

ПОЛИОРГАНОТИТАНОСИЛОКСАНЫ

III. СИНТЕЗ

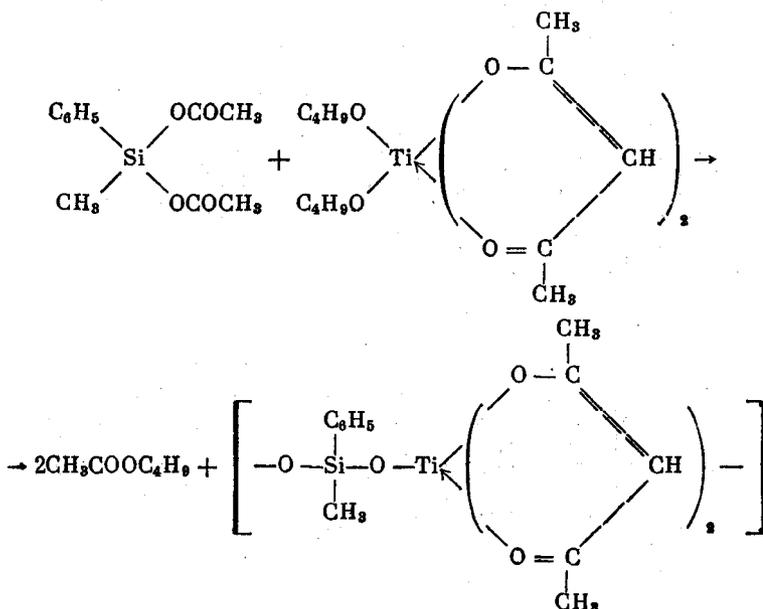
ПОЛИ-БИС-(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ)ТИТАНОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ
НА ОСНОВЕ БИС-(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ)ДИБУТОКСИТИТАНА

К. А. Андрианов, Ш. В. Пичжадзе

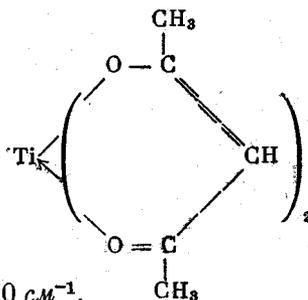
В предыдущих сообщениях [1, 2] нами указывалось о возможности синтеза поли-бис-(ацетилацетонат)титаноорганосилоксанов при применении в качестве титанового мономера бис-(ацетилацетонат)дихлортитана. Однако в условиях, описанных ранее, нам не удалось сохранить начальное атомное соотношение кремния и титана в поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксане [1].

В данной работе рассматривается синтез полихелатотитанометилфенилсилоксана на основе бис-(ацетилацетонат)дибутоксититана. Для этой цели изучали реакцию гетерофункциональной конденсации метилфенилдиацетоксисилана с бис-(ацетилацетонат)дибутоксититаном и реакцию совместного гидролиза метилфенилдиэтоксисилана с тем же титаносодержащим мономером.

Исследование показало, что в процессе нагревания при 165° наблюдается выделение бутилацетата с значительной скоростью. В соответствии с количеством выделяющегося бутилацетата увеличивается вязкость продукта конденсации. Так, например, за 2 часа нагревания при 165° выделяется бутилацетат в количестве 95%. Дальнейшее нагревание приводит к незначительному выделению бутилацетата и изменению вязкости (рис. 1). Исследование продуктов реакции показало, что процесс протекает по следующей схеме:



Данные изучения ИК-спектров полученного полимера показали, что наблюдается полоса поглощения в области 917 см^{-1} , что характерно для связи Ti — O в группе Ti — O — Si; наблюдаются также полосы поглощения для группы



в области $1370, 1520, 1570 \text{ см}^{-1}$.

Синтез полихелатотитанометилфенилсилоксана был осуществлен также реакцией совместного гидролиза метилфенилдиатоксисилана и бис-(ацетилацетонат)дибутоксититана в толуольной среде. При проведении

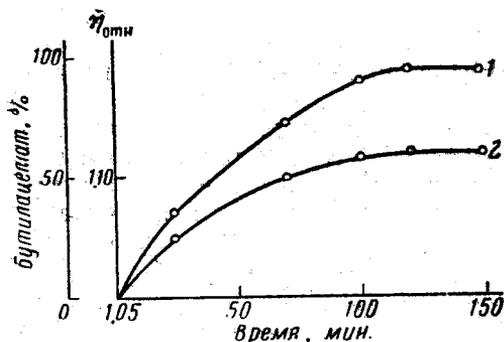


Рис. 1. Взаимодействие метилфенилдиатоксисилана с бис-(ацетилацетонат)дибутоксититаном:

1 — количество выделившегося бутилацетата, %;
2 — изменение относительной вязкости 10% толуольного раствора полимера

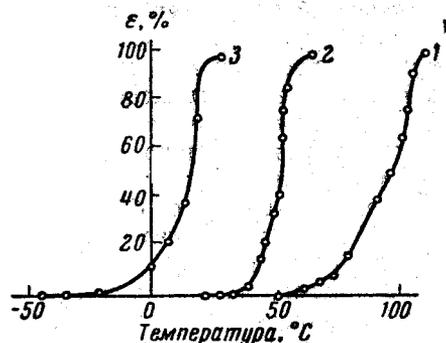
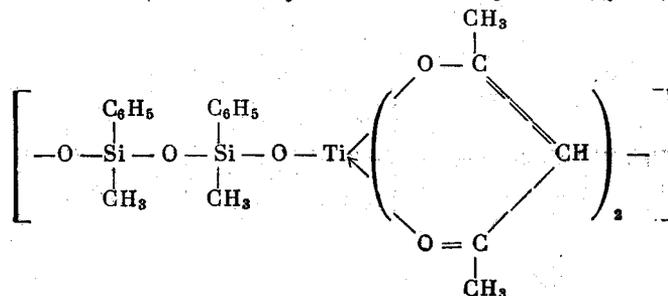


Рис. 2. Термомеханические кривые поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксанов:

1 — Si : Ti = 1 : 1; 2 — Si : Ti = 2 : 1; 3 — Si : Ti = 8 : 1

реакции согидролиза образуются полимеры с различной растворимостью. Получается полимер, растворимый в толуоле, но наряду с этим образуется полимер, растворимый в воде.

Исследование полимеров показало, что полимер, растворимый в воде, содержит титан в большем количестве, чем полимер, растворимый в толуоле. Так, элементарный анализ растворимого в воде полимера показал (%): С 10,94; 10,96; Н 3,39; 3,24; Ti 37,79; 37,47; химический анализ поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксана, растворимого в толуоле, соответствует соотношению атомов кремния к титану, равному 2 : 1, вместо 1 : 1, взятых в реакцию согидролиза. По данным анализа элементарное звено цепи молекулы соответствует следующему:



Изучение термомеханических свойств полученных полимеров показало, что с увеличением соотношения числа атомов кремния к титану в полимере температура стеклования смещается в область низких температур.

На рис. 2 показаны термомеханические свойства поли-*бис*-(ацетилацетонат) титанометилфенилсилоксанов с соотношением атомов кремния к титану 1 : 1, 2 : 1 и для сравнения взяты поли-*бис*-(ацетилацетонат)-титанометилфенилсилоксан с соотношением атомов кремния к титану, равным 8 : 1 (описанный в предыдущем сообщении [1]).

Из рассмотренного можно заключить, что с увеличением содержания титана повышается температура стеклования. Растворимость поли-*бис*-(ацетилацетонат) титанометилфенилсилоксанов, нагретых при различных температурах, зависит от соотношения атомов кремния к титану, т. е. от содержания титана.

Из таблицы видно, что чем больше содержание титана в полимере, тем быстрее теряет он способность полного растворения после нагревания при высокой температуре. Полимеры в растворимой форме имеют невысокий молекулярный вес: молекулярный вес продукта совместного гидролиза метилфенилдиэтоксисилана с *бис*-(ацетилацетонат)дибутоксититаном, определенный методом светорассеяния, был равен 12100.

Экспериментальная часть

Для работы применяли: метилфенилдиэтоксисилан, т. кип. 75—78°/4 мм, метилфенилдиэтоксисилан, т. кип. 127—130°/6 мм, *бис*-(ацетилацетонат)дибутоксититан, синтезированный по методу, описанному в литературе [3].

Гетерофункциональная конденсация метилфенилдиэтоксисилана с *бис*-(ацетилацетонат)дибутоксититаном. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой с масляным затвором, отводной трубкой с приемником для летучих продуктов, помещали 20,04 г (0,048 моля) *бис*-(ацетилацетонат)дибутоксититана и 11,56 г (0,048 моля) метилфенилдиэтоксисилана. Реакционную колбу помещали в масляную баню, нагретую до 165°. Температуру в реакционной колбе поддерживали постоянной в течение всего опыта. Опыт заканчивали тогда, когда прекращался отгон бутилаце-

Растворимость поли-*бис*-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксанов (в %)

Растворитель	Время нагревания, температура, °С					
	без на- гревания	5 час., 160°	2 час., 200°	без на- гревания	5 час., 160°	2 час., 200°
Толуол Этиловый спирт Ацетон Четыреххлористый уг- лерод	100	50	52	100	58,8	60
	100	47,9	14,4	100	14,2	11,4
	100	36,5	40,1	100	72	46,1
	100	100	52	100	100	60
	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100

тата и вязкость полимера оставалась постоянной. Было выделено 11,02 г бутилацетата, что составляет 95% от теоретического. Полученный полимер представляет собой твердый продукт коричневого цвета, хорошо растворимый в органических растворителях.

Найдено, %: С 50,43; 50,70; Н 5,83; 5,96; Si 7,42; 7,34;
Ti 11,54; 11,70.
[C₁₇H₂₂SiO₆Ti]_n. Вычислено, %: С 51,25; Н 5,52; Si 7,28;
Ti 12,07

Совместный гидролиз метилфенилдиэтоксисилана с бис-(ацетилацетонат)дibuтоксититаном. Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу помещали 50 мл воды и 75 мл толуола. Из капельной воронки при перемешивании вводили смесь 7,76 г метилфенилдиэтоксисилана и 15,25 г бис-(ацетилацетонат)дibuтоксититана, растворенного в 50 мл толуола. После окончания согидролиза смесь перемешивали в течение 30 мин., после чего водный слой отделили от толуольного. Толуол отгоняли под уменьшенным давлением. Получили 11 г полимера ярко-красного цвета; выход 73% от теоретического.

Найдено, %: С 54,25; 54,08; Н 6,23; 6,24; Si 10,45; 10,26;
Ti 8,39; 8,18.
[C₂₄H₂₀Si₂O₇Ti]_n. Вычислено, %: С 53,93; Н 5,61; Si 10,48;
Ti 8,98.

Растворимость полимеров и термомеханические свойства исследовали по методу, описанному в литературе [4, 5].

Выводы

1. Синтезированы поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксаны и исследованы их элементарный состав, ИК-спектры, термомеханические свойства и растворимость.

2. Установлено, что температура стеклования поли-бис-(ацетилацетонат)титанометилфенилсилоксана зависит от соотношения атомов кремния к титану в полимере.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, И. В. Бочкарева, Высокомолек. соед., 3, 1321, 1961.
2. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, И. В. Бочкарева, Высокомолек. соед., 4, 256, 1962.
3. В. А. Уахамото, С. Камбага, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4344, 1957.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, И. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

POLYORGANOTITANOSILOXANES. III. SYNTHESIS OF POLY BIS-(ACETYLACETONATE) TITANOMETHYLPHENYLSILOXANES FROM BIS-(ACETYLACETONATE)DIBUTOXYTITANIUM

K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze

Summary

Poly-bis-(acetylacetonate) titanomethylphenylsiloxanes have been synthesized and their elementary composition, IR spectra, thermomechanical properties and solubilities have been investigated. It has been found that the glass temperature of these polymers depends upon their silicon to titanium ratio.