

УДК 541.64:542.954

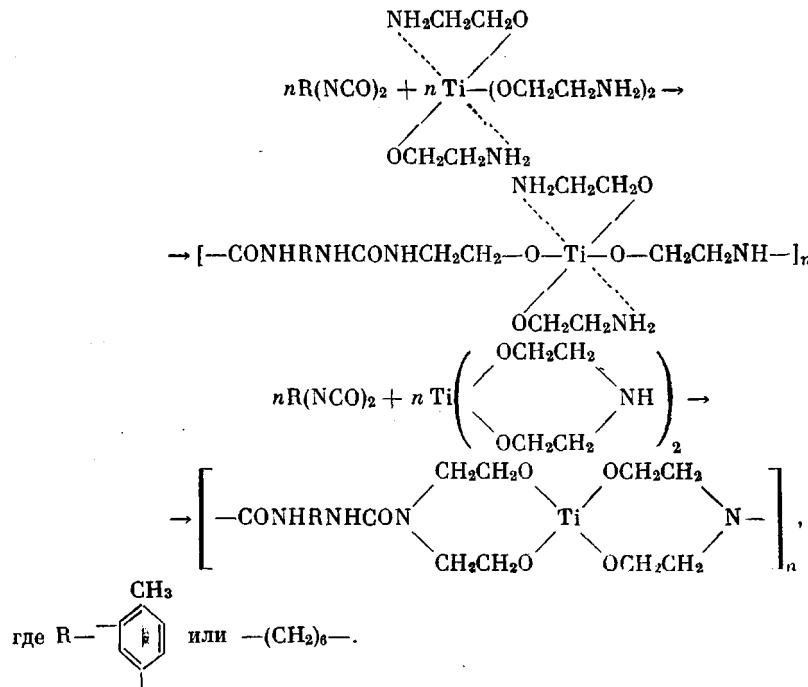
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМОЧЕВИН

Туголукова Л. Ф., Куэнцов Е. В., Игнатьева Э. К.,
Згадзай Э. А.

Взаимодействием аминоалкоксититанов, тетра-2-аминоэтоксититана и 1,7,9,15-тетраокса-4,12-диаза-8-титаноспиро-(7,7)-пентадекана с органическими диизоцианатами синтезированы титансодержащие полимочевины, обладающие повышенной термической стойкостью по сравнению с известными органическими полимочевинами. Введение атома титана в полимерную цепь приводит к повышению электропроводности.

О синтезе и свойствах элементоорганических полимочевин, содержащих в полимерной цепи элементы четвертой группы, приведено немного сведений. Так, в [1] синтезированы кремнийорганические полимочевины взаимодействием N,N'-диалкилалкилендиаминов с кремнийорганическими диизоцианатами. Титансодержащие полимочевины в литературе не описаны. Ввиду специфичности соединений титана представилось интересным синтезировать титансодержащие полимочевины и исследовать их свойства.

Для синтеза полимочевин были использованы аминоалкоксититаны — тетра-(2-аминоэтокси)титан(I) и 1,7,9,15-тетраокса-4,12-диаза-8-титаноспиро-(7,7)-пентадекан(II). Эти соединения легко взаимодействуют с диизоцианатами, в частности с 2,4-толуилиен-(2,4-ТДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианатами (1,6-ГМДИ) с образованием титансодержащих полимочевин по следующим схемам:



Некоторые свойства титансодержащих полимочевин

Поли- мер, №	Исходные компо- ненты	Т. раз- мягч., °C (в капил- ляре)	Темпера- тура раз- ложения, °C (по ДТА)	Элементный состав *, %			
				C	H	N	TiO ₂
1	2,4-ТДИ + I	100—102	320	44,26	6,48	18,15	17,30
				44,89	6,31	18,00	16,98
2	1,6-ГМДИ + I	150—159	270	44,43	6,87	18,05	16,91
				42,10	7,87	18,42	17,56
3	2,4-ТДИ + II	178—183	320	42,29	7,28	18,23	16,98
				42,42	7,19	18,60	16,85
4	1,6-ГМДИ + II	142—150	270	47,44	5,58	13,02	18,60
				47,29	5,46	12,93	18,41
5	2,4-ТДИ + эти- лендиамин	185—192	245	47,36	5,84	12,87	18,50
				45,50	7,10	13,27	18,95
6	1,6-ГМДИ + эти- лендиамин	202—207	250	45,12	6,74	12,97	19,48
				45,27	6,75	12,83	19,40

* В числителе вычислено, в знаменателе — найдено.

Процесс осуществляли в хлороформе, растворяющем аминоалкоксититана.

Титансодержащие полимочевины представляют собой белые или слегка желтоватые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного координационными связями. Некоторые их свойства представлены в таблице; в ней же для сравнения приведены свойства полимочевины на основе этих диизоцианатов и этилендиамина.

Введение атомов титана в полимерную цепь приводит к определенному увеличению термостойкости полимочевин (таблица, рис. 1).

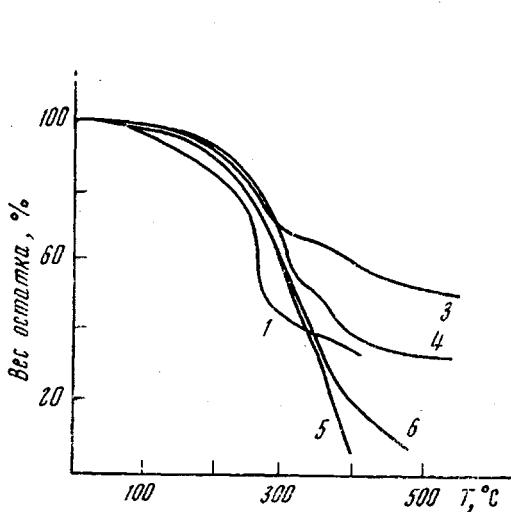


Рис. 1

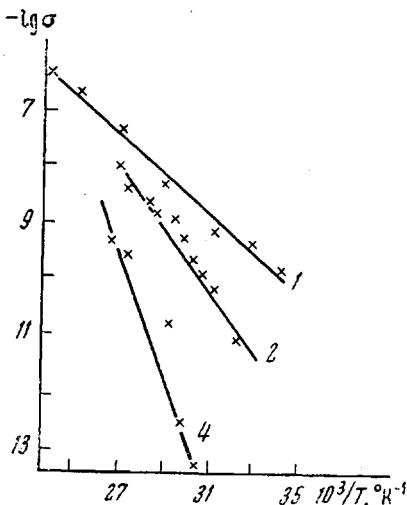


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые полимочевин. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности σ титансодержащих полимочевин от температуры

Потеря в весе для титансодержащих и стандартных полимочевин начинается при одной температуре — около 220° , но скорость уменьшения веса для титансодержащих полимочевин ниже. Это обусловлено тем, что атом титана, вступая в координацию с карбонильным кислородом и азотом мочевинной группы, создает определенную экранирование нестойкой к действию температуры мочевинной группы и тем самым замедляет термодеструкцию.

Полимочевина на основе циклического аминоаллоксититана II и 2,4-ДТИ имеет несколько лучшую термостойкость, чем продукт на основе I и 2,4-ТДИ. В интервале температур $400-450^\circ$ титансодержащие полимочевины сохраняли около 40—55% первоначального веса, в то время стандартные полимочевины разлагались полностью.

Различие в термическом поведении титансодержащих полимочевин обусловлено тем, что кроме атомов металла и сами гетероциклы стабилизируют полимерную цепь вследствие высокой энергии когезии. Причем циклы, входящие в полимерную цепь, стабилизируют ее в большей степени, чем обрамляющие координационные циклы. С другой стороны, в исходном тетра-(2-аминоэтокси)титане уже существует прочная координация за счет двух первичных аминогрупп и, следовательно, стабилизирующая способность атома титана в этом случае ниже.

Наличие атома титана в полимочевинах влияет и на их электрические свойства. Известные органические полимочевины являются диэлектриками; введение атомов титана в полимерную цепь приводит к повышению электропроводности титансодержащих полимочевин (рис. 2).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диизоцианаты перед синтезом очищали перегонкой в вакууме: 2,4-толуилендиизоцианат имел т. кип. $121^\circ/10\text{ mm}$, $n_D^{20} 1,5678$; 1,6-гексаметиллендиизоцианат имел т. кип. $127^\circ/10\text{ mm}$, $n_D^{20} 1,4530$.

Аминоаллоксититаны получали взаимодействием тетрабутооксититана с соответствующим аминоспиртом [2, 3]: тетра-(2-аминоэтокси)титан — т. пл. $50-52^\circ$; 1,7,9,15-тетраокса-4,12-диаза-8-титаноспиро-(7,7)-пентадекан — т. пл. $134-136^\circ$.

Синтез полимочевин. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, помещали раствор аминоаллоксититана в хлороформе и к нему в токе азота при 20° прибавляли по каплям раствор изоцианата. По мере прикальвания раствора изоцианата образующийся полимер выпадал в осадок. После окончания прикальвания реакционную смесь перемешивали 1 час и 12 час. выдерживали при 20° . Полимер отфильтровывали, экстрагировали бензолом 12 час. и сушили до постоянного веса.

Из фильтрата при добавлении диэтилового эфира выделяли вторую фракцию. Все титансодержащие полимочевины характеризуются наличием на ИК-спектрах полос валентных колебаний связей N—H (3250 cm^{-1}), C=O (1640 cm^{-1}), Ti—O (1065 cm^{-1}) и полосы деформационных колебаний связи N—H (1560 cm^{-1}).

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18 VII 1972

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Гольдин, С. Н. Циамо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Авт. свид. 256253, 1970; Бюлл. изобретений, 1969, № 34, 45.
- D. M. Rungi, R. C. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc., 39, 447, 1962; Chem. Abstrs, 58, 12153, 1963.
- Е. В. Кузнецов, Э. К. Игнатьева, Л. А. Эмих, Ж. общ. химии, 39, 1816, 1820, 1969.