

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Скокан Е.В.*, Архангельский И.В., Тамм Н.Б., Человская Н.В., Никулин М.М.,
Сенявин В.М., Давыдов В.А.⁽²⁾, Рахманина А.В.⁽²⁾, Агафонов В.Н.⁽³⁾

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119992, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Россия

⁽²⁾ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, 142092 Московская обл.

⁽³⁾ Университет им. Ф. Рабле, г. Тур, Франция

* Факс: (095) 939 12 40 E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

Введение

Гексагональная плотноупакованная фаза (ГПУ) является одной из модификаций фуллерита C₆₀. Она метастабильна по отношению к традиционной кубической фазе (ГЦК), поэтому синтез самой ГПУ фазы [1] и ее модифицирование представляет собой непростую задачу. Поскольку координационные сферы, упаковки, а также ориентационные состояния молекул в решетках ГПУ и ГЦК отличаются, можно предположить, что модифицированные фазы в результате термобарической обработки, интеркаляции фуллерита C₆₀ тоже могут иметь значимые различия.

К настоящему времени образование полимерных фаз действием высоких давлений и температур на образцы ГЦК фазы фуллерита C₆₀ изучено достаточно полно, например, [2]. Определены структура, свойства и условия образования полимерных модификаций. Использование иной молекулярной упаковки C₆₀ в исходной фазе фуллерита позволяет предположить изменение механизма полимеризации, получение других типов полимерных фаз. В настоящей работе синтез фаз высокого давления осуществлялся с использованием в качестве исходного состояния метастабильной гексагональной (ГПУ) модификации фуллерита C₆₀.

Целью настоящей работы является синтез и исследование продуктов полимеризации, полученных при термобарическом воздействии на гексагональную модификацию фуллерита C₆₀ и выявление отличий полимеров, полученных из ГПУ и ГЦК. фаз.

Из общих положений теории упругости твердых тел следует, что воздействие давления на гексагональную двухслойную упаковку может привести к образованию трехслойной кубической, т.е. к фазовому переходу. Это предположение подтверждено экспериментально. Установлено, что одноосное сжатие и все виды тангенциальных нагрузок приводят к переходу ГПУ в ГЦК фазу. Показано, что только в условиях гидростатического сжатия фазовый переход ГПУ – ГЦК не протекает.

Поэтому при проведении термобарической полимеризации следует найти оптимальные условия сжатия образцов.

Эксперимент

Исходный фуллерит C₆₀ ГПУ модификации был получен методом криохимической экстракции и содержал 95 % ГПУ фазы.

Полимерные фазы были получены в камерах высокого давления типа «тороид» в условиях квазигидростатического и гидростатического сжатия в широком интервале давлений (1,2-5,5 ГПа) и температур (100-600 °С). Образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК - спектроскопии и ДСК. Показано, что состав образовавшихся фаз фуллерита отличны от полимерных фаз, полученных термобарической обработкой стабильной ГЦК фазы при тех же значениях давления и температуры.

Результаты и обсуждение

Данные РФА выявили различие в образцах, полученных в условиях квазигидростатического и гидростатического сжатия. Было показано, что в случае квазигидростатического сжатия процесс полимеризации сопровождается фазовым переходом ГПУ в ГЦК фазу. Поэтому образцы ГПУ фазы подвергались только гидростатическому воздействию. В качестве передающей среды был выбран петролейный эфир. При давлении 2.1 ГПа и температурах 170, 200, 300, 400 °С были получены образцы различного фазового состава.

Образец, полученный при 170 °С, не изменил свою ГПУ структуру, но его параметры уменьшились и составили: $a=0,9894$ нм и $c=1,6147$ нм против 1,002 нм и 1,638 нм для исходной ГПУ фазы, соответственно. ИК - спектр этого образца оказался идентичен спектру димерной фазы, полученной термобарической обработкой ГЦК фазы фуллерита. Методом ДСК было установлено наличие процесса деполимеризации с максимумом при температуре 190 °С и энтальпией, равной

8 кДж/Моль. Энтальпии и температуры деполимеризации димеров ГПУ и ГЦК фаз существенно не отличаются. Эти результаты позволяют однозначно говорить об образовании димерной фазы с ГПУ структурой. Было оценено содержание димера в ГПУ и ГЦК образцах.

Увеличение температуры синтеза до 200 °С приводит к заметному искажению ГПУ структуры. Образцы, полученные при 300 и 400 °С, по данным РФА практически не отличаются друг от друга и имеют ромбоэдрические мотивы в структуре. ДСК - термограммы образцов похожи и имеют один необратимый тепловой эффект с максимумом при 250 °С, соответствующий процессу деполимеризации. Из анализа ИК - спектров на основании сравнения со спектрами образцов-эталонов, полученных в результате термобарической обработки ГЦК фазы, следует, что исследуемые образцы представляют собой смесь низших олигомеров разного строения.

Установлено, что деполимеризация полученных фаз высокого давления представляет собой кинетически заторможенный процесс, и при скорости нагрева 10 К/мин процесс деполимеризации не протекает полностью вплоть до 550 °С. Продукт деполимеризации содержит исходную ГПУ фазу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32783 и № 03-03-32640)

Литература

1. И.В. Архангельский, И.В. Скокан, Ю.А. Великодный, В.В. Чернышев, Л.Н. Сидоров, «Синтез гексагональной плотноупакованной фазы фуллерита C_{60} », ДАН, 1998, т.363, № 4, с.494-496.
2. В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманин, А.В. Дзябченко, В.М. Сенявин, В.Н. Агафонов «Полимерные фазы высокого давления фуллерита C_{60} : синтез, идентификация, исследование свойств», Рос. Хим. Ж., 2001, т. XLV, №4, с.25-34