

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ АДСОРБИРОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА

В. М. Богатырев, М. В. Галабурда, В. А. Покровский, Б. Г. Мисчанчук

Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

Методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии исследован процесс термической деструкции полиметилфенилсилоксана на поверхности пирогенного SiO_2 и нанокмпозита $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при различных соотношениях компонентов. Установлено выделение бензола (78 а.е.м.) с $T_{\text{макс}}$ при 500–580 °С и метана (16 а.е.м.) с $T_{\text{макс}}$ при 680–700 °С с поверхности кремнезема. В присутствии Fe_2O_3 наблюдается существенное уменьшение образования бензола с потерей экстремального характера температурой зависимости. Рассмотрено влияние условий температурной обработки на термодеструкцию адсорбированного полимера.

Влияние дисперсных наполнителей на термическую деградацию полимерных композитов является постоянной темой исследований последних десятилетий в связи с важностью создания новых композитных материалов, разнообразием полимерной основы и природы наполнителя. Особое место в этом направлении, благодаря сочетанию ценных свойств, занимают наполненные кремнийорганические полимерные композиты [1, 2]. Термическая и термоокислительная деструкция является не только критерием температурного ограничения в использовании полимерных композитов, но и методом получения новых органосиликатных и керамических материалов из кремнийорганических прекурсоров. Новый импульс эти исследования получили ввиду интенсивного развития работ в области наноразмерных наполнителей полимеров [3, 4]. Развитие методов синтеза оксидных наночастиц вызывает необходимость в исследовании особенностей протекания химических реакций в процессе термического разложения полимеров, наполненных наночастицами оксидов металлов [5].

Цель нашей работы состояла в сравнительном исследовании особенностей термической деструкции метил- и фенилсилильных групп в присутствии кремнеземного наполнителя, модифицированного наночастицами оксида железа.

Экспериментальная часть

В работе использованы:

- пирогенный кремнезем марки Асил А-300 (Калуш, Украина);
- ацетилацетонат железа (III) (ТУ 6-09-09-631-75);
- метилфенилсилоксановый полимер (ПМФС), коммерческое наименование «Кремнийорганический лак КО-08», который представляет собой 34 %-ный раствор полимера в толуоле («Кремнийполимер», Украина)

ИК спектры диффузного отражения с Фурье-преобразованием регистрировали на спектрометре Thermo Nicolet Nexus FT-IR в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Масс-спектрометрические измерения проводили на приборе МХ-7304А (Украина) с приставкой для термодесорбционных экспериментов [6].

Кремнезем, модифицированный наночастицами оксида железа, готовили обработкой пирогенного кремнезема раствором ацетилацетоната Fe (III) в изопропанолe с последующим упариванием дисперсии и прокаливанием сухого продукта при 600 °C. В этих условиях в кремнеземной матрице формируются наночастицы Fe₂O₃ [7, 8]. Содержание оксида железа в исследуемом образце составило 1,0 %. Определение Fe проводили с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора (Canberra).

Образцы с адсорбированным ПМФС (20, 30 и 40 % от массы SiO₂) получали упариванием дисперсий кремнеземного порошка в толуольном растворе полимера при расчетных соотношениях компонентов. Рабочие растворы ПМФС для приготовления кремнеземных дисперсий готовили разведением коммерческого кремнийорганического лака КО-08 в толуоле. Полученный продукт сушили при 90 °C на воздухе до полного удаления растворителя. Характеристики всех исследованных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика кремнеземных образцов с адсорбированным ПМФС

Наименование образца	Количество адсорбированного полимера, % мас. от SiO ₂	Содержание Fe ₂ O ₃ к полимеру, % масс
A-20	20	-
A-30	30	-
A-40	40	-
AFе-20	20	5,0
AFе-30	30	3,3
AFе-40	40	2,5

Результаты и обсуждение

Кремнийорганические полимеры, на основе которых изготавливают промышленные кремнийорганические лаки и смолы, представляют собой продукты сополиконденсации три- и дифункциональных мономеров. Варьируя соотношение фенилтрихлорсилана $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ и диметилдихлорсилана $\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, получают метилфенилсилоксановые полимеры разветвленного строения с соотношением R/Si в пределах 1,0 – 1,6 [9].

В ИК спектрах всех полученных нами образцов наблюдаются полосы поглощения (ПП) в области 3000–2900 см⁻¹ и 3100–3000 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связей C–H в метилсилильных $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ и фенилсилильных $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ группах, соответственно (рис. 1). Присутствие 1 % Fe₂O₃ не вносит изменений в ИК спектры адсорбированного ПМФС. Спектральная картина характеризуется только количеством адсорбированного полимера.

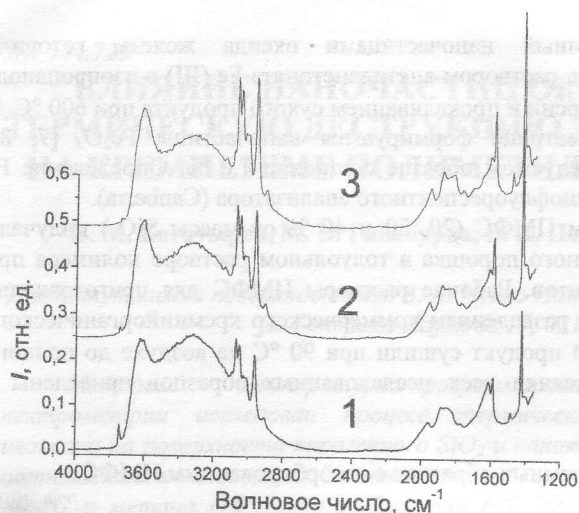


Рис. 1. ИК-Фурье спектры диффузного отражения образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с адсорбированным ПМФС: АFe-20 (1), АFe-30 (2) и АFe-40 (3).

Содержание адсорбированного ПМФС контролировали по ИК спектрам после преобразования спектров отражения в значения Кубелка-Мунка по величине интегральной интенсивности группы ПП валентных колебаний связей С-Н в интервале $2930\text{--}3110\text{ см}^{-1}$ (программа Omnic 6.1). Результаты измерений представлены на рис. 2. Экспериментальные точки по ПП групп С-Н описываются уравнением прямой с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Адсорбция ПМФС сопровождается уменьшением интенсивности ПП валентных колебаний силанольных групп (3748 см^{-1}), которая при 30 % полимера практически исчезает.

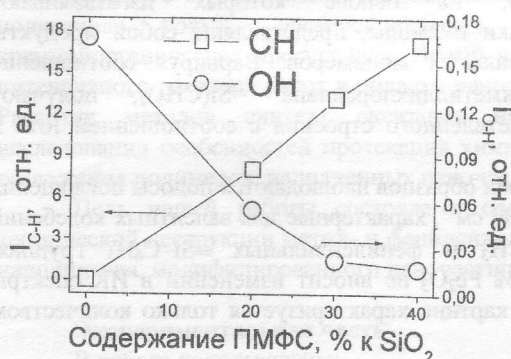


Рис. 2. Зависимость величины интегральной интенсивности ПП валентных колебаний связей С-Н ($I_{\text{C-H}}$) при $3100\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и ПП силанольных групп SiOH (I_{OH}) при 3748 см^{-1} от содержания адсорбированного ПМФС в образцах SiO_2 , модифицированного Fe_2O_3 .

Термическую деструкцию образцов в условиях вакуума изучали методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТД МС). Появление положительных ионов летучих продуктов регистрировали в интервале $10\text{--}220$ а.е.м. при равных условиях измерений для всех образцов. Во всех исследованных образцах термодеструкция адсорбированного ПМФС характеризуется образованием бензола и метана, воды, монооксида и диоксида углерода. В процессе нагревания образцов до 900°C в масс-спектрах зарегистрировано появление положительных молекулярных ионов основных продуктов десорбции с массами 16, 18, 28, 44 и 78 а.е.м. При деструкции полимера на

исходном кремнеземе, заметное образование бензола начинается от 300 °С с $T_{\text{макс}}$ при 500–580 °С (рис. 3).

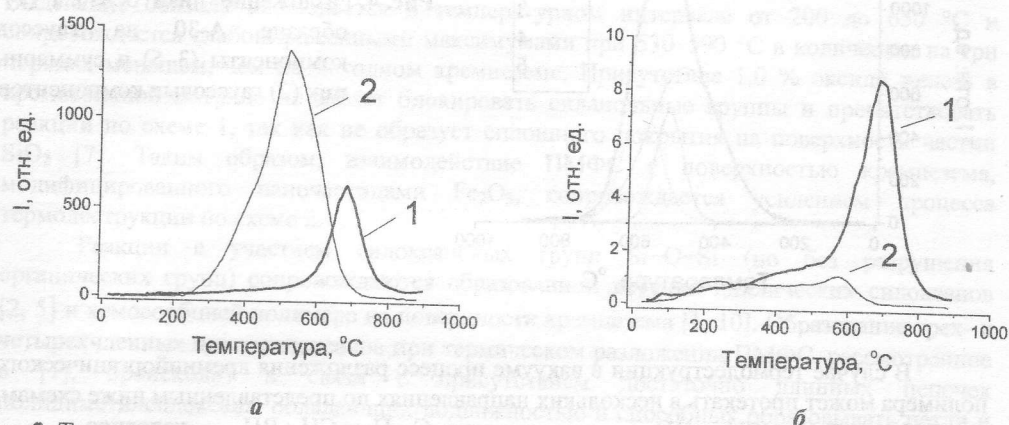


Рис. 3. Термограммы появления метана (1) и бензола (2) в образцах А-30 (а) и АFe-30 (б)

Интегральная интенсивность пика бензола (78 а.е.м.) превышает интегральную интенсивность пика десорбции метана (16 а.е.м.) с $T_{\text{макс}}$ при 680–700 °С. В присутствии наночастиц оксида железа наблюдается обратная картина (рис. 3б) – интегральная интенсивность пика десорбции метана выше, чем бензола.

В табл. 2 представлены обработанные результаты по термограммам всех образцов. Вне зависимости от соотношения ПМФС/ Fe_2O_3 , интенсивность пиков бензола и метана на модифицированном кремнеземе намного меньше, чем на исходном. Мольное отношение образовавшихся бензола и метана $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_4$ определено как отношение интегральных интенсивностей соответствующих пиков.

Таблица 2. Результаты ТПД МС для ПМФС адсорбированного на SiO_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Наименование образца	Величина ионного тока (I) при T _{макс} для бензола и метана				Мольное отношение C ₆ H ₆ /CH ₄
	C ₆ H ₆		CH ₄		
	I, отн. ед.	T _{макс} , °C	I, отн. Ед.	T _{макс} , °C	
A-20	960	560	500	700	2,60
A-30	1375	520	630	680	2,99
A-40	1062	514	514	679	2,17
AFе-20	2	584	12	703	0,21
AFе-30	1	580	8	700	0,26
AFе-40	2	539	14	658	0,20

Форма пика десорбции бензола позволяет выделить 3–4 температурные стадии его образования для различного содержания ПМФС (рис.4). Важно отметить, что после ТПД МС исследований все образцы имели интенсивный черный цвет, что свидетельствует о карбонизации поверхности SiO_2 .

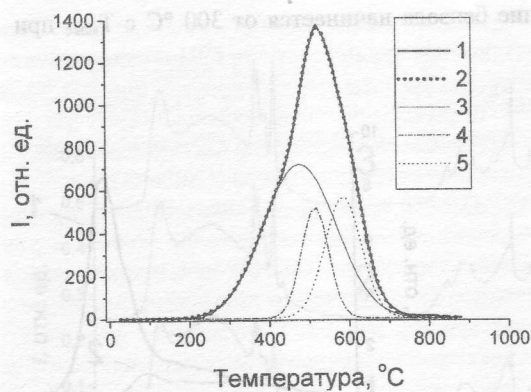
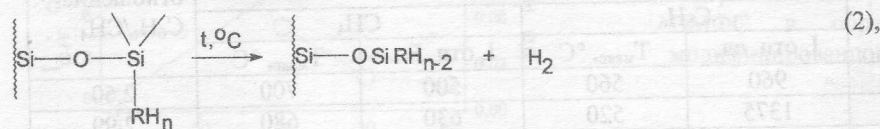
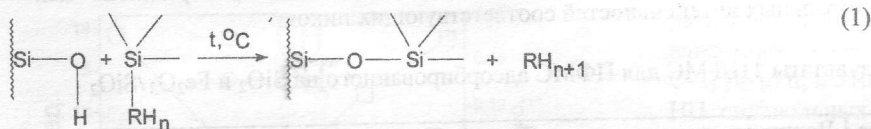


Рис. 4. Разложение пика бензола (1) в образце А-30 на гауссовы компоненты (3–5) и суммарный пик (2) гауссовых компонентов.

В случае термодеструкции в вакууме процесс разложения кремнийорганического полимера может протекать в нескольких направлениях по представленным ниже схемам: где RH_n – $-C_6H_5$, $-CH_3$ и RH_{n+1} , соответственно, C_6H_6 и CH_4 ; RH_{n-2} – условное обозначение продуктов неопределенного состава в начале дегидрогенизации фенильных и метильных групп у атомов кремния.

Известно (схема 1), что присутствие гидроксильных групп на поверхности наполнителя способствует образованию бензола и метана при термодеструкции ПМФС, наполненного силикатами [1]. Термическое разрушение органического обрамления полисилоксановой цепи полимера сопровождается удалением органических групп полимера в виде метана и бензола с образованием нелетучего углеродсодержащего остатка на поверхности частиц SiO_2 . Такие превращения связаны с разрывом связей $Si-C$ при образовании летучих углеводородов, в частности бензола и метана.



Формирование углеродных поверхностных структур происходит в результате реакций, связанных с диссоциацией связей $C-H$ и дальнейшими процессами образования новых структур со связями $C-C$.

На схеме 2 представлена начальная стадия разрушения связей $C-H$ и дегидрогенизации хемосорбированного полимера. Образование молекулярного водорода, по условиям измерений ТПД МС, не регистрировалось. В результате развития реакций дегидрогенизации и конденсации углеводородных фрагментов ПМФС на поверхности кремнеземного носителя образуются углеродные структуры. Сходные процессы на реакционных поверхностях происходят при пиролитических технологиях переработки углеводородного сырья [11].

В присутствии наночастиц Fe_2O_3 наблюдается существенное уменьшение выделения летучих углеводородов (табл. 2), что может свидетельствовать о

преимущественном протекании реакций с разрывом связей C-H и накоплением углеродной массы на поверхности кремнеземных частиц. Одновременно изменяется и соотношение между бензолом и метаном в сторону уменьшения образования бензола. Выделение бензола наблюдается в температурном интервале от 200 до 650 °C и сопровождается слабовыраженными максимумами при 530–590 °C в количестве на три порядка меньше, чем на исходном кремнеземе. Присутствие 1,0 % оксида железа в кремнеземной матрице не может блокировать силанольные группы и препятствовать реакции по схеме 1, так как не образует сплошного покрытия на поверхности частиц SiO₂ [7]. Таким образом, взаимодействие ПМФС с поверхностью кремнезема, модифицированного наночастицами Fe₂O₃, сопровождается усилением процесса термодеструкции по схеме 2.

Реакции с участием силоксановых групп Si-O-Si (но без разрушения органических групп) сопровождаются образованием летучих циклических силоксанов [2, 5] и хемосорбцией полимера на поверхности кремнезема [1, 10]. Образование трех- и четырехчленных циклосилоксанов при термическом разложении ПМФС, рассмотренное в [1], происходит в связи с присутствием достаточно длинных цепочек полидиметилсилоксана, обладающих подвижностью и способных образовывать петли и кольца. Ранее нами было показано [5], что адсорбционное взаимодействие линейного полидиметилсилоксана с поверхностью кремнезема уменьшает гибкость полимерных цепей, и образование циклического продукта деструкции наблюдается при содержании полимера 8,8 % и выше. Следует отметить, что в наших образцах с ПМФС появление иона с массой 207 а.е.м., характерного для гексаметициклотрисилоксана, зарегистрировано на уровне следовых количеств. Таким образом, потери углерода в виде летучих продуктов реакций при термодеструкции адсорбированного ПМФС могут быть связаны преимущественно с разрывом связей Si-C.

Важным отличием неизотермического исследования адсорбированных полимеров от термодесорбционного эксперимента с адсорбированными малыми молекулами в ТПД МС является непрерывное изменение поверхностных структур с повышением температуры, связанное с химическими превращениями в полимерных цепях. Развивающиеся конденсационные и хемосорбционные процессы уменьшают подвижность адсорбированных полимерных цепей, способствуют образованию разнообразных (неравноценных) поверхностных структур, что предопределяет широкий температурный интервал выделения бензола. Например, для образца А-30 пик появления бензола надежно разлагается на три гауссовы компоненты с максимумами при 475, 513 и 583 °C (рис.4, кривые 3–5).

Сопоставление интенсивностей ионных токов, обусловленных выделением бензола и метана (78 и 16 а.е.м. соответственно) показывает существенное уменьшение выделения бензола в присутствии наночастиц Fe₂O₃ в абсолютном измерении и в отношении к выделению метана. При этом температурная зависимость 78 а.е.м. теряет экстремальный характер. Это свидетельствует о том, что наличие оксида железа способствует сохранению бензола в образце и может приводить к его карбонизации. Величина навески для масс-спектрометрических исследований составляет 1–2 мг, что не позволило провести химический анализ образцов на содержание углерода после ТПД МС эксперимента.

Для сравнительной оценки методом химического анализа влияния наночастиц Fe₂O₃ в кремнеземной матрице на карбонизацию адсорбированного ПМФС были выбраны образцы с наибольшим содержанием полимера. Образцы А-40 и АFe-40 одновременно поместили в кварцевый реактор специальной конструкции, что обеспечивало идентичные условия термообработки, которую проводили в течение 0,5 ч при температуре 750 °C и давлении 5·10⁻¹ мм.рт.ст. В процессе термовакuumирования,

образцы приобрели черную окраску и были охарактеризованы химическим анализом на содержание углерода; результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание углерода в образцах кремнезема с адсорбированным ПМФС*

Наименование образца	Содержание углерода в образце до и после термовакуумирования, % масс		Остаточный углерод от начального содержания, % масс
	Исходный	После 750 °С	
A-40	17,50±0,10	10,27±0,01	58,7
AFе-40	16,74±0,15	8,92±0,11	53,2

* Определение углерода проведено в аналитической лаборатории ИОХ НАН Украины.

В образце А-40, содержание углерода после карбонизации составило 58,7 %, что на 5,5 % больше, чем в присутствии наночастиц Fe₂O₃. Полученные результаты оказались прямо противоположны предположениям, высказанным выше по результатам масс-спектрометрических экспериментов. Ожидалось превышение содержания остаточного углерода в кремнеземе, модифицированном Fe₂O₃ (AFе-40), по сравнению с исходным (А-40). Вместе с тем, достоверность полученных данных в обоих случаях не вызывает сомнения, так как результаты проверялись повторными измерениями.

Объяснить такой характер изменений в конечном продукте карбонизации можно исходя из известных в литературе [2] сведений о том, что степень вакуумирования в процессе термического разрушения органосилоксановых полимеров может существенно повлиять на протекающие химические превращения и, тем самым, на состав конечных продуктов. В нашем случае, в измерительной ячейке масс-спектрометра при эксперименте ТПД МС давление не превосходит 10⁻⁵ мм.рт.ст., тогда как в кварцевом реакторе при карбонизации образцов А-40 и AFе-40 давление составляло не менее 5·10⁻¹ мм.рт.ст.

Выводы

Присутствие наночастиц Fe₂O₃ в кремнеземной матрице существенно уменьшает образование бензола и метана при термодеструкции адсорбированного ПМФС в условиях давления менее 10⁻⁵ мм.рт.ст.

Деструкция адсорбированного ПМФС не сопровождается образованием циклических продуктов реакции и потерей углерода в составе летучих органоциклоксиланов.

Изменение условий термовакуумирования оказывает влияние на содержание остаточного углерода в карбонизованных образцах.

Литература

1. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.:Химия, 1989. – 192 с.
2. Харитонов Н. П., Островский В. В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. – Л.: Наука, 1982. – 208 с.
3. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V. 6. – P. 205–212.
4. Balazs A. C., Emrick T., Russell Th. P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet // Science. – 2006. – V. 314, N. 5802. – P. 1107 – 1110.
5. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane / M.V. Borysenko, V.M. Bogatyrov,

- A.G. Dyachenko, V.A. Pokrovskiy // Chemistry, physics and technology of surfaces. – 2002. – Is. 7-8. – P. 11–18.
6. Богатырев В. М. Спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции эфиров на поверхности модифицированного кремнезема // Журн. прикл. спектроскопии, 1998. – Т. 65, № 3. – С. 326–332.
 7. Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO_2 : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium / V. M. Bogatyrov, M. V. Borysenko, M. V. Gaeva et al. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2007. – V. 5, № 2. – P. 425–433.
 8. Synthesis and characterization of Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites / V. M. Bogatyrev, V. M. Gun'ko, M. V. Galaburda et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 338, Is. 2. – P. 376–388.
 9. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1978. – 112 с.
 10. Богатырев В. М., Борисенко Н. В. Термическая деструкция полидиметилсилоксана на поверхности пирогенного кремнезема // Журн. прикл. химии. 1999. – Т. 72, Вып. 2. – С. 292–298.
 11. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Л. Н. Барабанов, С. Е. Бабаш и др. // – М.: Химия, 1987. – 240 с.

EFFECT OF FERRUM OXIDE NANOPARTICLES ON THERMAL DESTRUCTION OF POLYMETHYSILOXANE ADSORBED ON SILICA

V. M. Bogatyrov, M.V. Galaburda, V.A. Pokrovskiy, B.G. Mischanchuk

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17. 03164 Kyiv-164

Method of temperature-programmed desorption mass spectrometry was used in studies on thermal destruction of polymethylphenylsiloxane on the surface of fumed SiO_2 and of nanocomposite Fe_2O_3/SiO_2 with various ratio of components. Benzene evolution (78 a.u.) with T_{max} at 500–580°C and methane (16 a.u.) with T_{max} at 680–700 °C was observed for silica surface. In presence of Fe_2O_3 essential decrease of benzene evolution was took place, accompanied by loss of extremal shape of temperature dependence. Effect of thermal treatment conditions on thermal destruction of adsorbed molecules was considered.

ВПЛИВ НАНОЧАСТОК ОКСИДУ ЗАЛІЗА НА ТЕРМІЧНУ ДЕСТРУКЦІЮ АДСОРБОВАНОГО НА КРЕМНЕЗЕМІ ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНУ

В. М. Богатирьов, М. В. Галабурда, В. А. Покровський, Б. Г. Місчанчук

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено процес термічної деструкції поліметилфенілсилоксану на поверхні пірогенного SiO_2 і нанокompозиту Fe_2O_3/SiO_2 при різних співвідношеннях компонентів. Встановлено виділення бензолу (78 а.о.м.) с T_{max} при 500–580 °C і метану (16 а.о.м.) с T_{max} при 680–

700 °C з поверхні кремнезему. В присутності Fe_2O_3 спостерігається суттєве зменшення утворення бензолу з втратою екстремального характеру температурної залежності. Розглянуто вплив умов температурної обробки на термодеструкцію адсорбованого полімеру.

1. M. V. Golubev, V. M. Bogdanov, V. A. Prokhorov, *Chem. Abstr.*, 1998, 127, 143-144, 145-146, 147-148, 149-150, 151-152, 153-154, 155-156, 157-158, 159-160, 161-162, 163-164, 165-166, 167-168, 169-170, 171-172, 173-174, 175-176, 177-178, 179-180, 181-182, 183-184, 185-186, 187-188, 189-190, 191-192, 193-194, 195-196, 197-198, 199-200, 201-202, 203-204, 205-206, 207-208, 209-210, 211-212, 213-214, 215-216, 217-218, 219-220, 221-222, 223-224, 225-226, 227-228, 229-230, 231-232, 233-234, 235-236, 237-238, 239-240, 241-242, 243-244, 245-246, 247-248, 249-250, 251-252, 253-254, 255-256, 257-258, 259-260, 261-262, 263-264, 265-266, 267-268, 269-270, 271-272, 273-274, 275-276, 277-278, 279-280, 281-282, 283-284, 285-286, 287-288, 289-290, 291-292, 293-294, 295-296, 297-298, 299-300, 301-302, 303-304, 305-306, 307-308, 309-310, 311-312, 313-314, 315-316, 317-318, 319-320, 321-322, 323-324, 325-326, 327-328, 329-330, 331-332, 333-334, 335-336, 337-338, 339-340, 341-342, 343-344, 345-346, 347-348, 349-350, 351-352, 353-354, 355-356, 357-358, 359-360, 361-362, 363-364, 365-366, 367-368, 369-370, 371-372, 373-374, 375-376, 377-378, 379-380, 381-382, 383-384, 385-386, 387-388, 389-390, 391-392, 393-394, 395-396, 397-398, 399-400, 401-402, 403-404, 405-406, 407-408, 409-410, 411-412, 413-414, 415-416, 417-418, 419-420, 421-422, 423-424, 425-426, 427-428, 429-430, 431-432, 433-434, 435-436, 437-438, 439-440, 441-442, 443-444, 445-446, 447-448, 449-450, 451-452, 453-454, 455-456, 457-458, 459-460, 461-462, 463-464, 465-466, 467-468, 469-470, 471-472, 473-474, 475-476, 477-478, 479-480, 481-482, 483-484, 485-486, 487-488, 489-490, 491-492, 493-494, 495-496, 497-498, 499-500, 501-502, 503-504, 505-506, 507-508, 509-510, 511-512, 513-514, 515-516, 517-518, 519-520, 521-522, 523-524, 525-526, 527-528, 529-530, 531-532, 533-534, 535-536, 537-538, 539-540, 541-542, 543-544, 545-546, 547-548, 549-550, 551-552, 553-554, 555-556, 557-558, 559-560, 561-562, 563-564, 565-566, 567-568, 569-570, 571-572, 573-574, 575-576, 577-578, 579-580, 581-582, 583-584, 585-586, 587-588, 589-590, 591-592, 593-594, 595-596, 597-598, 599-600, 601-602, 603-604, 605-606, 607-608, 609-610, 611-612, 613-614, 615-616, 617-618, 619-620, 621-622, 623-624, 625-626, 627-628, 629-630, 631-632, 633-634, 635-636, 637-638, 639-640, 641-642, 643-644, 645-646, 647-648, 649-650, 651-652, 653-654, 655-656, 657-658, 659-660, 661-662, 663-664, 665-666, 667-668, 669-670, 671-672, 673-674, 675-676, 677-678, 679-680, 681-682, 683-684, 685-686, 687-688, 689-690, 691-692, 693-694, 695-696, 697-698, 699-700, 701-702, 703-704, 705-706, 707-708, 709-710, 711-712, 713-714, 715-716, 717-718, 719-720, 721-722, 723-724, 725-726, 727-728, 729-730, 731-732, 733-734, 735-736, 737-738, 739-740, 741-742, 743-744, 745-746, 747-748, 749-750, 751-752, 753-754, 755-756, 757-758, 759-760, 761-762, 763-764, 765-766, 767-768, 769-770, 771-772, 773-774, 775-776, 777-778, 779-780, 781-782, 783-784, 785-786, 787-788, 789-790, 791-792, 793-794, 795-796, 797-798, 799-800, 801-802, 803-804, 805-806, 807-808, 809-810, 811-812, 813-814, 815-816, 817-818, 819-820, 821-822, 823-824, 825-826, 827-828, 829-830, 831-832, 833-834, 835-836, 837-838, 839-840, 841-842, 843-844, 845-846, 847-848, 849-850, 851-852, 853-854, 855-856, 857-858, 859-860, 861-862, 863-864, 865-866, 867-868, 869-870, 871-872, 873-874, 875-876, 877-878, 879-880, 881-882, 883-884, 885-886, 887-888, 889-890, 891-892, 893-894, 895-896, 897-898, 899-900, 901-902, 903-904, 905-906, 907-908, 909-910, 911-912, 913-914, 915-916, 917-918, 919-920, 921-922, 923-924, 925-926, 927-928, 929-930, 931-932, 933-934, 935-936, 937-938, 939-940, 941-942, 943-944, 945-946, 947-948, 949-950, 951-952, 953-954, 955-956, 957-958, 959-960, 961-962, 963-964, 965-966, 967-968, 969-970, 971-972, 973-974, 975-976, 977-978, 979-980, 981-982, 983-984, 985-986, 987-988, 989-990, 991-992, 993-994, 995-996, 997-998, 999-1000, 1001-1002, 1003-1004, 1005-1006, 1007-1008, 1009-1010, 1011-1012, 1013-1014, 1015-1016, 1017-1018, 1019-1020, 1021-1022, 1023-1024, 1025-1026, 1027-1028, 1029-1030, 1031-1032, 1033-1034, 1035-1036, 1037-1038, 1039-1040, 1041-1042, 1043-1044, 1045-1046, 1047-1048, 1049-1050, 1051-1052, 1053-1054, 1055-1056, 1057-1058, 1059-1060, 1061-1062, 1063-1064, 1065-1066, 1067-1068, 1069-1070, 1071-1072, 1073-1074, 1075-1076, 1077-1078, 1079-1080, 1081-1082, 1083-1084, 1085-1086, 1087-1088, 1089-1090, 1091-1092, 1093-1094, 1095-1096, 1097-1098, 1099-1100, 1101-1102, 1103-1104, 1105-1106, 1107-1108, 1109-1110, 1111-1112, 1113-1114, 1115-1116, 1117-1118, 1119-1120, 1121-1122, 1123-1124, 1125-1126, 1127-1128, 1129-1130, 1131-1132, 1133-1134, 1135-1136, 1137-1138, 1139-1140, 1141-1142, 1143-1144, 1145-1146, 1147-1148, 1149-1150, 1151-1152, 1153-1154, 1155-1156, 1157-1158, 1159-1160, 1161-1162, 1163-1164, 1165-1166, 1167-1168, 1169-1170, 1171-1172, 1173-1174, 1175-1176, 1177-1178, 1179-1180, 1181-1182, 1183-1184, 1185-1186, 1187-1188, 1189-1190, 1191-1192, 1193-1194, 1195-1196, 1197-1198, 1199-1200, 1201-1202, 1203-1204, 1205-1206, 1207-1208, 1209-1210, 1211-1212, 1213-1214, 1215-1216, 1217-1218, 1219-1220, 1221-1222, 1223-1224, 1225-1226, 1227-1228, 1229-1230, 1231-1232, 1233-1234, 1235-1236, 1237-1238, 1239-1240, 1241-1242, 1243-1244, 1245-1246, 1247-1248, 1249-1250, 1251-1252, 1253-1254, 1255-1256, 1257-1258, 1259-1260, 1261-1262, 1263-1264, 1265-1266, 1267-1268, 1269-1270, 1271-1272, 1273-1274, 1275-1276, 1277-1278, 1279-1280, 1281-1282, 1283-1284, 1285-1286, 1287-1288, 1289-1290, 1291-1292, 1293-1294, 1295-1296, 1297-1298, 1299-1300, 1301-1302, 1303-1304, 1305-1306, 1307-1308, 1309-1310, 1311-1312, 1313-1314, 1315-1316, 1317-1318, 1319-1320, 1321-1322, 1323-1324, 1325-1326, 1327-1328, 1329-1330, 1331-1332, 1333-1334, 1335-1336, 1337-1338, 1339-1340, 1341-1342, 1343-1344, 1345-1346, 1347-1348, 1349-1350, 1351-1352, 1353-1354, 1355-1356, 1357-1358, 1359-1360, 1361-1362, 1363-1364, 1365-1366, 1367-1368, 1369-1370, 1371-1372, 1373-1374, 1375-1376, 1377-1378, 1379-1380, 1381-1382, 1383-1384, 1385-1386, 1387-1388, 1389-1390, 1391-1392, 1393-1394, 1395-1396, 1397-1398, 1399-1400, 1401-1402, 1403-1404, 1405-1406, 1407-1408, 1409-1410, 1411-1412, 1413-1414, 1415-1416, 1417-1418, 1419-1420, 1421-1422, 1423-1424, 1425-1426, 1427-1428, 1429-1430, 1431-1432, 1433-1434, 1435-1436, 1437-1438, 1439-1440, 1441-1442, 1443-1444, 1445-1446, 1447-1448, 1449-1450, 1451-1452, 1453-1454, 1455-1456, 1457-1458, 1459-1460, 1461-1462, 1463-1464, 1465-1466, 1467-1468, 1469-1470, 1471-1472, 1473-1474, 1475-1476, 1477-1478, 1479-1480, 1481-1482, 1483-1484, 1485-1486, 1487-1488, 1489-1490, 1491-1492, 1493-1494, 1495-1496, 1497-1498, 1499-1500, 1501-1502, 1503-1504, 1505-1506, 1507-1508, 1509-1510, 1511-1512, 1513-1514, 1515-1516, 1517-1518, 1519-1520, 1521-1522, 1523-1524, 1525-1526, 1527-1528, 1529-1530, 1531-1532, 1533-1534, 1535-1536, 1537-1538, 1539-1540, 1541-1542, 1543-1544, 1545-1546, 1547-1548, 1549-1550, 1551-1552, 1553-1554, 1555-1556, 1557-1558, 1559-1560, 1561-1562, 1563-1564, 1565-1566, 1567-1568, 1569-1570, 1571-1572, 1573-1574, 1575-1576, 1577-1578, 1579-1580, 1581-1582, 1583-1584, 1585-1586, 1587-1588, 1589-1590, 1591-1592, 1593-1594, 1595-1596, 1597-1598, 1599-1600, 1601-1602, 1603-1604, 1605-1606, 1607-1608, 1609-1610, 1611-1612, 1613-1614, 1615-1616, 1617-1618, 1619-1620, 1621-1622, 1623-1624, 1625-1626, 1627-1628, 1629-1630, 1631-1632, 1633-1634, 1635-1636, 1637-1638, 1639-1640, 1641-1642, 1643-1644, 1645-1646, 1647-1648, 1649-1650, 1651-1652, 1653-1654, 1655-1656, 1657-1658, 1659-1660, 1661-1662, 1663-1664, 1665-1666, 1667-1668, 1669-1670, 1671-1672, 1673-1674, 1675-1676, 1677-1678, 1679-1680, 1681-1682, 1683-1684, 1685-1686, 1687-1688, 1689-1690, 1691-1692, 1693-1694, 1695-1696, 1697-1698, 1699-1700, 1701-1702, 1703-1704, 1705-1706, 1707-1708, 1709-1710, 1711-1712, 1713-1714, 1715-1716, 1717-1718, 1719-1720, 1721-1722, 1723-1724, 1725-1726, 1727-1728, 1729-1730, 1731-1732, 1733-1734, 1735-1736, 1737-1738, 1739-1740, 1741-1742, 1743-1744, 1745-1746, 1747-1748, 1749-1750, 1751-1752, 1753-1754, 1755-1756, 1757-1758, 1759-1760, 1761-1762, 1763-1764, 1765-1766, 1767-1768, 1769-1770, 1771-1772, 1773-1774, 1775-1776, 1777-1778, 1779-1780, 1781-1782, 1783-1784, 1785-1786, 1787-1788, 1789-1790, 1791-1792, 1793-1794, 1795-1796, 1797-1798, 1799-1800, 1801-1802, 1803-1804, 1805-1806, 1807-1808, 1809-1810, 1811-1812, 1813-1814, 1815-1816, 1817-1818, 1819-1820, 1821-1822, 1823-1824, 1825-1826, 1827-1828, 1829-1830, 1831-1832, 1833-1834, 1835-1836, 1837-1838, 1839-1840, 1841-1842, 1843-1844, 1845-1846, 1847-1848, 1849-1850, 1851-1852, 1853-1854, 1855-1856, 1857-1858, 1859-1860, 1861-1862, 1863-1864, 1865-1866, 1867-1868, 1869-1870, 1871-1872, 1873-1874, 1875-1876, 1877-1878, 1879-1880, 1881-1882, 1883-1884, 1885-1886, 1887-1888, 1889-1890, 1891-1892, 1893-1894, 1895-1896, 1897-1898, 1899-1900, 1901-1902, 1903-1904, 1905-1906, 1907-1908, 1909-1910, 1911-1912, 1913-1914, 1915-1916, 1917-1918, 1919-1920, 1921-1922, 1923-1924, 1925-1926, 1927-1928, 1929-1930, 1931-1932, 1933-1934, 1935-1936, 1937-1938, 1939-1940, 1941-1942, 1943-1944, 1945-1946, 1947-1948, 1949-1950, 1951-1952, 1953-1954, 1955-1956, 1957-1958, 1959-1960, 1961-1962, 1963-1964, 1965-1966, 1967-1968, 1969-1970, 1971-1972, 1973-1974, 1975-1976, 1977-1978, 1979-1980, 1981-1982, 1983-1984, 1985-1986, 1987-1988, 1989-1990, 1991-1992, 1993-1994, 1995-1996, 1997-1998, 1999-2000, 2001-2002, 2003-2004, 2005-2006, 2007-2008, 2009-2010, 2011-2012, 2013-2014, 2015-2016, 2017-2018, 2019-2020, 2021-2022, 2023-2024, 2025-2026, 2027-2028, 2029-2030, 2031-2032, 2033-2034, 2035-2036, 2037-2038, 2039-2040, 2041-2042, 2043-2044, 2045-2046, 2047-2048, 2049-2050, 2051-2052, 2053-2054, 2055-2056, 2057-2058, 2059-2060, 2061-2062, 2063-2064, 2065-2066, 2067-2068, 2069-2070, 2071-2072, 2073-2074, 2075-2076, 2077-2078, 2079-2080, 2081-2082, 2083-2084, 2085-2086, 2087-2088, 2089-2090, 2091-2092, 2093-2094, 2095-2096, 2097-2098, 2099-2100, 2101-2102, 2103-2104, 2105-2106, 2107-2108, 2109-2110, 2111-2112, 2113-2114, 2115-2116, 2117-2118, 2119-2120, 2121-2122, 2123-2124, 2125-2126, 2127-2128, 2129-2130, 2131-2132, 2133-2134, 2135-2136, 2137-2138, 2139-2140, 2141-2142, 2143-2144, 2145-2146, 2147-2148, 2149-2150, 2151-2152, 2153-2154, 2155-2156, 2157-2158, 2159-2160, 2161-2162, 2163-2164, 2165-2166, 2167-2168, 2169-2170, 2171-2172, 2173-2174, 2175-2176, 2177-2178, 2179-2180, 2181-2182, 2183-2184, 2185-2186, 2187-2188, 2189-2190, 2191-2192, 2193-2194, 2195-2196, 2197-2198, 2199-2200, 2201-2202, 2203-2204, 2205-2206, 2207-2208, 2209-2210, 2211-2212, 2213-2214, 2215-2216, 2217-2218, 2219-2220, 2221-2222, 2223-2224, 2225-2226, 2227-2228, 2229-2230, 2231-2232, 2233-2234, 2235-2236, 2237-2238, 2239-2240, 2241-2242, 2243-2244, 2245-2246, 2247-2248, 2249-2250, 2251-2252, 2253-2254, 2255-2256, 2257-2258, 2259-2260, 2261-2262, 2263-2264, 2265-2266, 2267-2268, 2269-2270, 2271-2272, 2273-2274, 2275-2276, 2277-2278, 2279-2280, 2281-2282, 2283-2284, 2285-2286, 2287-2288, 2289-2290, 2291-2292, 2293-2294, 2295-2296, 2297-2298, 2299-2300, 2301-2302, 2303-2304, 2305-2306, 2307-2308, 2309-2310, 2311-2312, 2313-2314, 2315-2316, 2317-2318, 2319-2320, 2321-2322, 2323-2324, 2325-2326, 2327-2328, 2329-2330, 2331-2332, 2333-2334, 2335-2336, 2337-2338, 2339-2340, 2341-2342, 2343-2344, 2345-2346, 2347-2348, 2349-2350, 2351-2352, 2353-2354, 2355-2356, 2357-2358, 2359-2360, 2361-2362, 2363-2364, 2365-2366, 2367-2368, 2369-2370, 2371-2372, 2373-2374, 2375-2376, 2377-2378, 2379-2380, 2381-2382, 2383-2384, 2385-2386, 2387-2388, 2389-2390, 2391-2392, 2393-2394, 2395-2396, 2397-2398, 2399-2400, 2401-2402, 2403-2404, 2405-2406, 2407-2408, 2409-2410, 2411-2412, 2413-2414, 2415-2416, 2417-2418, 2419-2420, 2421-2422, 2423-2424, 2425-2426, 2427-2428, 2429-2430, 2431-2432, 2433-2434, 2435-2436, 2437-2438, 2439-2440, 2441-2442, 2443-2444, 2445-2446, 2447-2448, 2449-2450, 2451-2452, 2453-2454, 2455-2456, 2457-2458, 2459-2460, 2461-2462, 2463-2464, 2465-2466, 2467-2468, 2469-2470, 2471-2472, 2473-2474, 2475-2476, 2477-2478, 2479-2480, 2481-2482, 2483-2484, 2485-2486, 2487-2488, 2489-2490, 2491-2492, 2493-2494, 2495-2496, 2497-2498, 2499-2500, 2501-2502, 2503-2504, 2505-2506, 2507-2508, 2509-2510, 2511-2512,