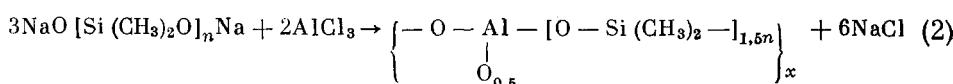
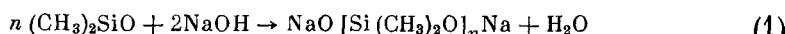


## ПОЛИАЛЮМОДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ

*К. А. Андрианов, А. И. Петрашко*

Первые сведения о полиметаллорганосилоксанах появились в 1947 г. [1]. В дальнейшем были опубликованы работы по получению полиалюмооргансилоксанов на основе ди- и трифункциональных кремнийорганических соединений путем их совместного гидролиза с хлористым алюминием или взаимодействием с металлическим алюминием [2], а также методом обменного разложения натриевых солей кремнийорганических соединений хлористым алюминием [3].

В настоящей работе рассматриваются новые полимеры — полиалюмо-диметилсилоксаны, синтезированные при помощи реакции обменного разложения натриевых солей диметилсилоксанового ряда по следующей схеме реакции:



По приведенной схеме синтезированы полиалюмо-диметилсилоксаны, у которых согласно данным химического анализа отношение Si/Al равно 0,8 (A), 1,3 (B), 3,2 (C), 6,8 (D) и 23,3 (E).

Синтез столь различных по составу полимеров был осуществлен с целью проследить влияние алюминия на некоторые свойства и структуру полимеров. Ранее было показано [4], что полиалюмооргансилоксаны, полученные на основе трифункциональных кремнийорганических соединений, в частности этил- и фенилтрихлорсилана, обладая хорошей растворимостью в органических растворителях, не плавятся до 500° и выше. Такое несоответствие между растворимостью и плавкостью полиалюмоэтилсилоксанов и полиалюмофенилсилоксанов связано с циклической структурой цепей их молекул.

Синтезированные нами полиалюмо-диметилсилоксаны, полученные в виде растворов, стабильны. Однако после удаления растворителя их растворимость находится в зависимости от химического состава элементарного звена полимера. Так, полимеры A и B после испарения растворителя представляют собой твердые хрупкие вещества, нерастворимые в органических растворителях. Эти полимеры таким образом весьма лабильны, так как при удалении растворителя даже в вакууме при комнатной температуре переходят в неплавкое состояние. Полимер C после удаления растворителя сохраняет способность частично растворяться в полярных и не растворяется в слабополярных растворителях. Полиалюмо-диметилсилоксаны D и E сохраняют растворимость как в полярных, так и в слабополярных растворителях даже после термообработки в течение 6 час. при 150°. Данные о растворимости полиалюмо-диметилсилоксанов приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Растворимость полиалюмодиметилсилоксанов

Полимер	Отношение Si/Al	Растворимость <sup>2</sup> в							
		этаноле	метилом- спирте	этаном спирте	бутило- вом спир- те	CCl <sub>4</sub>	бензole	толуоле	серном эфире
A	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—
B	1,3	+	—	—	—	—	—	—	—
C	3,2	+	+	—	—	—	—	—	—
D	6,8	+	+	—	—	—	—	—	—
E	23,3	+	+	—	—	—	—	—	—
Полиалюмофенил- силиксан <sup>1</sup>	4,1	+	+	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Полимер сохраняет растворимость и после 10-часового прогрева при 150°.

<sup>2</sup> + растворяется; + — частично растворяется; — не растворяется.

Обращает на себя внимание резкое отличие, с точки зрения растворимости, полиалюмодиметилсилоксанов с отношением Si/Al до 3 (A и B) от полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана с отношением Si/Al 4; последние хорошо растворяются даже после нагревания в течение 10 час. при 150°. Это отличие в свойствах двух типов полимеров связано с различной структурой их молекул: полиалюмодиметилсилоксаны A, B и C, несмотря на то, что они получены из дифункционального мономера диметилдихлорсилана, легче структурируются, чем полиалюмоэтилсилоксан, полученный из трифункционального мономера этилтрихлорсилана.

Исследования термомеханических свойств полиалюмодиметилсилоксанов дали результаты, представленные на рис. 1. Из рисунка видно, что полимеры A и B не текут и даже не размягчаются в диапазоне температур от 20 до 650°, т. е.

они ведут себя как структурированные полимеры. Пластификация полимера B пентахлордифенилом не приводит к появлению течения полимера. Термомеханические свойства у полиалюмодиметилсилоксанов C, D и E указывают на отсутствие структурирования полимеров, что согласуется с данными о их растворимости.

Исследование полиалюмодиметилсилоксанов показало, что в инфракрасных спектрах поглощения полимеров A, B, C, D и E наблюдается определенная закономерность, связанная с содержанием в них алюминия. На рис. 2 представлены полосы поглощения в интервале 980—1100 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связей Si—O—Si и Si—O—Al. Из рис. 2 видно, что с увеличением отношения содержания кремния к алюминию в полимере от 0,8 до 23,3 наблюдается смещение полос поглощения в сторону более низких частот; остальной спектр в пределах 700—4000 см<sup>-1</sup> не изменяется.

У полимера E наблюдается интенсивное поглощение с максимумом ~1070 см<sup>-1</sup>. Возрастание содержания алюминия ведет к постепенному смещению максимума поглощения к 1000 см<sup>-1</sup> для полимера A, у которого соотношение Si/Al ~ 1. Однако у всех исследованных полимеров погло-

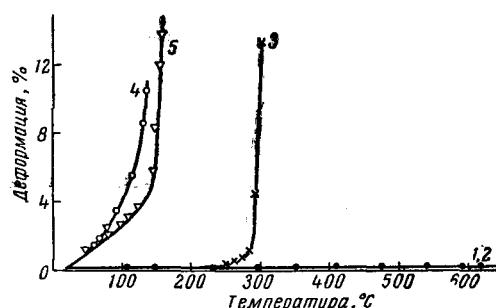


Рис. 1. Термомеханические свойства полиалюмодиметилсилоксанов A, B, C, D, E  
1 — A, 2 — B, 3 — C, 4 — D, 5 — E

щение лежит в пределах не выше  $1070\text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 сравниваются спектры полимеров Е и С со спектром полиалюмофенилсилоксана, полученного на основе трифункционального мономера фенилтрихлорсилана. По лоса поглощения у полиалюмофенилсилоксана сильно смещается в сторону высоких частот до  $1110\text{ см}^{-1}$ . Такое резкое смещение полос погло

щения в инфракрасном спектре полиалюмофенилсилоксана связано, по-видимому, с циклической структурой полимерных молекул, состоящих преимущественно из полиалюмофенилсилоксановых циклов. Смещение полос поглощения у полиалюмодиметилсилоксанов с отношением  $\text{Si}/\text{Al}$  0,8 и 3,2, т. е. меньшим и близким к таковому для полиалюмофенилсилок-

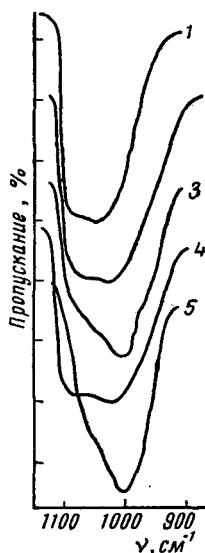


Рис. 2

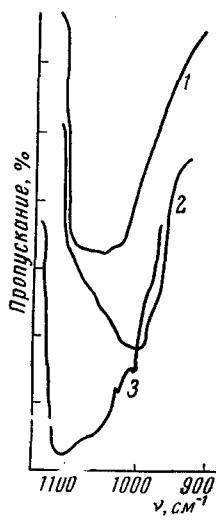


Рис. 3

Рис. 2. Изменение инфракрасного спектра полиалюмодиметилсилоксанов A, B, C, D, E в зависимости от состава

Рис. 3. Инфракрасные спектры полиалюмодиметилсилоксанов C, E

1 — Е, 2 — С, 3 — полиалюмофенилсилоксан (отношение  $\text{Si}/\text{Al} = 4$ )

сана, связано с различной структурой молекул этих полимеров. На основании термомеханических свойств, данных о растворимости, а также инфракрасной спектроскопии можно полагать, что полиалюмодиметилсилоксаны по своей структуре представляют собой разветвленные молекулы, которые содержат меньше полиалюмооргансилоксановых циклов, чем полиалюмофенилсилоксаны и полиалюмоэтилсилоксаны.

### Экспериментальная часть

**Гидролиз диметилдихлорсилана.** В стеклянный гидролизер, снабженный внешней рубашкой для охлаждения водой, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали воду и из капельной воронки при непрерывном перемешивании вводили диметилдихлорсилан. Для работы применяли диметилдихлорсилан с содержанием хлора 55,4—55,6% (теоретическое содержание хлора 54,98%). Воду для гидролиза брали в двухкратном по отношению к диметилдихлорсилану количестве. Скорость введения диметилдихлорсилана и интенсивность охлаждения реакционной смеси регулировали с таким расчетом, чтобы температура в гидролизере не превышала  $25^\circ$ . После полного введения диметилдихлорсилана смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный полидиметилсилоксан отделяли от водного слоя и многократно промывали водой до нейтральной реакции промывных вод по Конго, затем сушили хлористым кальцием от влаги и фильтровали.

**Получение натриевых солей полидиметилсилоксанового ряда.** В химический стакан помещали продукт гидролиза диметилдихлорсилана и добавляли  $\text{NaOH}$  в виде 49—51%-ного водного раствора. Расчет компонентов производили по уравнению (1), приведенному выше. Смесь энергично перемешивали (при этом она загустевала), после чего сушили в вакууме сначала при  $50$ — $60^\circ$  и оконча-

тельно при 70—80°. Были получены соли предполагаемой общей формулы  $\text{NaO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Na}$ , имеющие характеристики, приведенные в табл. 2.

**Получение полиалюмодиметилсилоксанов.** В трехгорную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещали 15—20%-ный раствор натриевой соли полидиметилсилоксана в смеси этилового спирта и толуола (1 : 1). Раствор нагревали при перемешивании до 60—65°, после чего обогрев прекращали и вводили из капельной воронки небольшими порциями 10—15%-ный раствор хлористого алюминия в абсолютном этиловом спирте. Хлористый алюминий брали для реакции в количестве 75—80% от рассчитанного по уравнению (2) с целью обеспечения щелочного характера реакционной среды. Смесь перемешивали до снижения температуры до комнатной, причем наблюдалось выделение осадка хлористого натрия в количестве, близком к расчетному; осадок отфильтровывали. Выход полимеров составлял в среднем 50—70%. Были выделены следующие полиалюмодиметилсилоксаны (сушкой при комнатной температуре в вакууме).

**Полиалюмодиметилсилоксан А.** Получен на основе натриевой соли № 1. Химический состав (%): Si 14,59; 14,78; Al 18,59; 18,32; C 14,95; 14,91; H 5,69; 5,49. Полимер нерастворим в полярных и слабополярных растворителях.

**Полиалюмодиметилсилоксан Б.** Получен на основе натриевой соли № 2. Химический состав (%): Si 22,32; 22,22; Al 16,80; C 18,23; 18,08; H 4,54; 4,78. Полимер нерастворим в полярных и слабополярных растворителях.

**Полиалюмодиметилсилоксан С.** Получен на основе натриевой соли № 3. Химический состав (%): Si 25,68; 25,53; Al 7,75; 7,61; C 24,05; 24,06; H 6,89; 7,27. Полимер частично растворяется в ацетоне, этиловом, бутиловом и метиловом спиртах; в малополярных растворителях не растворяется.

**Полиалюмодиметилсилоксан Д.** Получен на основе натриевой соли № 4. Химический состав (%): Si 30,18; 29,70; Al 4,36; 4,12; C 25,91; 25,55; H 7,49; 7,41. Полимер растворяется в ацетоне, метиловом спирте, частично в этиловом и бутиловом спиртах, четыреххлористом углероде, бензole, толуоле, серном эфире, частично в хлорбензоле.

**Полиалюмодиметилсилоксан Е.** Получен на основе натриевой соли № 5. Химический состав (%): Si 26,18; 26,37; Al 1,09; 1,09; C 24,85; 24,84; H 6,99; 7,20. Полимер растворяется в ацетоне, метиловом, этиловом и бутиловом спиртах, четыреххлористом углероде, бензole, толуоле, серном эфире, частично в хлорбензоле.

**Иследование термомеханических свойств полиалюмодиметилсилоксанов<sup>1</sup>** производили по описанной методике [5] при удельной нагрузке  $\sim 1 \text{ кГ/см}^2$ . Скорость повышения температуры 70° в час.

**Инфракрасные спектры поглощения** снимали на спектрометре UR-10 с призмами NaCl и KBr. Растворимые продукты исследовали в виде 1,5%-ных растворов в  $\text{CCl}_4$ , не растворимые — в виде пасты в вазелиновом масле. В последнем случае толщину поглощающего слоя не контролировали.

<sup>1</sup> Термомеханические кривые сняты Г. Е. Голубковым, инфракрасные спектры — Н. П. Гашниковой, которым авторы приносят свою глубокую благодарность.

Таблица 2  
Состав полученных солей

№ по пор.	n	Содержание Na, %	
		найдено	вычислено
1	1	38,9	33,8
2	1	34,0	33,8
3	2	19,3	21,9
4	4	13,8	12,8
5	4	11,6	12,8

### Выводы

1. Синтезированы новые полимеры — полиалюмодиметилсилоxаны и изучены их свойства. Найдено, что структурирование полиалюмодиметилсилоxанов при нагревании протекает тем легче, чем больше содержание алюминия в полимерной молекуле.
2. Изучены растворимость, термомеханические свойства и инфракрасные спектры поглощения полиалюмодиметилсилоxанов. Сделано предположение о структуре полимерных молекул.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
16 VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Авт. свид. № 71115, 15.III.1947.
2. К. А. А н д р и а н о в, Т. Н. Г а н и н а, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1946, 75.
3. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
4. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Э. З. А с н о в и ч, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
5. В. А. Ка r г и н, Т. И. Со г о л о в а, Ж. физ. хим., 23, 530, 1949.

### POLYALUMODIMETHYLSILOXANES

*K. A. Andrianov, A. I. Petrashko*

#### S u m m a r y

New polymers — polyalumodimethylsiloxanes — have been described and data have been presented on their solubility, thermomechanical properties and infrared spectra. The studies covered polymers with different contents of aluminum. Based on the experimental findings assumptions have been made concerning the structure of the polymers.