

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

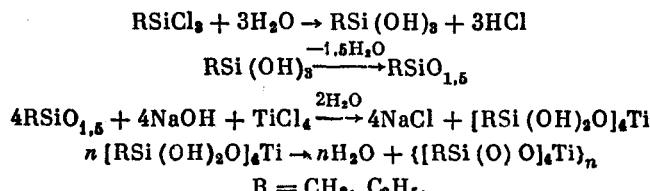
№ 1

1960

ПОЛИТИТАНОМЕТИЛСИЛОКСАНЫ  
И ПОЛИТИТАНОЭТИЛСИЛОКСАНЫ*К. А. Андрианов, Э. З. Аснович*

Ранее сообщалось о синтезе полимеров, содержащих Si—O—Ti-группы в главных цепях полимерных молекул, с фенильными обрамляющими группами у атомов кремния [1].

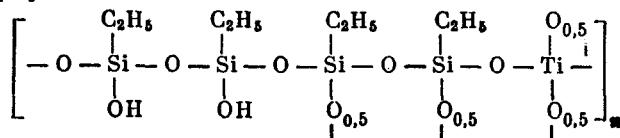
В данной работе рассмотрены новые полимеры, у которых в главной цепи молекул содержатся Si—O—Ti-группы, а атом кремния обрамлен метильной и этильной группами. Для синтеза этих полимеров была использована ракция обменного разложения с последующей конденсацией продуктов реакции. Общая схема синтеза полититанометилсилоксанов и полититаноэтилсилоксанов может быть выражена следующей схемой реакции:



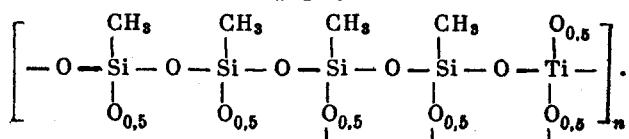
Полученные по данной реакции полимеры представляли собой светло-желтые твердые, хрупкие, стеклоподобные вещества.

Несмотря на то, что полититанометилсилоксан и полититаноэтилсилоксан получались в результате взаимодействия трифункциональных соединений с тетрафункциональным мономером, как это видно из уравнения реакции, полимеры обладали хорошей растворимостью в органических растворителях. Полититанометилсилоксан хорошо растворяется в ацетоне, а полититаноэтилсилоксан — в бензole, толуоле, серном эфире, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и других органических растворителях. Определение температуры плавления полученных полимеров показало, что они не плавятся при нагревании до 500°. Эта особенность свойств полититанометилсилоксана и полититаноэтилсилоксана послужила причиной более подробного их изучения.

Элементарный состав полититаноэтилсилоксана соответствует эмпирической формуле



со средней степенью полимеризации  $n$ , равной 22. Элементарный состав полититанометилсилоксана отвечает формуле



Определение свойств этих полимеров показало, что при нагревании они теряют способность растворяться. Полититанометилсилоксан потерял растворимость в ацетоне уже после одн часового нагревания при 150°.

В таблице показано изменение растворимости полититаноэтилсилоксана в толуоле и четыреххлористом углероде в зависимости от нагревания полимера при различных температурах.

#### Растворимость полититаноэтилсилоксана, %

Условия нагревания полититаноэтилсилоксана		Растворитель	
температура, °C	продолжитель- ность, часы	толуол	четыреххло- ристый углерод
150	10	100	100
200	2	94,6	99
200	4	14,4	25
300	0,25	(не растворяется)	

Из таблицы видно, что полититаноэтилсилоксан сохраняет свою растворимость даже после нагревания при 200° в течение двух часов. Полимер перестает растворяться после 15-минутного нагревания при 300°.

Исследование термомеханических свойств полититанометилсилоксана и полититаноэтилсилоксана показало, что эти полимеры как в растворимой форме, так и переведенные в нерастворимое состояние, не имеют высокоэластической и вязкотекучей области на термомеханических кривых (рис. 1,

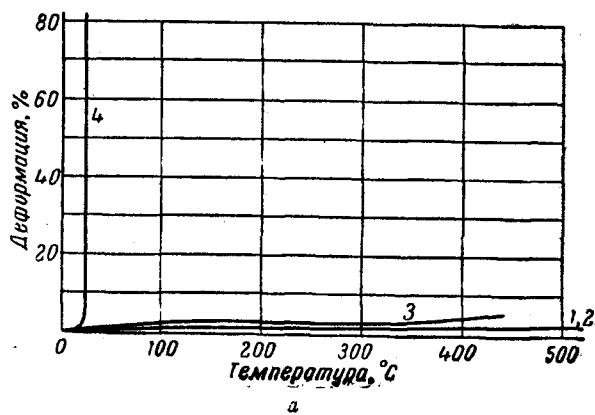
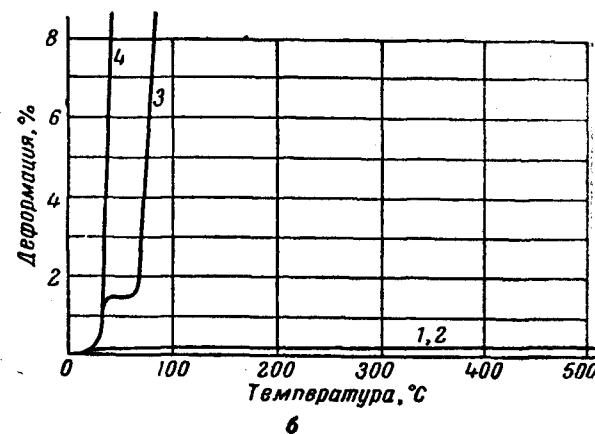


Рис. 1. Термомеханические кривые

а — полититанометилсилоксан: 1 — растворимый, 2 — нерастворимый, 3, 4 — пластифицированный пентахлордифенилом. Содержание пластификатора (в вес. %): 3—30; 4—50  
б — полититаноэтилсилоксан: 1 — растворимый; 2 — нерастворимый, 3, 4 — пластифицированный углеводородом с т. кип. 320°. Содержание пластификатора (в вес. %): 3—30; 4—50



а, б). Результаты наводят на мысль, что полититанометилсилоксан и полититаноэтилсилоксан имеют трехмерную структуру молекул. Однако возможность полного растворения полимеров в органических растворителях противоречит этому. Как видно из рис. 1, а и б, пластификация полититанометилсилоксана пентахлордифенилом (50%), а поли-

тиданоэтилсилоксана углеводородом с т. кип.  $320^\circ$  (50%) приводит к течению полимеров при  $20$  и  $25^\circ$ , соответственно. Эти факты свидетельствуют о том, что полититанометилсилоксан и полититаноэтилсилоксан — не структурированные полимеры. Введение в полититанометилсилоксан 30% пентахлордифенила не приводит к течению полимера (рис. 1, а). У полититаноэтилсилоксана, пластифицированного 30% углеводорода, температура стеклования ( $T_c$ ) равна  $20^\circ$ , а температура течения ( $T_t$ ) лежит в области  $67^\circ$  (ри. 1, б). Как видно из этого же рисунка, у пластифицированного полититаноэтилсилоксана имеется ясно выраженная область высокоэластического состояния, находящаяся в диапазоне температур от  $22$  до  $65^\circ$ .

На рис. 2 приведены инфракрасные спектры поглощения полититанометилсилоксана, полититаноэтилсилоксана и, для сравнения,—полититанофенилсилоксана в интервале  $900$ — $1300\text{ cm}^{-1}$ .

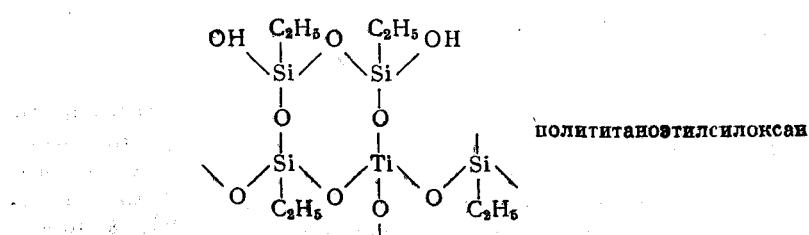
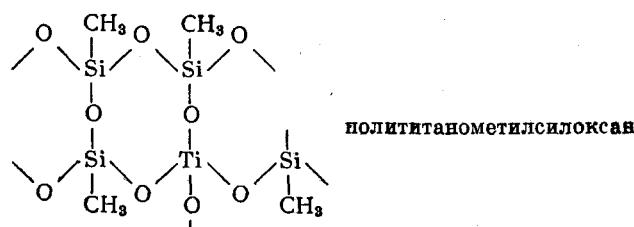
У полититанометилсилоксана обнаружена полоса поглощения для связи  $\text{Ti}-\text{O}$  в группе  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  с частотой  $917\text{ cm}^{-1}$ , а у полититаноэтилсилоксана —  $914\text{ cm}^{-1}$ . Частота поглощения для связи  $\text{Si}-\text{O}$  в полититанометилсилоксане лежит у  $1100\text{ cm}^{-1}$  (сильная) и  $1030\text{ cm}^{-1}$  (слабая), а в полититаноэтилсилоксане — около  $1109\text{ cm}^{-1}$  (сильная) и  $1036\text{ cm}^{-1}$  (слабая). Такие высокие частоты колебания  $\text{Si}-\text{O}$ -связи у полититанометилсилоксана и полититаноэтилсилоксана могут быть результатом наличия тетрамерных органосилоксановых циклов, поскольку для циклотетрасилоксанов, независимо от органических радикалов у кремния, наблюдаются наиболее высокие частоты колебания связи  $\text{Si}-\text{O}$  ( $1080$ — $1090\text{ cm}^{-1}$ ) [2, 3].

Появление слабого максимума в полосе поглощения  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  можно объяснить присутствием незначительных количеств тримерных органосилоксановых циклов и линейных участков цепи, а также взаимной ориентацией органосилоксановых циклов в пространстве.

Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения

1 — полититанометилсилоксан, 2 — полититаноэтилсилоксан, 3 — полититанофенилсилоксан

Таким образом, элементарный состав, свойства и инфракрасные спектры поглощения полититанометилсилоксана и полититаноэтилсилоксана показывают, что эти полимеры имеют линейно-циклическую структуру молекул:



Температура плавления таких линейно-циклических полимерных молекул лежит выше температуры их разложения, как у неплавких полимеров с пространственной структурой молекул.

### Экспериментальная часть

Для работы применяли: метилтрихлорсилан с содержанием хлора 70,9% (71,18%), этилтрихлорсилан с содержанием хлора 65% (65,08%), едкий натр марки «ЧДА» ГОСТ 4328-48 и четыреххлористый титан марки «Ч» ТУ 2553-51.

**Синтез полититанометилсилоксана.** а) Гидролиз метилтрихлорсилана. В стеклянный гидролизер с водой, имеющий двойные стенки для охлаждения и снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, вводили при энергичном перемешивании метилтрихлорсилан. Гидролизовали при 20—25°. После введения в гидролизер всего метилтрихлорсилана перемешивание продолжали еще 30 мин. для завершения реакции. Полученный таким образом полиметилсилоксан многократно промывали водой до полного отсутствия хлора в промывных водах. Выход полиметилсилоксана 92% от теоретического.

б) Синтез полимера проводили в стеклянной трехгорлой круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой, механической мешалкой с масляным затвором, обратным холодильником и термометром. В колбу помещали 15,9 г полиметилсилоксана и 9,5 г (0,238 моля) водного раствора едкого натра. После этого при 7-минутном перемешивании в колбу вводили 11,3 г (0,0595 моля) четыреххлористого титана. При этом температура реакционной массы поднималась до 45°. Перемешивание продолжали до тех пор, пока температура реакционной массы не опустилась до 20°. Из продукта реакции экстрагированием водой было выделено 12,04 г хлористого натрия (86,6% от теоретического).

Оставшийся продукт сушили при 80° и 10 мм до постоянного веса. Получено 20 г полититанометилсилоксана (96,6% от теоретического).

Найдено %: C 42,97; 43,41; H 4,98; 4,82;

Si 28,97; 29,54; Ti 12,84; 12,85;

[C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>TiO<sub>8</sub>]<sub>n</sub>. Вычислено %: C 43,8; H 3,4; Si 32,2; Ti 13,8.

**Синтез полититаноэтилсилоксана.** а) Гидролиз этилтрихлорсилана проводили так же, как гидролиз метилтрихлорсилана. Выход полиэтилсилоксана 94% от теоретического.

б) Синтез полимера осуществляли в приборе, описанном выше, из 49 г полиэтилсилоксана, 24 г (0,605 моля) едкого натра и 28,7 г (0,6 моля) четыреххлористого титана. В результате реакции получено 33,6 г хлористого натрия (94,9% от теоретического) и 58,6 г полититаноэтилсилоксана (92,5% от теоретического).

Найдено %: C 22,78; 22,85; H 5,60; 5,34;

Si 25,20; 25,56; Ti 12,25; 11,92;

ОН'-групп 6,77; 6,85.

[C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>4</sub>TiO<sub>9</sub>]<sub>n</sub>. Вычислено %: C 22,8; H 5,2; Si 26,55; Ti 11,35%; ОН'-групп 8,05.

Средний молекулярный вес полититаноэтилсилоксана, найденный эбулиоскопически в бензole, равен 9300. Для C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>4</sub>TiO<sub>9</sub> молекулярный вес вычислен 422 и, следовательно, коэффициент *n* равен 22.

Растворимость полимеров определяли по методу, описанному ранее [4].

Содержание гидроксильных групп в полититаноэтилсилоксане определяли по методу Церевитинова — Терентьева. Пластифицировали полимеры, как описано ранее [5].

Исследование термомеханических свойств полититанометилсилоxана и полититаноэтилсилоxана проводили по описанной методике [6] при удельной нагрузке 1 кГ/см<sup>2</sup> и скорости повышения температуры 70° в час. В качестве образцов использовали таблетки, предварительно отпрессованные из измельченных полимеров при комнатной температуре.

Инфракрасные спектры поглощения<sup>1</sup> снимали на спектрометре UR-10 с призмами из NaCl и KBr. Полититаноэтилсилоxан исследовали в виде 1,5%-ных растворов в четыреххлористом углероде, а полититанометилсилоxан — в виде пасты в вазелиновом масле. В последнем случае толщину поглощающего слоя не контролировали.

Молекулярный вес полититаноэтилсилоxана эбулиоскопически в бензоле [7] определен И. И. Твердохлебовой в лаборатории С. Р. Рафикова, которым мы приносим свою благодарность.

### Выводы

1. Реакцией обменного разложения получены новые полимеры — полититанометилсилоxан и полититаноэтилсилоxан.

2. Изучены элементарный состав, растворимость, термомеханические свойства и инфракрасные спектры поглощения этих полимеров. Высказано предположение о структуре молекул полититанометилсилоxана и полититаноэтилсилоxана.

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

Поступила в редакцию  
19 X 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Э. З. А с н о в и ч, Высокомолек. соед., 1, 743, 1959.
2. N. W right, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
3. C. W. Young, P. C. Sergys, C. C. Currie, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
4. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Жданов, Э. З. А с н о в и ч, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
5. К. А. А н д р и а н о в, Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, Э. З. А с н о в и ч, Высокомолек. соед., 1, 244, 1959.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
7. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 1, 400, 1959.

### POLYTITANOMETHYLSILOXANES AND POLYTITANOETHYLSILOXANES

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

#### Summary:

New polytitanoorganosiloxanes with methyl and ethyl groups at the silicon atom have been obtained by means of a double decomposition reaction. The elementary composition and the infrared absorption spectra of the polymers have been determined.

Polytitanomethylsiloxane and polytitanoethylsiloxane have been found to be readily soluble in organic solvents and not to melt at 500° and higher. Based on the elementary composition, infrared absorption data and the properties of the new polytitanoorganosiloxanes a linear-cyclic structure of the polymer molecules has been proposed.

<sup>1</sup> Инфракрасные спектры поглощения сняты Н. П. Гашниковой, которой авторы приносят благодарность.