

УДК 541.64:547.245:536.4

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ЦЕПИ ОЛИГОМЕТИЛСИЛАЗАНОВ НА ПРОЦЕСС ИХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРЕВАНИЯ В ВАКУУМЕ¹

© 2000 г. Г. В. Котрелев*, В. С. Петров**, А. А. Жданов***, Е. В. Лазовская**,
Е. А. Грузинова*, М. Ю. Митрофанов*, Н. В. Абышева*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный институт электроники и математики (технический университет)
109028 Москва, Большой Трехсвятительский пер., 3/12

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Принята в печать 30.03.99 г.

Методом вакуумного термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии в условиях динамического нагревания исследован процесс термодеструкции олигометилсилазана и полиметилэлементосилазанов, содержащих в цепи макромолекул атомы титана и циркония. Получены зависимости характера и интенсивности потерь массы летучих продуктов термодеструкции от температуры и химической структуры полимера. Показано, что процесс термодеструкции олигометилсилазана и полиметилэлементосилазанов в вакууме начинается при сравнительно низких температурах, протекает преимущественно по радикальному механизму и ускоряется при внедрении атомов титана в матрицу силазанового полимера и, напротив, несколько замедляется в определенных температурных интервалах при наличии атомов циркония в силазановой структуре полимера.

Ранее было показано, что олигометилсилазаны (ОМС) – продукты совместного аммонолиза метилтрихлор- и диметилдихлорсиланов, а также продукты каталитической поликонденсации органических силазанов являются керамикообразующими соединениями [1, 2]. Процесс конверсии их в неорганические соединения (SiC ; Si_3N_4) протекает в интервале 200–1800°C. Однако, как следует из указанных работ, а также из работ [3–8], посвященных исследованию термодеструкции полимерных и олигомерных органосилазанов, основные химические реакции, приводящие к карбонизации, карбидизации и нитридизации данных соединений имеют место в интервале 200–800°C. При этом, как правило, основные продукты термического разложения полироганосилазанов – H_2 , NH_3 , CH_4 и другие углеводороды в зависимости от

органического обрамления у атома кремния. В летучих продуктах термодеструкции, как указано в цитируемых работах, не найдено соединений, содержащих кремний. Выход нерастворимых продуктов термодеструкции полироганосилазанов, из которых при более высоких температурах образуются неорганические соединения и керамика, сравнительно высок (60–70%), а для ОМС достигает 85–90% [1].

В последнее время проявляется значительный интерес к предкерамическим полимерам, содержащим не только атомы кремния, но и другие керамикообразующие элементы, такие как титан, цирконий, гафний [9–12]. В этих работах отмечено, что свойства образующейся керамики на основе полиметаллосилазанов значительно выше, чем свойства карбидной и нитридной керамики на основе кремнийорганических полимеров, не содержащих указанных элементов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33443).

Исследования начального процесса конверсии как полиорганосилазанов, так и полиметилэлементосилазанов в неорганические соединения в интервале 200–800°C сводились к определению общих потерь массы (ТГА), тепловых эффектов (ДТА), состава летучих продуктов (ГЖХ) и химического состава твердых остатков. В некоторых случаях также использовали метод ИК-спектроскопии для установления элементов структуры твердых остатков [7].

Цель настоящей работы комплексное изучение реакций, протекающих в ходе термодеструкции ОМС и полиметилэлементосилазанов (ПМЭС) методами ТГА и масс-спектрометрии в условиях динамического нагревания в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОМС формулы $[(\text{Me}_2\text{SiNH})(\text{MeSi}(\text{NH})_{1.5})]$ (I) получали по стандартной методике [13] при соотношении $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 : \text{MeSiCl}_3 = 1 : 1$. По завершении синтеза образец прогревали при 200°C в вакууме в течение 3 ч.

ПМЭС II–IV получали по методике [14]. Соединения II и III синтезировали взаимодействием $(\text{изо-PrO})_4\text{Ti}$ и $(\text{изо-PrO})_4\text{Zr}$ с полимером I с последующим прогреванием образцов при 200°C в вакууме. Полимер IV получали при взаимодействии $(\text{изо-PrO})_4\text{Ti}$ с $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$. Силазаны II–IV по своей структуре представляют полициклические полимеры, растворимые в ароматических углеводородах. Найдено, %: H 7.8; C 28.6; N 20.0; Si 31.6; Ti 7.2; O 4.8 для соединения II; H 6.7; C 27.1; N 11.7; Si 28.2; Zr 12.4; O 13.2 для соединения III и H 7.2; C 28.6; N 8.6; Si 19.4; Ti 21.0; O 15.3 для соединения IV.

Термодеструкцию ОМС и ПМЭС исследовали на установке вакуумного ТГА, оснащенной квадрупольным и омегатронным анализаторами масс [15]. Расстояние прямого пролета летучих продуктов от образца до входа в масс-спектрометр 70 мм. Порог чувствительности приборов по аргону составлял 1×10^{-9} г, диапазон измеряемых масс – от 1 до 200 а.е.м., чувствительность весов 2.1×10^{-7} г. Образцы нагревали от комнатной температуры до 900°C со скоростью 10 град/мин. Начальное давление в системе 1×10^{-5} Па. Энергия электронного удара при ионизации составляла 70 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие потери массы образцов I–IV в процессе динамического нагревания в вакууме. На рис. 2 представлены зависимости скорости изменения массы

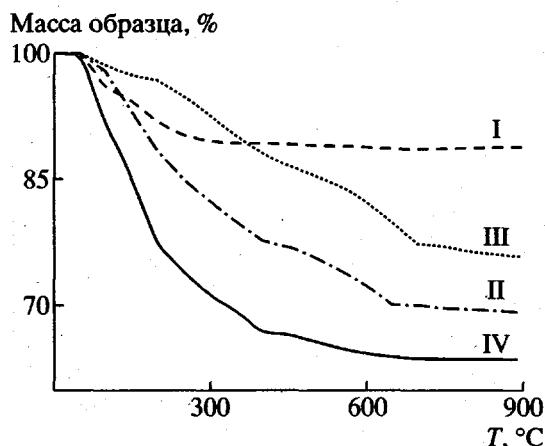


Рис. 1. Изменение массы образцов I–IV от температуры.

от температуры для характеристических ионов и суммарные кривые. Эти кривые имеют полимодальный характер, причем первый максимум суммарных скоростей потерь массы для всех образцов достигался при 75°C, а начальная температура термодеструкции для ОМС и ПМЭС в вакууме приближалась к комнатной. Такого смещения начала разложения в сторону низких температур, для в общем-то термостойкого класса соединений, ранее не отмечали.

Другой характерной особенностью термодеструкции ОМС и ПМЭС в вакууме явилось выделение значительного количества H_2 , вклад которого в общие потери массы превышал вклад любого другого газообразного продукта, чего не наблюдалось при исследовании термодеструкции полиорганосилазанов и полиорганоэлементосилазанов в нейтральных средах.

Для исходного соединения I общие потери массы по данным ТГА (рис. 1) составляли 11.3%. Наиболее интенсивно процесс протекал при 75 и 170°C. Выше 350°C потери массы были незначительны. В масс-спектрах найдены интенсивные пики фрагментарных ионов со значением $m/z = 1, 2, 14–18$, а также пики слабой интенсивности ($I < 1\%$) с $m/z = 12, 13, 19, 24–32, 37–44$. Из рис. 2 видно, что основной вклад в общие потери массы вносил прежде всего H_2 (более 50%), затем CH_4 , NH_3 и H_2O . Выделялось также незначительное количество C_2H_4 и других углеводородов.

Учитывая общие потери массы, высокое содержание H_2 в продуктах термодеструкции, химический состав образца (для исходного соединения I найдено, %: C 26.0; H 8.3; Si 40.4; N 25.3), можно предположить, что наряду с карбидизацией и нитридацией в данном случае интенсивно проте-

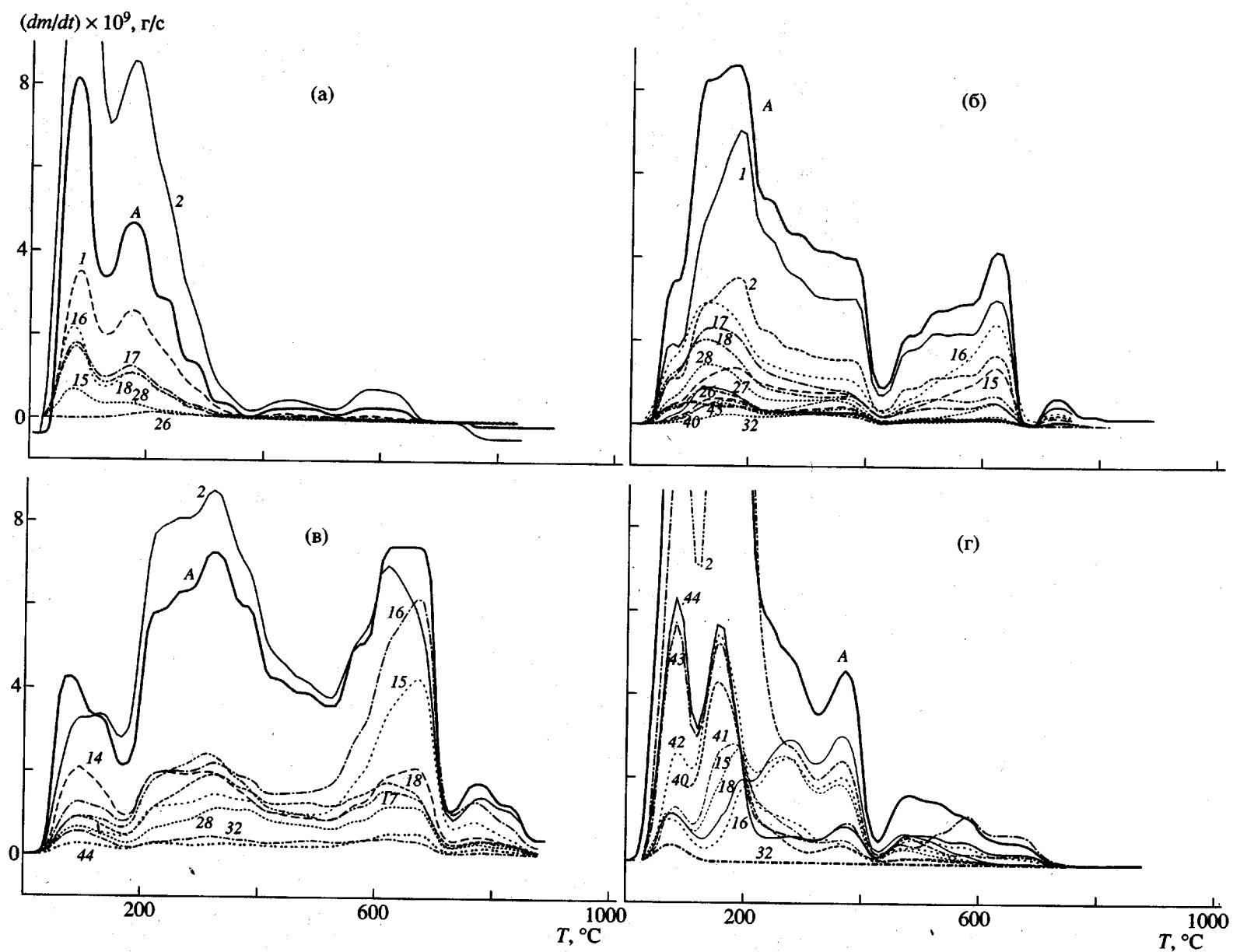


Рис. 2. Температурные зависимости скорости изменения массы летучих продуктов термодеструкции для образцов I (а), II (б), III (в) и IV (г). Цифрами обозначены кривые для фрагментарных ионов с соответствующими m/z . Суммарная кривая A дана в масштабе 1 : 4.

кал процесс карбонизации с образованием свободного углерода, что хорошо согласуется с результатами работы [1].

Потери массы при термодеструкции соединения II в условиях динамического нагревания в вакууме составляли 31% (рис. 1), что значительно выше, чем для того же образца в среде аргона (22.3%) [14] и чем для образца I. На кривых (рис. 2б) наблюдались максимумы при 75, 170, 350 и 620°C с некоторым сдвигом в ту или иную сторону для характеристических ионов, и минимум при 430°C, который позволяет разделить процесс на две стадии и свидетельствует о смене механизма термодеструкции при переходе от первой стадии ко второй. Потери массы, как и для образца I, начались при комнатной температуре, однако пики с максимумами 75 и 170°C имели противоположное отношение интенсивностей, (по сравнению с тем, которое наблюдалось для соединения I), т.е. при 75°C процесс шел медленнее, чем при 170°C.

В масс-спектрах продуктов термодеструкции образца II имелись пики фрагментарных ионов с $m/z = 1, 2, 12-19, 24-32, 35$ и $37-46$. Наиболее интенсивны были пики ионов с $m/z = 1, 2, 15-18, 26-28, 32$ и $40-45$. Относительное количество H_2 в продуктах термодеструкции (рис. 2б) ниже, чем для образца I и сопоставимо с количеством CH_4, NH_3 и H_2O . В продуктах термодеструкции соединения II значительно увеличилось содержание C_2H_4 и других предельных и непредельных углеводородов.

Для цирконийсодержащего ПМЭС III общие потери массы составляли 24.5%, что несколько выше, чем для него же в среде аргона (21.5%) [14]. На кривых, характеризующих интенсивность выделения летучих продуктов в процессе термодеструкции (рис. 2в), наблюдали несколько максимумов, из которых наиболее интенсивны максимумы при 75, 320, 620°C, и два минимума при 170 и 430°C, в результате чего процесс термодеструкции можно разделить на три стадии. В масс-спектрах продуктов термодеструкции образца III имелись пики фрагментарных ионов с $m/z = 2, 12-18, 26-28, 32, 40, 42, 44, 54$ и 56. Основной вклад в общие потери массы на первой и второй стадии вносили H_2 . Следует особо отметить малую скорость процесса при 170°C, в то время как для всех остальных исследованных нами соединений при данной температуре наблюдался максимум на кривых выхода летучих продуктов. Интенсивные потери массы происходили на третьей стадии с максимумом при 620°C, причем на этой стадии основной вклад в потери массы вносили CH_4 .

Наиболее высокие потери массы (36%) по данным ТГА (рис. 1) характерны для ПМЭС IV с со-

держанием Ti в силазановой матрице до 21%. Такие потери массы, учитывая химический состав образца, возможны не только за счет H_2 и углеводородов, но и в значительной степени за счет соединений, содержащих азот и кислород, что и подтверждают данные масс-спектров (рис. 2г, табл. 1). На кривых выхода летучих продуктов найдены характеристические максимумы при 75, 170, 370 и 620°C и минимум при 430°C, разделяющий процесс на две стадии. Однако основные потери массы происходили на первой стадии, и преимущественно в интервале температур с максимумом при 170°C. При этом основной вклад в потери массы вносили H_2 и соединения, дающие фрагментарные ионы с m/z от 40 до 44. Это, по-видимому, обусловлено предысторией образца и прежде всего структурными различиями соединения IV от образцов II и III.

Соединения силазановой природы являются гигроскопичными веществами и, поглощая влагу из воздуха, медленно гидролизуются с выделением NH_3 и образованием силанолов и силоксанов. То же относится к ПМЭС, в ИК-спектрах которых были найдены полосы поглощения, характерные для адсорбированной воды [14].

Синтез и последующие операции по очистке образцов ОМС и ПМЭС производили в стандартной химической посуде, в результате чего неизбежно присутствие в образцах микропримесей ионов щелочных металлов. Такие же примеси могли содержаться в образцах, использованных для изучения термодеструкции полиорганосилазанов в работах [1-8]. Предварительное нагревание данных соединений при 200°C приводит к образованию силиламидов щелочных металлов, которые, как показано в работах [7, 16], являются инициаторами радикальных реакций. Процесс инициирования в условиях термодеструкции проходит через восстановление органосилазанов силиламидами до анионрадикала с распадом последнего на анион и азотцентрированный радикал. Затем имеют место реакции замещения органических групп у атома кремния на силазанильные группы и другие радикальные реакции, ответственные за выделение летучих продуктов термодеструкции [7].

Аналогичное развитие термодеструкции по мере повышения температуры можно было ожидать для образцов I-IV. Так, выделение NH_3 и H_2O можно было бы объяснить протеканием ионных реакций, характерных для данных систем в условиях эксперимента, а выделение CH_4 и некоторых углеводородов при 170°C и выше – как следствие радикальных реакций замещения метильных групп у атома кремния на силазанильные с после-

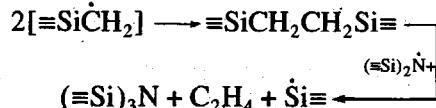
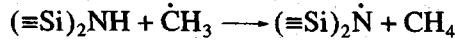
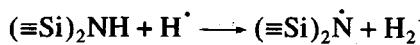
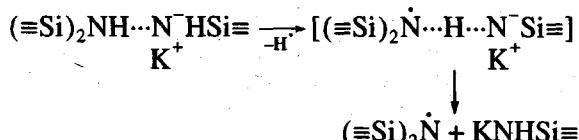
Таблица 1. Данные масс-спектрометрического анализа для полимеров I–IV в точках максимума выделения летучих продуктов термодеструкции

Образец	Температура деструкции, °C	Относительная интенсивность сигналов фрагментарных ионов с различным <i>m/z</i>														
		1	2	15	16	17	18	26	27	28	32	40	41	42	43	44
I	75	207	1000	101	128	110	102	—	14	43	9	7	—	—	—	—
	170	296	1000	127	129	146	131	17	35	46	9	10	—	—	—	—
	620	106	1000	86	43	48	49	10	18	24	—	—	—	—	10	14
II	75	1000	667	304	833	667	667	232	152	406	239	101	72	51	—	72
	170	1000	520	197	419	328	293	121	131	207	66	96	81	86	45	76
	620	1000	583	455	800	200	255	72	78	189	67	61	44	44	61	83
III	75	—	1000	183	298	224	183	73	73	120	89	73	—	60	—	44
	320	—	1000	226	323	239	260	73	83	167	59	142	—	142	—	35
	620	—	827	690	1000	203	221	57	71	177	44	44	—	44	—	88
IV	75	—	1000	99	110	128	99	—	—	134	35	174	116	238	488	546
	170	—	1000	77	57	—	66	—	—	57	—	208	134	257	243	260
	370	—	933	633	833	133	1000	—	—	133	—	133	200	167	333	233
	620	—	1000	—	—	—	—	—	—	167	—	83	83	250	250	333

дующим отрывом атома водорода у соответствующей группы, а также реакций рекомбинации. Однако наблюдаемое нами даже для ОМС выделение H_2 , CH_4 , C_2H_4 и других углеводородов в условиях вакуума при сравнительно низких температурах было для нас неожиданным. При этом выделение сравнительно большого количества H_2 не могло быть обусловлено только миграцией атома водорода при распаде анион-радикала от группы NH к атому кремния с последующей дегидроконденсацией групп NH и SiH . Наблюданное нами количество H_2 значительно превышало то, которое могло бы образоваться за счет дегидроконденсации, исходя из общего возможного содержания групп NH в образцах.

По-видимому, выделение H_2 , прежде всего на начальных стадиях термодеструкции ОМС, обусловлено отличием механизма инициирования деструкции силазанов с метильными группами от

аналогичного механизма для фенил- и алкенилсодержащих органосилазанов



Восстановление ОМС и последующие радикальные реакции протекали при сравнительно низких температурах, поскольку ингибирирование таких реакций кислородом, как отмечено в работе [7], в условиях вакуума незначительно.

Введение атомов Ti и Zr в матрицу силазанового олигомера (образцы II–IV), хотя и не меняет кардинально общий характер термодеструкции, но существенно влияет на скорость процесса, положение максимумов и минимумов выделения летучих продуктов и соотношение пиков характеристических ионов в зависимости от содержания Ti или Zr в исходном ОМС и от температуры.

Так, наблюдаемое ускорение термодеструкции ПМЭС II и ПМЭС IV на начальной стадии процесса (рис. 1 и 2) скорее всего связано со специфическим влиянием титанамидных связей в полимере, способных к гомолитическому разрыву с образованием аминильных радикалов [17, 18]. В результате возрастают скорость инициирования и соответственно увеличивается скорость радикальных реакций, приводящих к выделению летучих продуктов.

В масс-спектрах всех образцов был найден фрагментарный ион с $m/z = 32$, интенсивность пика которого существенно зависела от содержания переходного металла в образце и от температуры и превосходила интенсивность фонового сигнала с указанной массой в контрольном измерении на два порядка. В соответствии с интерпретацией масс-спектров органических соединений [19] этот ион скорее всего относится к гидразину и его монозамещенным производным. Образование таких соединений возможно в результате рекомбинации азотцентрированных радикалов с последующим гидролизом, алкоголизом или силенолизом силилгидразинпроизводных в процессе термодеструкции.

Значительный вклад в потери массы при термодеструкции ПМЭС II–ПМЭС IV вносят соединения, дающие в масс-спектре фрагментарные ионы с $m/z = 40$ – 44 , которые, в соответствии с литературными данными [19, 20], можно отнести к непредельным углеводородам, алифатическим нитрилам и аминам. Наиболее ярко это проявилось для образца IV с высоким содержанием Ti в полимере, где вклад в общие потери массы изопропиламина (характеристический ион с $m/z = 44$) достигал 10%.

Выделение указанных выше азотсодержащих соединений в процессе термодеструкции ПМЭС в условиях динамического нагревания в вакууме и их количественный вклад в общие потери массы образца зависел от предыстории этих полимеров. По-видимому, уже на стадии синтеза по мере накопления в полимере амидных связей существенную роль играли побочные радикальные реакции, приводящие к дефектной структуре полимера с включением в нее группировок со связями N–N, N–C и N=C.

Что касается цирконийсодержащего полимера III, то в данном случае, судя по общим потерям массы и выходу углеводородов, роль радикальных реакций на начальной стадии процесса ниже, чем для титансодержащих полисилазанов. Это находится в согласии с работой [18], из которой следует, что скорость инициирования радикальных реакций для соединений со связями Ti–N выше, чем для соединений со связями Zr–N. Кроме того, цирконийазотсодержащие полимеры склонны к образованию имидных группировок в условиях, близких к условиям синтеза полимера III [18]. В свою очередь, по данным работы [21], соединения, содержащие цирконийимидные группы, активируют связи C–H, т.е. в определенном температурном интервале способны присоединять молекулы метана и других углеводородов к связи Zr=N. Возможно, именно образованием цирконийимидных связей в образце III и присоединением части выделившегося в процессе термодеструкции метана и других углеводородов обусловлено наличие минимума при 170°C на кривых выхода летучих продуктов (рис. 2в).

В табл. 2 приведены кажущиеся энергии активации термодеструкции образцов I–IV и энергии активации процессов образования характеристических ионов для различных температурных интервалов. Самая высокая энергия активации, равная 98.0 кДж/моль, получена для ОМС I в начальной стадии; она мало отличалась от величины 90.1 кДж/моль, приведенной в работе [3]. Полученные значения энергий активации термодеструкции для всех полимеров невелики и свидетельствуют о преимущественно радикальном характере процесса термического разложения ПМЭС в вакууме.

Таким образом, из рассмотренных результатов очевидно, что процесс термодеструкции ОМС и ПМЭС в условиях динамического нагревания в вакууме носит в целом радикальный характер с примесью гетеролитических конденсационных реакций. При этом атомы Ti в силазановой матрице ускоряют процесс и способствуют более

Таблица 2. Значения общих энергий активации процесса термодеструкции полимеров I–IV и энергий активации по характеристическим ионам

Образец	Температурный интервал, °C	Общая энергия активации E_a , кДж/моль	Энергия активации (кДж/моль) по характеристическим ионам с различным m/z							
			1	2	16	17	18	28	32	44
I	0–100	98.02 ± 15.77	98.07 ± 10.86	78.54 ± 7.54	70.68 ± 5.92	79.65 ± 8.32	71.75 ± 5.88	71.0 ± 5.98	—	—
	100–240	18.66 ± 1.11	20.41 ± 1.11	17.52 ± 1.08	17.13 ± 1.18	19.89 ± 1.09	19.35 ± 1.07	18.18 ± 0.84	—	—
	240–380	20.02 ± 0.77	20.27 ± 0.64	19.47 ± 0.61	18.37 ± 0.61	19.19 ± 0.84	17.95 ± 0.74	17.88 ± 0.65	—	—
	540–680	48.14 ± 7.97	38.0 ± 4.82	43.62 ± 5.73	29.42 ± 3.78	34.33 ± 5.37	25.62 ± 18.18	35.23 ± 3.43	—	53.17 ± 6.73
II	0–430	31.0 ± 2.67	30.86 ± 1.99	30.49 ± 2.03	21.15 ± 1.07	22.17 ± 1.06	24.11 ± 1.62	22.39 ± 1.15	18.86 ± 1.05	25.74 ± 1.1
	430–680	29.08 ± 4.43	27.95 ± 3.53	28.24 ± 3.6	28.65 ± 3.75	21.67 ± 2.75	23.43 ± 2.55	21.49 ± 3.3	25.98 ± 2.67	25.7 ± 3.08
III	0–160	21.4 ± 2.39	—	19.53 ± 1.98	17.4 ± 1.86	19.0 ± 1.85	16.58 ± 1.74	14.05 ± 1.58	12.2 ± 1.72	—
	160–490	13.76 ± 0.22	—	12.25 ± 0.17	11.3 ± 2.75	12.6 ± 0.22	15.54 ± 0.18	15.05 ± 0.28	11.21 ± 0.27	—
	490–750	28.87 ± 2.2	—	24.43 ± 1.9	44.2 ± 3.0	23.57 ± 1.8	25.08 ± 1.73	27.96 ± 2.04	23.24 ± 1.41	—
IV	0–130	87.09 ± 13.3	—	82.08 ± 8.59	55.95 ± 4.61	73.72 ± 8.3	77.25 ± 9.24	76.03 ± 8.76	—	78.62 ± 8.29
	130–230	28.42 ± 1.23	—	39.17 ± 0.43	28.7 ± 3.49	9.74 ± 1.1	30.66 ± 2.7	26.45 ± 0.88	—	31.16 ± 0.3
	330–430	17.7 ± 3.07	—	33.43 ± 2.86	52.97 ± 2.68	42.98 ± 3.09	57.14 ± 3.01	37.23 ± 3.0	—	31.52 ± 2.96
	430–620	40.26 ± 3.71	—	9.79 ± 2.04	—	—	—	17.58 ± 1.88	—	19.82 ± 1.89

полному удалению углерода и водорода, что характерно для процесса нитридизации и, в случае наличия химически связанного кислорода в образце, оксидизации предкерамических полимеров при конверсии их в неорганические соединения. При наличии атомов Zr в ПМЭС вклад радикальных процессов уменьшается и одновременно с нитридизацией и оксидацией полимерной массы в условиях термодеструкции протекают процессы карбидизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазаев В.А., Цапук А.К., Ефимова А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 9. С. 1504.
2. Мазаев В.А., Котрелев Г.В., Жданов А.А., Казакова В.В., Миклин Л.С., Домашенко Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 416.
3. Скороходов И.И., Дицент В.Е., Жинкин Д.Я., Левитанская Г.Н. // Пласт. массы. 1967. № 10. С. 39.

4. Вишневский Ф.Н., Гориславская Ж.В., Жинкин Д.Я., Климентов Б.Н., Малонова Г.Н., Скороходов И.И. // Пласт. массы. 1973. № 9. С. 18.
5. Вишневский Ф.Н., Жинкин Д.Я., Климентов Б.Н., Константиненко Л.М., Скороходов И.И. // Пласт. массы. 1972. № 3. С. 22.
6. Вишневский Ф.Н., Жинкин Д.Я., Попков К.К., Моргунов М.М., Скороходов И.И. // Пласт. массы. 1972. № 5. С. 18.
7. Жданов А.А., Котрелев Г.В., Казакова В.В., Толчинский Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1290.
8. Васильева Т.В., Чукова В.М., Киреев В.В., Членова Л.Г., Бебчук Т.С., Музафарова М.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 11. С. 1801.
9. Takeda Y., Takamizawa M., Hayashida A. Eur. pat. 0417526. B1. 1995.
10. Myers R.E. Pat. 5256487 USA. 1993.
11. Takeda Y., Hayashida A. Pat. 5296418 USA. 1994.
12. Shimizu Y., Nakahara H., Aoki T., Funayama O., Isoda T. Pat. 5436398 USA. 1995.
13. Жинкин Д.Я., Маркова Н.В., Соболевский М.В. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. № 1. С. 262.
14. Котрелев Г.В., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Свистунов В.С., Захаров А.И., Абышева Н.В. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 3. С. 488.
15. Петров В.С., Табачникова Н.А., Фонарев Г.С., Васильевский В.В., Алешина С.А. // Изв. вузов. Радиоэлектроника. 1996. № 1/2. С. 25.
16. Жданов А.А., Котрелев Г.В., Казакова В.В., Грузинова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 623.
17. Fix R.M., Gordon R.G., Hoffman D.M. // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 235.
18. Fix R.M., Gordon R.G., Hoffman D.M. // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 1138.
19. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. С. 172.
20. Каталог сокращенных масс-спектров. Новосибирск: Наука, 1981.
21. Cummins C.C., Baster S.M., Wolezansky P.T. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8731.

Effect of Titanium and Zirconium Atoms Incorporated into Oligo(methylsilazanes) on Their Thermal Degradation under Dynamic Heating in Vacuum

G. V. Kotrelev*, V. S. Petrov**, A. A. Zhdanov***, E. V. Lazovskaya**,
E. A. Gruzinova*, M. Yu. Mitrofanov*, and N. V. Abysheva*

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

** Moscow State Institute of Electronic Engineering (Technical University),
Boil'shoi Trekhsvyatskii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

*** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The thermal degradation of oligo(methylsilazane) and poly(methylelementsilazanes) containing titanium and zirconium atoms was studied by vacuum thermogravimetric analysis and mass spectrometry under the conditions of dynamic heating. For the volatile products of thermal degradation, the character and the intensity of the weight loss were studied as a function of temperature and the chemical structure of polymer. It was shown that the thermal degradation of oligo(methylsilazane) and poly(methylelementsilazanes) in vacuum begins at relatively low temperatures, proceeds for the most part by the radical mechanism, and accelerates upon incorporation of titanium atoms into the matrix of silazane polymer. On the contrary, the process under study somewhat decelerates within certain temperature intervals if the silazane polymer contains zirconium atoms.