

мия» расплава к предыстории растворения и о сохранении в расплаве структуры исходного раствора. Это обуславливает существование различных устойчивых структурных форм полистирола со значительной зависимостью механических свойств расплава (вязкости и энергии активации) от его предыстории. Данные такого рода дополняют известные из литературы [7] факты, отражающие влияние предыстории состояния раствора на структуру и свойства твердых полимеров, полученных из таких растворов.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчева
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Н. П. Красникова, Высокомолек. соед., *B14*, 4, 1972.
2. G. P. Andrianova, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 95, 1975.
3. Г. П. Андрианова, Е. Л. Нарожная, Высокомолек. соед., *A17*, 923, 1975.
4. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1134, 1965.
5. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
6. A. Casale, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Macromolec. Sci., *C5*, 387, 1971.
7. М. К. Курбаналиев, А. А. Тагер, Б. Н. Нарзулаев, Н. С. Расулов, И. К. Дустов, В. Е. Древаль, А. А. Аникеева, Механика полимеров, 1973, 360.

УДК 541.64:536.495

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ХЕЛАТНЫХ ТИТАНОСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

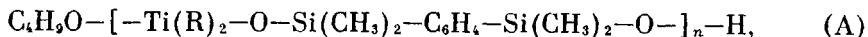
Кривонищенко В. В., Суворов А. Л., Маляренко А. В.

Перспективным классом термостойких полимеров являются полиметаллоорганосилоксаны, в частности полиорганотитаносилоксаны [1]. Для получения таких полимеров могут быть использованы полифункциональные титаносилоксановые олигомеры. Наличие функциональных групп у атома титана придает олигомерам способность к отверждению и образованию сетчатых полимеров. Однако высокая реакционная способность функциональных групп может явиться причиной нежелательных химических превращений олигомеров при термическом воздействии.

Ранее показано, что процесс термической деструкции полифункциональных алcoxититаносилоксановых олигомеров включает в себя реакцию диспропорционирования, обусловленную взаимодействием алcoxититановых фрагментов с полярными титаносилоксановыми группировками молекул и приводящую к деструкции основной цепи полимера с расщеплением связи $Ti-O-Si$ [2]. Исследование реакции диспропорционирования позволило сделать вывод о том, что ее причиной может явиться координационная ненасыщенность атомов титана, вследствие которой происходит координация последних с атомами кислорода силоксановой и титаносилоксановой группировок с образованием комплекса, который при нагревании и перегруппировывается [3]. Следовательно, введение заместителей, обеспечивающих координационную насыщенность атомов титана, должно препятствовать протеканию реакции диспропорционирования и, таким образом, повышать термическую стабильность органотитаносилоксановых олигомеров.

Цель настоящей работы — исследование зависимости реакции диспропорционирования от координационной насыщенности атомов титана и изучение термической стабильности полититанофениленсилоксанов с хелатными группами у атома титана.

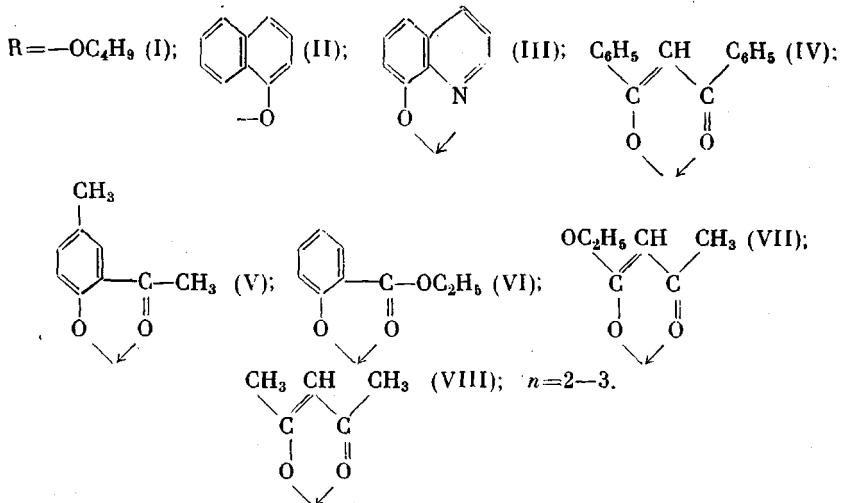
Объектами исследования явились полититанофениленсилоксаны общей формулы



а также соединения, моделирующие их элементарные звенья — полихелатотитаноксаны общей формулы



где



Выбор для исследования олигомеров A-I, A-II, A-III обусловлен необходимостью иметь, с одной стороны, соединения с координационно-ненасыщенными (A-I, A-II) и с координационно-насыщенными (A-III) атомами титана в основной цепи, а с другой стороны — чтобы заместители у атома титана были по возможности пространственно аналогичными (A-II, A-III).

Олигомер A-I получен методом силиконовой конденсации бутилортитаната с *n*-бис-(оксиметилсилил)бензолом [4]. Полихелатотитанофениленсилоксаны A-III — A-VIII получены реакцией гетерофункциональной конденсации *bis*-(хелато)диаллоксититанов с *bis*-(оксиметилсилил)бензолом [4]. Перед испытаниями олигомеры очищены переосаждением из ТГФ в гексан и высушены в вакууме. Олигомер B-III получен гидролизом *bis*-(8-хинолилокси)дигубоксититана в нейтральной среде с последующей поликонденсацией *bis*-(8-хинолилоокси)дигидроксититана по методике [5]. По аналогичной методике получен и олигомер B-IV гидролизом *bis*-(дibenзоилметан)дигубоксититана. Олигомеры очищены экстрагированием пентаном и ТГФ в течение 10 час. в аппарате Сокслета и высушены в вакууме.

B-V получен гидролизом *bis*-(2-окси-5-метилацетофенон)дигубоксититана в избытке воды в нейтральной среде при комнатной температуре в течение 4 суток. Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Термические испытания проведены на дериватографе на воздухе в условиях динамического режима нагревания со скоростью 5 град/мин; навеска образца 100 мг.

ИК-спектры образцов до и после нагревания сняты при комнатной температуре на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КBr. Об устойчивости к диспропорционированию судили по изменению интенсивности полосы поглощения группировки Ti—O—Si в области 900–930 cm^{-1} [6] при нагревании олигомеров до различных температур.

Данные термического анализа свидетельствуют о том, что термоокислительная стабильность олигомеров возрастает в ряду A-I, A-II, A-III. Результаты спектроскопического исследования подтверждают эту зави-

симость. Так, при нагревании А-I и А-II изменения в спектре начинаются уже при 200° и проявляются в уменьшении интенсивности полосы поглощения, характерной для связи Ti—O—Si (920 cm^{-1}) (рис. 1), но в случае А-II уменьшение интенсивности этой полосы поглощения происходит несколько медленнее. В то же время изменения в ИК-спектре А-III наблюдаются лишь после нагревания олигомера выше 300° .

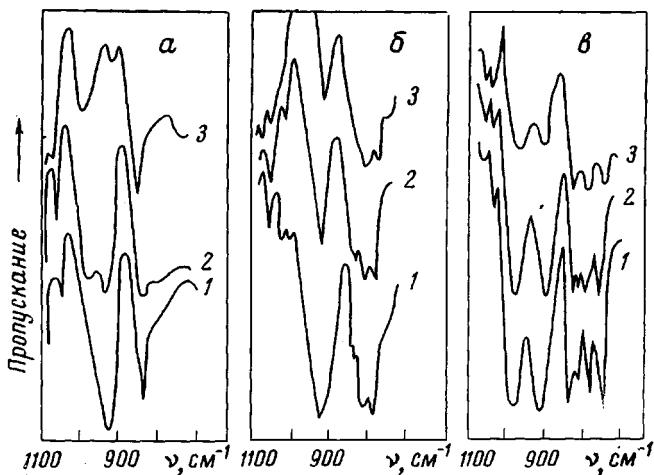


Рис. 1. ИК-спектры полититанофениленсиликсанов — исходных (1) и подвергнутых термообработке при 200 (2) и 300° (3): а — А-I, б — А-II, в — А-III

Разрушение связи Ti—O—Si при нагревании А-I и А-II объясняется наличием реакции диспропорционирования [2]. Полученные сравнительные термогравиметрические и спектроскопические данные свидетельствуют о том, что способность к диспропорционированию падает в ряду олигомеров А-I, А-II, А-III.

Таким образом, введение заместителей, обеспечивающих координационную насыщенность атомов титана, предотвращает реакцию диспропорционирования олигомеров, по крайней мере при 200 — 300° , что ведет к увеличению термической стабильности соединений. В этом случае общая термоокислительная стабильность олигомеров должна определяться окислительной устойчивостью органических групп у титана и кремния.

Результаты динамической термогравиметрии полихелатотитанофениленсиликсанов с различными заместителями у титана показали, что стабильность исследованных олигомеров существенно зависит от химического строения хелатного лиганда у титана, и олигомеры по устойчивости к термоокислению могут быть расположены в ряд А-III \gg А-IV \gg А-V \cong А-VI \cong А-VIII $>$ А-VII.

На рис. 2 и 3, а представлены результаты ТГА и ДТА для первых трех олигомеров этого ряда. Видно, что процесс протекает в несколько стадий. Ход кривых ТГА аналогичен, но они сдвинуты по температуре. Для олигомеров А-V, А-IV, А-III 5%-ная потеря веса наблюдается при температурах 260 , 320 и 430° . При более высоких температурах наступает глубокое разрушение олигомеров, сопровождающееся выделением газообразных и жидкких продуктов. При 750 — 800° остаток представляет собой сумму окислов титана и кремния.

Кривые ДТА исследованных олигомеров отличаются сложностью. Идентифицировать отдельные стадии процесса деструкции полихелатотитанофениленсиликсанов можно, используя модельные соединения — полихелатотитаноксаны. Кривые ТГА, ДТА этих соединений представлены на рис. 2 и 3, б. Видно, что по устойчивости к термоокислению полихелатотитаноксаны располагаются в той же последовательности, что и полититанофени-

ленсилооксаны с аналогичными хелатными группами у атома титана: 5%-ная потеря веса для В-V, В-IV и В-III наблюдается при температурах 175, 300, 420° соответственно (рис. 2).

Анализ кривых ДТА полихелатотитанооксанов позволяет определить температурный интервал реакции окисления хелатных групп у титана, что в дальнейшем дает возможность выделить эту реакцию из суммарного процесса окислительной деструкции полихелатотитанофениленисилооксанов.

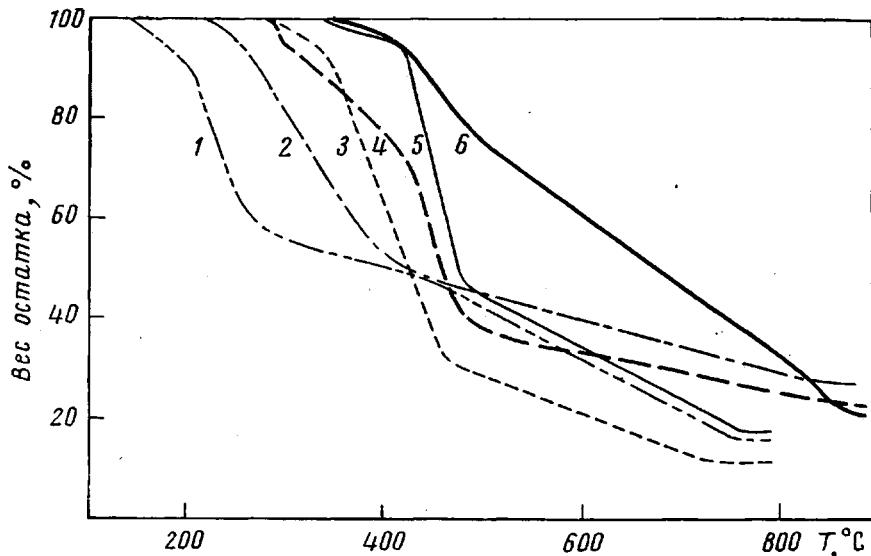


Рис. 2. Кривые ТГА при нагревании на воздухе: 1 – В-V, 2 – А-V, 3 – А-IV, 4 – В-IV, 5 – А-III, 6 – В-III

Так, в процессе термоокисления В-V, В-IV, В-III на кривых ДТА (рис. 3, б) наблюдаются следующие экзотермические эффекты: в температурном интервале 190–220° (кривая 1), пик с максимумом при 290° (кривая 2) и при 440° (кривая 3), отнесенные к реакциям окисления хелатных групп.

Экзотермические эффекты окисления хелатных групп в тех же температурных областях отмечены и на кривых ДТА полихелатотитанофениленисилооксанов.

Совместное рассмотрение результатов ДТА В-IV, В-V и А-IV, А-V показало, что начальная стадия процесса деструкции А-IV и А-V характеризуется окислением хелатных групп у атома титана, так как сопровождающие эти реакции экзотермические эффекты с максимумом при 290° и в температурной области 240–260° отмечены как на кривых ДТА модельных соединений В-IV, В-V, так и на кривых ДТА олигомеров А-IV и А-V (рис. 3). Следующая стадия процесса термоокисления А-IV и А-V также сопровождается экзотермическими эффектами, проявляющимися на кривой ДТА в температурном интервале 300–360° и 270–330° соответственно (рис. 3, а, кривые 1 и 2), что может соответствовать разрушению главной цепи олигомера.

В отличие от олигомеров А-IV и А-V, процесс термоокислительной деструкции А-III, вероятно, начинается с разрыва главной цепи олигомера, так как экзотермическому эффекту окисления хелатной группы с максимумом при 445° предшествует экзотермический пик в температурном интервале 390–410° (рис. 3, а) и уже затем следует отщепление хелатной группы.

Таким образом, полихелатотитанофениленисилооксаны с координационно-насыщенными атомами титана в основной цепи в отличие от алкооксити-

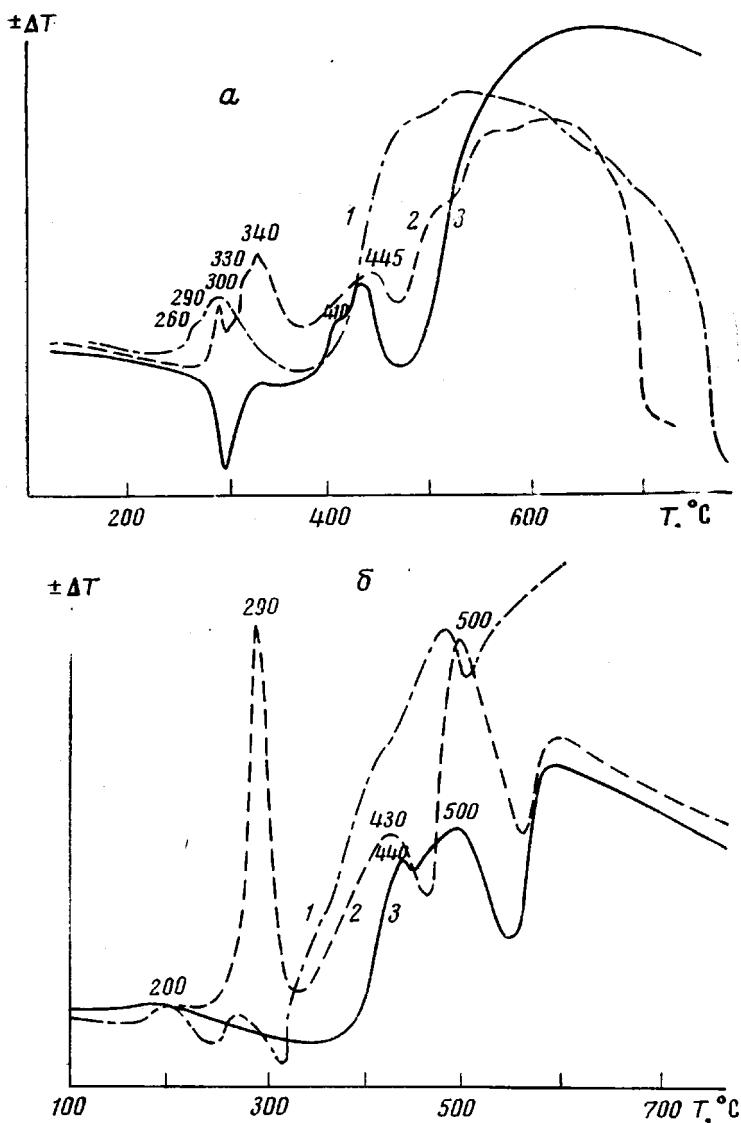


Рис. 3. Кривые ДТА при нагревании на воздухе: *a* – полихелатотитанофенилсилооксанов: 1 – А-V, 2 – А-IV, 3 – А-III; *б* – полихелатотитаноксанов: 1 – В-V, 2 – В-IV, 3 – В-III

титанофенилсилооксанов устойчивы к диспропорционированию, а их термоокислительная стабильность существенно зависит от строения хелатного лиганда у атома титана.

Институт химии Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 269.
2. А. Л. Суворов, А. В. Маляренко, С. С. Спасский, Реакцион. способность органич. соед., 7, 1002, 1117, 1970.
3. А. Л. Суворов, А. В. Маляренко, С. С. Спасский, Международный конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, Москва, 1971, т. 2, стр. 43.
4. А. В. Маляренко, Диссертация, 1971.
5. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. М. Новиков, И. А. Лавыгин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 2138.
6. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, «Химия», 1966, стр. 390.