

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1965

УДК 678.01 : 54+678.84

## СИНТЕЗ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНОФЕНИЛСИЛОКСАНА

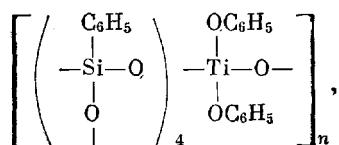
*Т. П. Авилова, В. Т. Быков, В. П. Маринин,  
Н. П. Шапкин*

Хлорированием полититанофенилсилоксана, синтезированного по известной методике [1] из тетрафеноксититана и фенилтригидроксисилана, нами получен полититано(хлорфенил)силоксан (ПТХФС).

Исходный полититанофенилсилоксан (ПТФС) представляет собой твердый продукт светло-коричневого цвета с т. разм. 30—35°. Он легко растворяется в бензоле, толуоле,  $\text{CCl}_4$ , ацетоне и не растворяется в петролейном эфире.

По данным анализа, он содержит 14,13% Si, и 6,11% Ti; отношение Si : Ti = 4,0. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, равен 2100. В полимере качественно открыто присутствие феноксигрупп [2].

На основании данных анализа и полного соответствия условий синтеза по известному методу мы придаем полученному веществу следующую формулу:

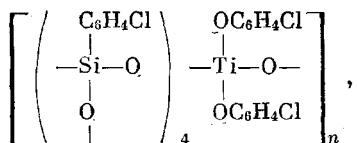


где  $n = 2,6$ .

Теоретическое содержание в продукте, отвечающем данной формуле, составляет: 13,7% Si; 5,9% Ti.

ПТХФС получен обработкой ПТФС активированным хлором в среде  $\text{CCl}_4$ ; он представляет собой твердое вещество коричневого цвета с т. разм. 40—45°, растворяется в ацетоне,  $\text{CCl}_4$ , бензоле и толуоле.

По данным анализа, ПТХФС содержит 10,74% Si, 4,9% Ti, 22,7% Cl. Отношение числа атомов кремния к числу атомов титана равно 3,7. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, равен 3200. По данным анализа, веществу можно приписать следующую формулу:



где  $n = 3,2$ .

В предполагаемом соединении теоретически содержится: 10,0% Si, 4,7% Ti, 20,1% Cl.

Фракционирование исходного и хлорированного полимеров проводили методом дробного осаждения [3]. Были выделены 4 фракции, которые сохраняют вид исходного продукта (табл. 1).

Таблица 1  
Характеристика продукта и его фракций

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Si/Ti	Мол. вес.	Коэффициент полимеризации, $n$
		Si	Ti	Cl			
ПТФС		14,13	6,11	—	4,0	2100	2,6
I фракция	36,8	13,19	5,59	—	4,1	1000	1,2
II "	15,2	13,89	6,10	—	3,9	1500	1,9
III "	23,5	14,20	6,09	—	3,9	2400	3,0
IV "	20,4	13,56	5,97	—	4,0	3600	4,5
ПТХФС		10,74	4,90	22,68	3,7	3200	3,2
I фракция	37,5	19,40	4,89	24,82	3,4	1200	1,2
II "	13,1	10,81	5,31	23,32	3,5	2200	2,2
III "	25,1	11,09	5,11	19,73	3,7	3000	3,0
IV "	18,3	10,89	4,49	19,47	3,8	4400	4,4

Из табл. 1 видно, что отношение числа атомов кремния к числу атомов титана остается практически постоянным во всех фракциях. При хлорировании распределение хлора происходит неравномерно и низкомолекулярные фракции хлорируются несколько легче, чем высокомолекулярные.

В ИК-спектре ПТХФС имеется максимум характеристических частот поглощения при  $935 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает связи Si—O—Ti, и при  $1217 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует ди- и три-замещенным производным бензола [4]. Термическая устойчивость хлорированного полимера близка к термостойкости исходного образца, но все же немножко превышает ее, что видно из табл. 2. Данные о растворимости ПТФС и ПТХФС представлены в табл. 3.

Таблица 2  
Потеря в весе полимеров

Темпера- тура, °C	Время, часы	Потеря в весе, %	
		ПТФС	ПТХФС
150	5	4,8	4,1
200	2	8,1	6,9
300	1	20	18

Таблица 3

Растворимость полимеров

Продукт	Температура термической обработки, °C	Время, часы	Растворимость, %		
			в бензоле	в ацетоне	в $\text{CCl}_4$
ПТФС	150	5	100	100	100
	250	2	86	94	54
	350	0,5	—	3	—
ПТХФС	150	5	100	100	100
	250	2	89	96	58
	350	0,5	—	3	—

### Экспериментальная часть

Полититанофенилсилоксан. В трехгорловую колбу ёмкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, вносили 15,6 г (0,1 моля) фенилсилантриола, растворенного в толуоле, а в капельную воронку — раствор 10,72 г (0,025 моля) тетрафеноксититана в толуоле. В течение 1 часа толуольный раствор тетрафеноксититана по каплям прибавляли к раствору фенилсилантрио-

ла, затем смесь нагревали до 80—85° при перемешивании в течение 5 час. После отгонки растворителя был получен полимер с выходом 70%.

Найдено, %: Si 14,13; Ti 6,11

Полититано(хлорфенил)силоксан. В трехгорлую колбу, спаянную мешалкой и обратным холодильником, вносили 10 г ПТФС и 100 мл  $\text{CCl}_4$ . В качестве катализатора использовали  $\text{PCl}_5$ . Содержимое колбы освещали кварцевой лампой, расположенной на расстоянии 50 см. Через раствор полимера пропускали ток хлора. Окончание реакции определяли по прекращению выделения  $\text{HCl}$  (лакмусовая бумага). Продолжительность хлорирования составляла 3 часа. Для удаления  $\text{HCl}$  через смесь пропускали ток азота. Хлорированный полимер выделили после отгонки растворителя.

Найдено, %: Si 10,74; Ti 4,9; Cl 22,68

Фракционирование ПТФС и ПТХФС проводили методом дробного осаждения по известной методике. В качестве растворителя были использован  $\text{CCl}_4$ , а в качестве осадителя петролейный эфир.

ИК-спектры поглощения полимеров получали на приборе ИКС-14 с призмой из хлористого натрия. Соединения исследовались в виде пасты в вазелине. Эта работа проделана сотрудниками Иркутского института органической химии Н. И. Шергиной и Б. Н. Прокопьевым, за что авторы выражают им свою признательность.

Растворимость полимеров. Исходные полимеры нагревали в открытом тигле 5 час. при 150°, после чего отбирали пробы для испытания. Затем повышали температуру печи и продолжали нагревание образца при более высокой температуре. Температура и время опытов указаны в табл. 3. Для определения растворимости 0,2 г образца помещали в склянки с притертными пробками и заливали соответствующими растворителями в расчете на получение 5%-ного раствора.

При 20° полимеры находились 24 часа в контакте с соответствующим растворителем, после чего растворитель сливали, нерастворимую часть сушили до постоянного веса и определяли количество вещества, перешедшее в раствор (в процентах).

## Выводы

1. Получен полититано(хлорфенил)силоксан хлорированием политита-нофенилсилоксана.
2. Определен состав исходного и хлорированного продуктов.
3. Обнаружено небольшое повышение термостойкости хлорированного полимера по сравнению с исходным.

Дальневосточный государственный  
университет

Поступила в редакцию  
3 II 1965 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 798.
2. А. П. Крещков, В. А. Борк и др., Руководство по анализу кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аспович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.

## SYNTHESIS OF CHLORINATED POLYTITANIUMPHENYLSILOXANE

T. P. Avilova, V. T. Bykov, V. P. Marinin, N. P. Shapkin

### Summary

The results of carried synthesis of polytitanumphenylsiloxane are given. The chlorinating derivative was prepared by chlorination of the polymer with activated chlorine in carbon tetrachloride medium. The IR-spectra of polymer confirm the proposed structure. Fractionation, thermostability and solubility tests were carried out.