. Известны ПА и сополиарилаты СПА на основе 4,4-диокси-3,3'-диаллил-дифенил – 2,2-пропана (ДАД), диана и дихлорангид-

ридов фталевых кислот. Однако они имели низкие значения молекулярной массы (ММ), что можно объяснить недостаточно тщательной очисткой исходного мономера ДАД. Промежуточным продуктом синтеза мономера ДАД является диаллиловый эфир диана и вакуумной перегонкой их разделить полностью не удается.

Нами был разработан способ очистки ДАД. На основе ДАД очищенного разработанным способом нами были получены ПА и СПА, обладающие высокими значениями ММ.

В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу высокомолекулярного ПА на основе ДАД и дихлорангидрида терефталевой кислоты методом акцепторно-каталической полиэтерификации. ПА был получен с выходом 90%, имел $\eta_{\text{пр}} = 0,60$ дл/г, $M_w = 42000$.



Строение полученного ПА подтверждено элементным анализом и данными ИК-и ЯМР- ^1H -спектроскопии.

Показано, что оптимальной концентрацией ДАД при синтезе ПА в дихлорэтано является концентрация 0,6 моль/л. Температура синтеза не оказывает существенного влияния на выход и приведенную вязкость ПА. Оказалось, что полимер с наибольшей вязкостью образуется в течение 40 мин., а дальнейшее увеличение времени синтезов, не приводило к заметному повышению вязкости и выхода ПА. Для синтеза ПА с успехом можно использовать полярные и неполярные органические растворители.

Изучены некоторые физико-механические свойства ПА на основе ДАД.

Результаты термомеханических испытаний показали, что ПА имеет невысокие температуры стеклования и размягчения, что по-видимому, можно объяснить нарушением плотности упаковки боковыми аллильными группами (рис. 1).

По данным динамического ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 5 град./мин.), полученный ПА стабилен при нагревании в атмосфере воздуха до 583 К, а при 647 К потеря в весе составляет 10%.

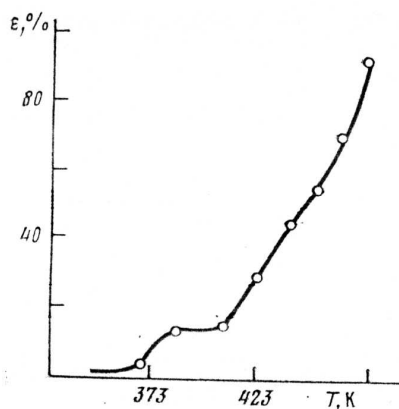


Рисунок 1. Термомеханическая кривая ПА

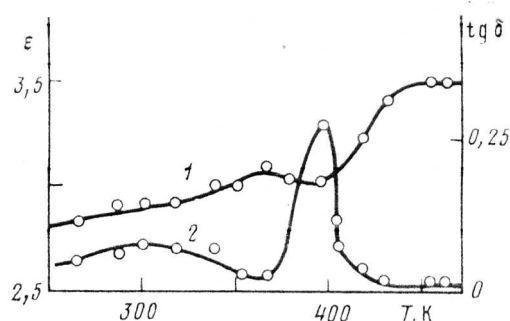


Рисунок 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) ПА при 10^3 Гц