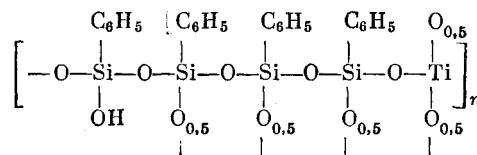


## ПОЛИТИТАНООРГАНОСИЛОКСАНЫ

*К. А. Андрианов, Э. З. Аснович*

В последнее время новые полимеры с неорганическими цепями молекул, известные под названием полиметаллооргансилоксанов, привлекают к себе внимание. В данной работе будут рассмотрены некоторые свойства одного из представителей этого класса полимеров — полититанофенилсилоксана, главные цепи молекул которого построены из чередующихся атомов кремния, кислорода и титана.

Для изучения был взят полититанофенилсилоксан, содержащий 48,52% углерода, 4,58% водорода, 16,80% кремния, 7,21% титана, 2,43% гидроксильных групп\* и отвечающий эмпирической формуле:



Этот полимер представлял собой хрупкий, стеклоподобный продукт, который хорошо растворялся в органических растворителях, но не плавился при нагревании. Полититанофенилсилоксан в растворе толуола можно получать высокой концентрации; при этом вязкость растворов относительно мало изменяется с ростом концентрации. Так, например, 10%-ный раствор полититанофенилсилоксана в толуоле при 20° имел кинематическую вязкость 0,86 сантистокса, а 50%-ный раствор — 7,7 сантистокса. Это показывает, что полититанофенилсилоксан имеет невысокую степень полимеризации. Определение молекулярных весов эбулиоскопически в бензole [1] тоже подтвердило, что молекулярный вес исходного полимера был около 1 500, а наиболее высокомолекулярной фракции, выделенной при фракционировании, не превышал 10 000.

При изучении растворимости полититанофенилсилоксана было найдено, что он растворялся в бензоле, толуоле, дихлорэтане, хлорбензоле, четыреххлористом углероде и других органических растворителях. Полититанофенилсилоксан сохраняет растворимость в указанных в табл. 1 растворителях, даже после 15-часового нагревания его при 200°. Однако нагревание в течение 15 мин. при 300° снижает растворимость полимера в четыреххлористом углероде до 46%, а в бензоле и ацетоне — до 80 и 92% соответственно. Только после нагревания полимера при 400° в течение 15 мин. он теряет растворимость.

Термомеханические свойства полититанофенилсилоксана показали, что температура стеклования ( $T_c$ ) его лежит в области 150°. Полимер, прогретый в течение 15 час. при 200°, имеет  $T_c$  250° и сохраняет растворимость в бензоле и др. органических растворителях. После нагревания полимера при 300 и 400° в течение 15 мин.  $T_c$  его смещается в область 460° (рис. 1). Из этого же рисунка видно, что исходный полититанофенилсилоксан (растворимая форма) и прогретый при различных температурах имеют

\* Содержание гидроксильных групп определяли по методу Церевитинова — Терентьева.

область эластического состояния, но при этом не наблюдается течения полимера даже до 700°.

Изучение устойчивости полититанофенилсилоксана к гидролизу в кислых водных средах показало, что связь Si — O — Ti гидролизуется трудно. Рис. 2, а, б, в иллюстрируют гидролитическое расщепление полититанофенилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана и полиалюмоэтилсилоксана 10-, 20- и 30%-ной соляной кислотой. Результаты экспериментов свидетельствуют, что при действии 10%-ной соляной кислоты

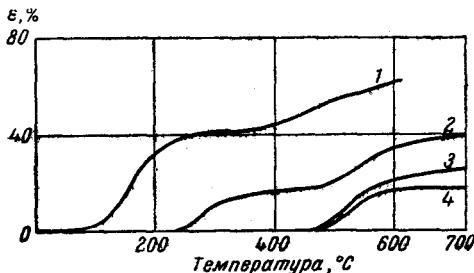


Рис. 1. Термомеханические кривые:  
1 — исходный полититанофенилсилоксан, 2 — то же, после нагревания при 200° в течение 15 час.; 3 — то же, при 300° в течение 15 мин.; 4 — то же при 400° в течение 15 мин.

Таблица 1  
Растворимость полититанофенилсилоксана (в %)

Темпера- тура на- гревания полимера °C	Время нагре- вания поли- мера, часа	Растворители		
		Бензол	Ацетон	Четырех- хлористый углерод
200	15	100	100	100
300	0,25	80	92	46,6
400	0,25	< 1	< 1	< 1

связь Si — O — Ti в полититанофенилсилоксане разрушается незначительно; после 10 час. реакции в раствор перешло только 1,5% титана. При этих же условиях реакции связь Si — O — Al в полиалюмофенилсилоксане и полиалюмоэтилсилоксане разрушилась на 87 и 68,7% соответственно. При действии 20%-ной соляной кислоты в течение 10 час. связь Si—O—Ti в полититанофенилсилоксане разрушилась на 15%, а связь Si — O — Al в полиалюмофенилсилоксане и полиалюмоэтилсилоксане — на 99,3 и 96,7%. 30%-ная соляная кислота за 1 час разрушила связь Si — O — Ti в полититанофенилсилоксане на 25%; при тех же условиях связь Si — O — Al в полиалюмофенилсилоксане и полиалюмоэтилсилоксане разрушилась на 95,2 и 87,5% соответственно. Через 5 час. 30%-ная соляная кислота разрушила связь Si — O — Ti в полититанофенилсилоксане на 40,8%, а связь Si — O — Al в полиалюмофенилсилоксане и полиалюмоэтилсилоксане — на 100%. На 50% разрушилась связь Si — O — Ti в полититанофенилсилоксане только при действии 30%-ной соляной кислоты в течение 10 часов.

Полученные количественные данные гидролитической стойкости полититанофенилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана и полиалюмоэтилсилоксана были подтверждены химическими анализами продуктов, оставшихся после гидролиза этих полимеров (табл. 2—4). Результаты экспериментов говорят о том, что гидролитическая устойчивость связи Si — O — Ti в полититанофенилсилоксане значительно выше устойчивости связи Si — O — Al в полиалюмооргансилоксанах.

Ранее было показано, что связь Si — O — Al в полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) расщепляется в описанных выше условиях труднее, чем в каолине [2].

### Экспериментальная часть

Растворимость полититанофенилсилоксана определяли по методу, описанному ранее [3].

Термомеханические свойства полититанофенилсилоксана изучали по известному в литературе методу [4].

Гидролитическое расщепление полититано-фенилсилоксана соляной кислотой. В трехгорлую стеклянную колбу с нормальными шлифами, снабженную механической мешалкой с герметическим затвором, термометром и обратным холодильником, вливали соляную кислоту соответствующей концентрации, нагревали ее до 95° и вносили тонко измельченный полититанофенилсилоксан. Соотношение между полимером и раствором соляной кислоты было 1 : 100. Реакцию продолжали 10 часов. Пробы для анализа отбирали через 1, 3,5 и 10 час. от начала опыта. Содержание титана в солянокислых растворах определяли колориметрически по описанному в литературе методу [5]. Результаты опытов приведены на рис. 2, а, б, в. Осадок полимера, оставшийся после реакции, отфильтровывали от солянокислого раствора и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор по азотнокислому серебру. Тщательно отмытый от хлора полимер сушили при 105—110° до постоянного веса и определяли его элементарный состав. Результаты анализов исходного полититанофенилсилоксана и продуктов его гидролитического расщепления приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Гидролиз полититанофенилсилоксана

Полититанофенилсилоксан	Элементарный состав, %				Отношение числа атомов кремния и титана в полимере
	C	H	Si	Ti	
Исходный	48,52	4,58	16,80	7,21	4,0
После гидролитического расщепления 10%-ной соляной кислотой	46,95	3,93	18,24	7,6	4,1
То же, 20%-ной соляной кислотой	49,62	3,93	19,13	5,15	6,35
То же, 30%-ной соляной кислотой	51,86	3,99	21,17	3,34	10,8

Гидролитическое расщепление полиалюмометилсилоксана водным раствором соляной кислоты 10-, 20-, 30%-ной концентрации проводили описанным выше методом. Результаты экспериментов показаны на рис. 2, а, б, в. Оставшиеся после реакции осадки отделяли, тщательно отмывали от хлора и анализировали. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Гидролиз полиалюмофенилсилоксана

Полиалюмофенилсилоксан	Элементарный состав, %				Отношение числа атомов кремния и алюминия в полимере
	C	H	Si	Al	
Исходный	49,58	3,54	17,7	4,31	3,96
После гидролитического расщепления 10%-ной соляной кислотой	51,61	4,16	20,11	0,79	24,20
То же, 20%-ной соляной кислотой	52,97	4,47	19,18	следы	∞
То же, 30%-ной соляной кислотой	52,96	4,02	19,33	следы	∞

Гидролитическое расщепление полиалюмоэтилсилоксана соляной кислотой. Методика этой реак-

ции изложена выше для гидролитического расщепления полититанофенилсиликсана и полиалюмофенилсиликсана; результаты показаны на рис. 2, а, б, в. Оставшиеся осадки освобождали от хлора, как описано выше, и анализировали (см. табл. 4). Содержание алюминия в солянокислых растворах определяли колориметрически по методу, описанному в литературе [5].

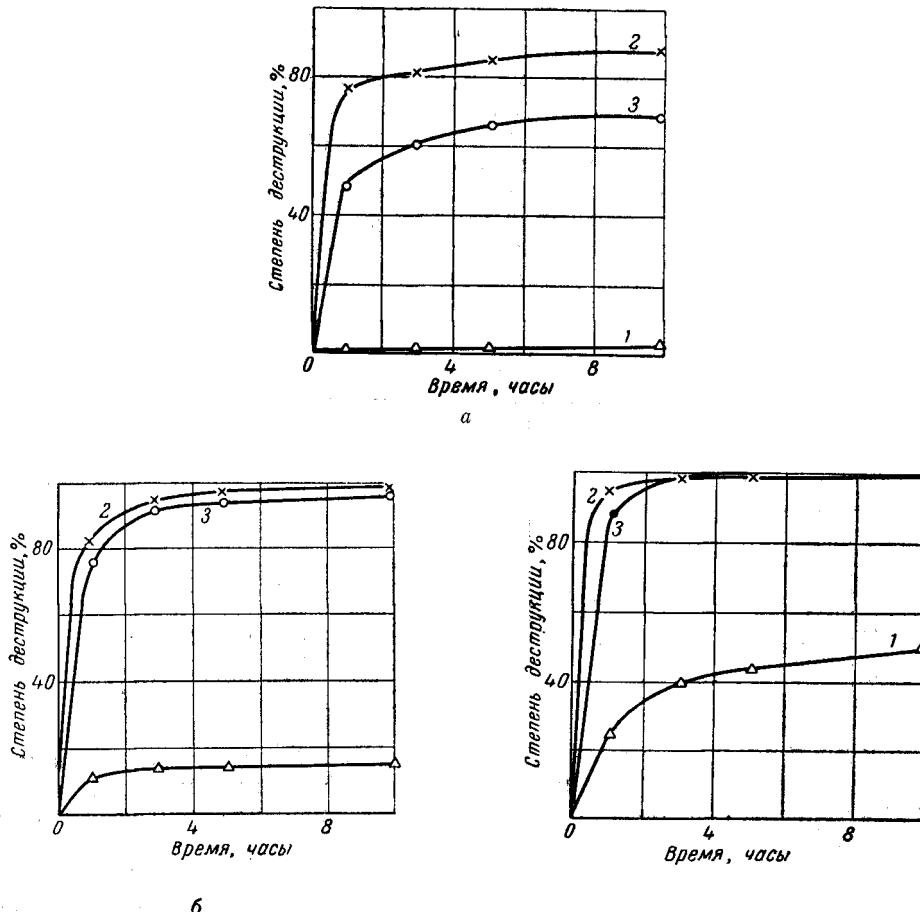


Рис. 2. Расщепление Si — O — Ti и Si — O — Al-связей в 1 — полититанофенил-, 2 — полиалюмофенил- и 3 — полиалюмоэтилсиликсане: а — 10-, б — 20-, в — 30%-ной раствором соляной кислоты

Таблица 4

Гидролиз полиалюмоэтилсиликсана

Полиалюмоэтилсиликсан	Элементарный состав, %				Отношение числа атомов кремния и алюминия в полимере
	C	H	Si	Al	
Исходный	25,87	5,57	27,51	5,73	4,75
После гидролитического расщепления 10%-ной соляной кислотой	26,39	5,97	30,47	1,82	16,15
То же, 20%-ной соляной кислотой	28,27	6,31	32,65	0,54	58,3
То же, 30%-ной соляной кислотой	28,90	6,35	33,14	нет	∞

## Выводы

1. Изучены свойства нового полимера — полититанофенилсилоксана и показано, что при отсутствии области течения на термомеханических кривых он обладает хорошей растворимостью в органических растворителях.

2. Изучена гидролитическая стойкость полититанофенилсилоксана в сравнении с полиалюмооргансилоксантами и показано, что связь Si — O — Ti в главной цепи полимерной молекулы полититанофенилсилоксана расщепляется значительно труднее, чем связь Si — O — Al в главных цепях молекул полиалюмофенилсилоксана и полиалюмоэтилсилоксана.

Всесоюзный электротехнический  
институт имени В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
24 III 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Smith, Trans. Faraday Soc., **52**, 402, 1956.
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., 1956, **74**.
3. 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.
4. Б. Л. Ц е й т л и н, В. И. Г а в р и л о в, Н. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч к и н, Заводск. лаборатория, **22**, 352, 1956.
5. Д. Г. Й о у. Фотометрический химический анализ, т. 1, ОНТИ, 1935.

## POLYTITANOORGANOSILOXANES

*K. A. Andrianov, E. Z. Asnovich*

### S u m m a r y

A study has been made of the properties of polyphenylsiloxane polymers containing silicon, oxygen and titanium atoms in the principal chains of the molecules.

It has been shown on determination of the thermomechanical properties that the polymers do not give rise to flow but that they dissolve well in organic solvents.

Polytitanophenylsiloxanes are highly stable towards the action of aqueous solutions of hydrochloric acid.