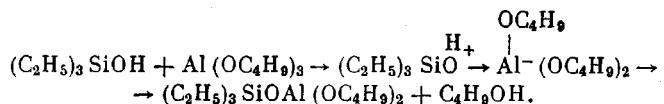


**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИТРИЭТИЛСИЛОКСИАЛЮМО-  
И ПОЛИТРИЭТИЛСИЛОКСИТИТАНОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

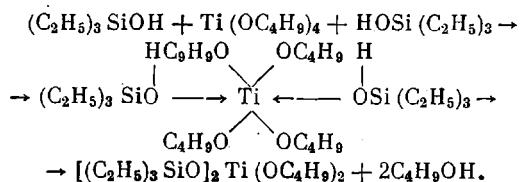
**З. Н. Нудельман, К. А. Андрианов, Г. Б. Кудрявицкая**

Синтезу и изучению свойств пространственных, циклолинейных и разветвленных полиалюмооргансилоксанов посвящено значительное число работ [1—6]. Исследовано также получение титаносилоксанов [7]. Были предприняты попытки синтеза каучукоподобных алюмосилоксанов [8], а также описан новый метод синтеза металлоксилоксаниевых линейных эластомеров [9, 10].

В настоящей работе для синтеза линейных алюмо- и титанодиметилсилоксанов были использованы полидиметилсилоксандиолы- $\alpha$ ,  $\omega$  и триэтилсилоксибутоксиалиминий или бис-(триэтилсилокси)дибутоксититан. Реакция получения полимеров состояла во взаимодействии полидиметилсилоксандиола с указанными мономерами с отщеплением бутилового спирта и образованием металлоксилоксаниевой связи. Исходные мономеры получали взаимодействием триэтилсиланола с бутилатом алюминия или тетрабутоксититаном, взятыми в строго стехиометрических соотношениях. При действии триэтилсиланола на тетрабутоксититан наилучший выход бис-(триэтилсилокси)дибутоксититана наблюдается, если конденсацию вести с отгонкой бутилового спирта при 30—40° в вакууме. Взаимодействие триэтилсиланола с бутилатом алюминия вели при 140—150° с целью расплавления бутилата алюминия. Механизм этих реакций, вероятно, состоит в промежуточном образовании донорноакцепторного комплекса с последующей его перегруппировкой по схеме:



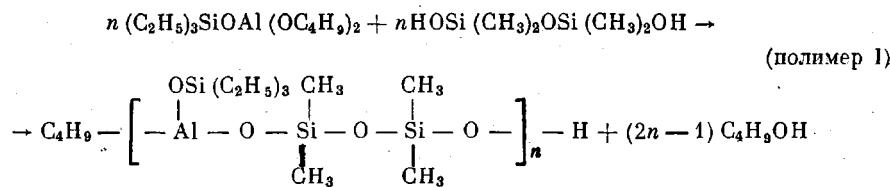
Аналогично, но из двух молекул триэтилсиланола, образуется бис-(триэтилсилокси)дибутоксититан:



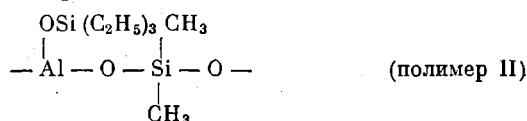
Приведенная схема подтверждается следующими фактами. При описанных реакциях, осуществленных как при невысоких, так и высоких температурах, не наблюдалось конденсации триэтилсиланола в гексаэтилдисилоксан. Из литературных данных известно, что триметилсиланол также не конденсируется в условиях этой реакции [11, 12]. Такое поведение силанола объясняется связыванием его в промежуточный донорноакцепторный комплекс. Так как максимальное координационное число титана равно 6, то тетрабутоксититан может присоединять еще

две молекулы триэтилсиланола. При введении в реакцию большего количества силанола избыток его конденсируется в гексаэтилдисилоксан, что значительно усложняет реакцию. Выделяющаяся вода гидролизует бутиллитатан в полимер. Гексаэтилдисилоксан может образовывать неустойчивый комплекс с *бис*-(триэтилсилокси)дигидроксититаном, который, перегруппировываясь, дает триэтилбутоксисилан и *тетракис*-триэтилсилититанат. Все перечисленные соединения выделены в процессе реакции. Аналогично идет реакция с бутилатом алюминия, если триэтилсиланол брать в избытке против количества, достаточного для образования наиболее прочного четырехкоординационного комплекса. Полученные триэтилсилоксицидигидроксититан и *бис*-(триэтилсилокси)дигидроксититан были использованы для конденсации с полидиметилсилоксандиолами- $\alpha$ ,  $\omega$ .

Предпосылкой для осуществления такой реакции явилось предположение, что в конденсацию с гидроксильными группами полидиметилсилоксандиола в первую очередь будут вступать не триэтилсилильные, а аллоксильные группы. Для проверки этого предположения была исследована реакция триэтилсилоксицидигидроксититана с тетраметилдисилоксандиолом-1,3. Как показали результаты опыта, в реакции выделилось теоретическое количество бутилового спирта, и не было замечено выделения заметных количеств триэтилсиланола. Реакция протекала по следующей схеме:



Полученный полимер имел молекулярный вес около 2000 ( $n = 6$ ), хорошо растворялся в бензole и обладал хладотекучестью. Некоторые представления о структуре полимера I можно получить по данным ИК-спектров (рис.1). Широкая полоса поглощения от  $1027$  до  $1090 \text{ cm}^{-1}$  (нижняя граница полосы лежит при 23% пропускания, а полоса  $785 \text{ cm}^{-1}$  для связи Si—C при 21%) соответствует связям Si—O и Al—O. Эта полоса расщеплена на два участка. Для отнесения того или иного участка спектра к Si—O или Al—O-связям был снят ИК-спектр полимера, содержащего относительно меньшее количество кремния, чем полимер I, и имеющего следующее элементарное звено:



Этот полимер получали гетерофункциональной конденсацией диметилдиацетоксисилана с триэтилсилоксицидигидроксититаном, которая

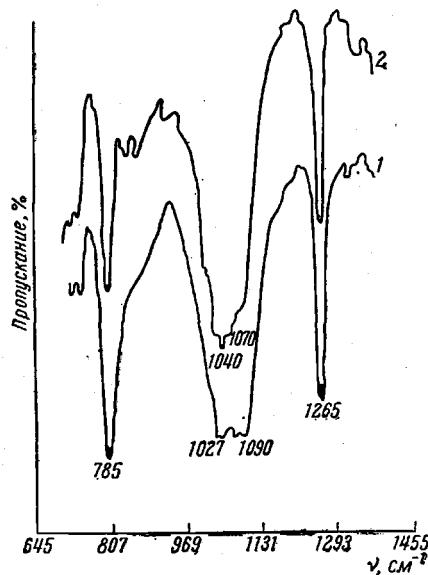
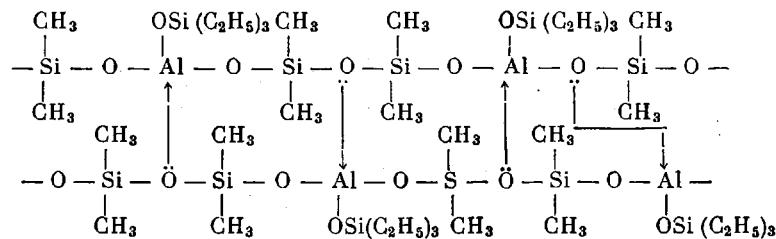


Рис. 1. ИК-спектры:  
1 — полимер I; 2 — полимер II

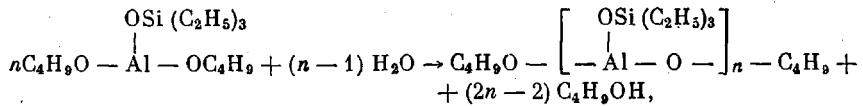
шла без катализатора с отщеплением теоретического количества бутилацетата. Сравнение спектров поглощения полимеров I и II показало ослабление интенсивности поглощения полимера II на коротковолновом участке (нижняя граница полосы поглощения  $1045 \text{ см}^{-1}$  полимера II лежит при 21 % пропускания, а полосы  $785 \text{ см}^{-1}$  для связи Si—C при 28%). Связывая это явление с меньшим содержанием кремния в полимере II, участок от  $1050$  до  $1090 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям связи Si—O. Тогда полоса  $1027$ — $1040 \text{ см}^{-1}$  в значительной степени относится к связи Al—O. Последний вывод полностью согласуется с опубликованной для Al—O-связи частотой  $1028$ — $1070 \text{ см}^{-1}$  [13]. Увеличение частоты поглощения связи Si—O до  $1090 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой  $1080 \text{ см}^{-1}$  для линейных полисилоксанов должно указывать на наличие восьмичленных циклов, Si—O-группа которых поглощает, как известно, в области  $1090$ — $1100 \text{ см}^{-1}$ . Однако, согласно отмеченным выше химическим данным, циклов в полимере I нет. Кроме того, ранее было показано [14], что полиалюмодиметилсилоксаны, содержащие восьмичленные циклы, имеют коротковолновую границу поглощения при частоте  $1118 \text{ см}^{-1}$ , т. е. значительно дальше, чем полимер I. Все эти факты говорят если не о полном отсутствии восьмичленных циклов в полимере I, то о том, что эти циклы имеются в очень небольшом количестве или в неустойчивом состоянии. Следовательно, изучение ИК-спектров указывает на существование в полимере I донорноакцепторных связей между атомами алюминия одной молекулы и атомами кислорода другой (а также внутримолекулярных):



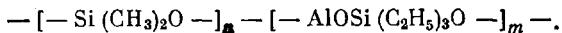
Этот вывод вполне согласуется с литературными данными [15] о донорноакцепторном взаимодействии полиалюмоэтилсилоксанов с полифенилметилсилоксантами. Появляющиеся при этом восьмичленные циклы и обусловливают сдвиг небольшой полосы поглощения Si—O-связи в коротковолновую область. Возможно существование и шестичленных циклов, которые могут вносить свою долю поглощения в самый длинноволновый участок спектра. Донорноакцепторные связи между полимерными молекулами обусловливают сильное межмолекулярное взаимодействие в алюмосилоксане, выражющееся в его значительной жесткости. Полиалюмодиметилсилоксан I — воскоподобное твердое вещество, тогда как полидиметилсилоксан такого же или даже значительно большего молекулярного веса — жидкость.

Для синтеза полиметаллодиметилсилоксанов, содержащих меньшее количество атомов металла в молекуле, были использованы  $\alpha$ ,  $\omega$ -диоксидиметилсилоксановые олигомеры с молекулярными весами 1500, 2400 и 30 000. Вследствие небольшого количества выделяющегося при конденсации в этом случае спирта, последний из системы можно не удалять, что дает возможность вести реакцию в растворе при комнатной температуре. Все полученные металлосилоксановые полимеры, в отличие от исходных жидких полидиметилсилоксандиолов, представляли собой каучукоподобные вещества, причем жесткость их увеличивалась с уменьшением молекулярного веса взятого в реакцию олигомера. Полимеры были растворимы в бензоле и нерастворимы в метаноле, поэтому очищали их растворением в бензоле и осаждением метиловым спиртом.

При выполнении синтеза с высокомолекулярными полидиметилсилоксандиолами было замечено, что равномолекулярного количества триэтилсилоксицибутоксиалюминия недостаточно для получения полимера той жесткости, которая достигается с избытком мономера. Это явление объясняется тем обстоятельством, что мономер гидролизуется водой, которая всегда присутствует в системе, по схеме:



что уменьшает количество бутоксильных групп, способных вступать в конденсацию с полимером. Возможность такого гидролиза не исключается даже в тщательно высушенной системе, так как если в реакцию с олигомером молекулярного веса 30 000 брать 2,5 г триэтилсилоксицибутоксиалюминия, то для его гидролиза достаточно сотых долей грамма воды. Количество необходимого для реакции мономера будет большим, если исходить из олигомера с меньшим молекулярным весом, поэтому и гидролиз его будет проходить в меньшей степени. В соответствии с изложенным в реакцию брали избыточное количество триэтилсилоксицибутоксиалюминия: пятикратное для полидиметилсилоксандиола с мол. весом 30 000 и трехкратное в случае молекулярных весов, равных 1500 и 2400. При этом, как показывает элементарный анализ, полиалюмодиметилсилоксан, полученный из олигомера с молекулярным весом 30 000, содержит на 400 атомов кремния 5 атомов алюминия, связанных химической связью, так как после переосаждения полимера это соотношение не меняется. Полиалюмодиметилсилоксан из олигомера с молекулярным весом 1500 содержит 2 атома алюминия на 20 атомов кремния. Эти данные позволяют приписать полученным полимерам следующую структуру:



Вхождение атомов алюминия в полимер именно в такой последовательности, а не разрыв силоксановой цепи или ее конденсации доказывается выделением олигомера с тем же молекулярным весом, что и исходный, при деструкции полиалюмодиметилсилоксана ацетилацетоном, который связывает алюминий, разрушая алюмосилоксановые связи [10]. Аналогично протекает реакция с бис-(триэтилсилоксицибутоксититаном, который, однако, гидролизуется слабее. Это видно из того, что в цепь титанодиметилсилоксанового полимера вступает меньшее количество титана, в частности, 3 атома в случае олигосилоксана с молекулярным весом 30 000, и 2 атома — при молекулярном весе 2400. Характерно, что в последнем случае полититанодиметилсилоксан содержал 2 атома титана на 32 атома кремния в цепи как при введении в реакцию трех-, так и пятикратного количества бис-(триэтилсилоксицибутоксититана. Это обстоятельство обусловлено тем, что количество связывающегося мономера определяется количеством гидроксильных групп полидиметилсилоксандиола.

У всех полимеров, синтезированных из олигомеров с молекулярным весом 1500 и 2400, были исследованы термомеханические свойства (рис. 2). Последние не определяли у полимеров из олигосилоксана с молекулярным весом 30 000, так как их температура текучести лежит ниже  $-50^\circ$ . Как видно из термомеханических кривых, температура течения полиалюмодиметилсилоксанов смещается в область повышенных температур с увеличением содержания алюминия в цепи (т. е. с уменьшением полидиметилсилоксановых отрезков между атомами алюминия). В то же время при содержании 2 атомов Ti или Al на 20 атомов Si температура течения титаносилоксанового полимера оказалась значительно меньшей, чем

алюмосилоксанового. Это связано с меньшей способностью бис-(триэтилсилокси)титанатных звеньев к комплексообразованию по сравнению с монотриэтилсилоксиалиминатными звеньями. Термомеханические свойства полимеров подтверждают сделанные выше выводы о наличии межмолекулярного взаимодействия.

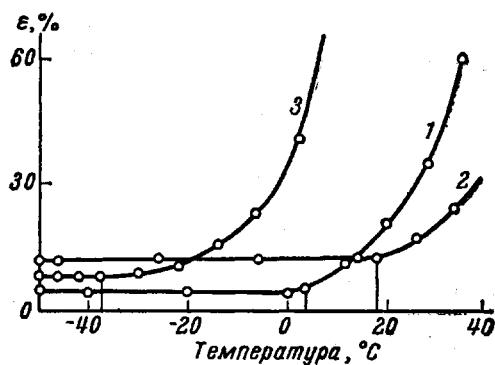


Рис. 2. Термомеханические кривые металлоалюмосилоксанных полимеров:

1 — из ПДС с мол. весом 2400 и триэтилсилоксидибутоксалиминия; 2 — из ПДС с мол. весом 1500 и триэтилсилоксидибутоксалиминия; 3 — из ПДС с мол. весом 1500 и бис-(триэтилсилокси)дибутокситана

Полиалюмодиметилсилоксан, синтезированный из олигомера с молекулярным весом 30 000 (эластомер типа каучука СКТ, но несколько более тягучий), был использован для получения резины. Вулканизат со специально подобранным оптимальным составом наполнителей имел высокие физико-механические показатели и набухание, равное набуханию резины из каучука СКТ с молекулярным весом 500 000. Следовательно, алюмосилоксанный полимер имеет молекулярный вес того же порядка, что и контрольный образец СКТ.

### Экспериментальная часть

**Триэтилсилоксидибутоксалиминий.** 24,6 г (0,1 моля) свежеперегнанного мелкораздробленного бутилата алюминия смешивали с 13,2 г (0,1 моля) триэтилсиланола и смесь нагревали на масляной бане при 140—150° до прекращения отгонки бутанола, которого всего отгонялось 8 мл, т. е. 0,1 моля. Остаток в колбе перегоняли в вакууме (1 мм) при температуре выше 250° и получали триэтилсилоксидибутоксалиминий в виде стеклоподобной, но слегка вязкой массы; выход около 95% от теоретического.

Найдено, %: Al 9,44; Si 9,1.  
 $C_{14}H_{33}O_3AlSi$ . Вычислено, %: Al 9,0; Si 9,2.

**бис-(Триэтилсилокси)дибутоксититан.** От смеси 34 г (0,1 моля) свежеперегнанного тетрабутоксититана и 26,4 г (0,2 моля) триэтилсиланола отгоняли в вакууме (6 мм) при температуре бани не выше 45° 17 мл (0,2 моля) бутилового спирта. Остаток перегоняли, собирая фракцию с т. кип. 186—188°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4679; выход 70% от теоретического.

Найдено, %: Ti 10,34; Si 12,42.  
 $C_{20}H_{48}O_4TiSi_2$ . Вычислено, %: Ti 10,76; Si 12,53.

Реакция бутилата алюминия и тетрабутоксититана с повышенными количествами триэтилсиланола. При взаимодействии 0,1 моля бутилата алюминия с 0,3 моля триэтилсиланола или 0,1 моля тетрабутоксититана с 0,4 моля триэтилсиланола после отгонки бутанола была выделена фракция с т. кип. 79°/10 мм, представлявшая собой триэтилбутоксисилан, с содержанием Si 13,9% (вычислено для  $C_{10}H_{24}OSi$  14,8%), Al или Ti — следы; выделен также гексасилидисилоксан с т. кип. 98°/10 мм. В остатке — смолы.

Тетраметилдисилоксан-1,3. Синтез проводили по видоизмененной методике [16]. Видоизменение состояло в том, что Na-соль диола разлагали не уксусной кислотой, а пропусканием сухой  $CO_2$  в суспензию соли в эфире до разложения соли. Осадок отфильтровывали, от фильтрата отгоняли эфир, оставшуюся кристаллическую массу промывали холодным петролейным эфиром и получали чистый тетраметилдисилоксан-1,3, т. пл. 62°, выход 49% от теоретического.

Алюмодиметилсилоксановый полимер I. 16,6 г (0,1 моля) тетраметилдисилоксандиола-1,3 и 30,4 г (0,1 моля) триэтилсилоксибутоксиалюминия в 50 мл сухого бензола нагревали, предохраняя от влаги, с отгонкой летучих до максимальной температуры в парах 116°. Всего отгонялось 66 мл, из них 16 мл бутанола. В вакууме было отогнано еще 1 мл бутанола; при повышении температуры бани до 90° при остаточном давлении 3 мм отгонки триэтилсиланола или гексаэтилдисилоксана не наблюдалось. Воскободный полимер промывали абсолютным метанолом.

Найдено, %: Al 7,52; Si 23,3.

$\text{C}_{64}\text{H}_{172}\text{O}_{25}\text{Si}_{18}\text{Al}_6$ . Вычислено, %: Al 7,8; Si 24,2.

Молекулярный вес определяли криоскопически в бензоле: найдено 2000, вычислено для  $\text{C}_{64}\text{H}_{172}\text{O}_{25}\text{Si}_{18}\text{Al}_6$  2009.

Алюмодиметилсилоксановый полимер II. 30,4 г (0,1 моля) триэтилсилоксибутоксиалюминия и 17,6 г (0,1 моля) диметилдиацетоксисилана, не содержащего уксусной кислоты, нагревали с отгонкой 23 мл (0,18 моля) бутилацетата. В остатке — полимер.

Найдено, %: Al 10,4; Si 21,6.

Инфракрасные спектры полимеров I и II снимали на спектрографе ИКС-14 в 0,2%-ной суспензии в КBr.

Синтез высокомолекулярных полимеров. Методика состояла в смешении бензольных растворов олигосилоксана и триэтилсилоксибутоксиалюминия или бис-(триэтилсилокси)дибутоксититана в определенных соотношениях и осаждении образовавшегося полимера на следующий день абсолютным метиловым спиртом. Выпавшие полимеры снова переосаждали метанолом из бензола, освобождая от низкомолекулярных примесей. Растворитель удаляли в вакууме.

Анализы полученных полимеров приведены в таблице.

Характеристика полимера	Содержание, %		
	Al	Ti	Si
Алюмосилоксан из ПДС <sup>1</sup> с мол. весом 30 000 и ТДА, взятых в молярном соотношении 1 : 5 до переосаждения	0,47 0,55	—	36,6 34,8
После переосаждения			
Вычислено для:			
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \left[ \begin{array}{c} \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\   \\ -\text{Al}-\text{O}- \\   \\ \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_n \quad n=1$	0,09	—	37,2
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{400} \left[ \begin{array}{c} \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\   \\ -\text{Al}-\text{O}- \\   \\ \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_n \quad n=5$	0,43	—	36,5
Алюмосилоксан из ПДС с мол. весом 1500 и ТДА (1 : 3)	3,2	—	32,3
Вычислено для: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{20} - [\text{AlOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]_2$	3,0	—	33,8
Титаносилоксан из ПДС с мол. весом 30 000 и ТДТ (1:5)	—	0,43	36,8
Вычислено для:			
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{400} \left[ \begin{array}{c} \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\   \\ -\text{Ti}-\text{O}- \\   \\ \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_3$	—	0,47	37,3
Титаносилоксан из ПДС с мол. весом 2400 (1:3)	—	3,56	34,1
Тоже (1:5)	—	3,18	33,6
Вычислено для:			
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{32} \left[ \begin{array}{c} \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\   \\ -\text{Ti}-\text{O}- \\   \\ \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_2$	—	3,23	34,0

<sup>1</sup> ПДС — полидиметилсилоксандиол, ТДА — триэтилсилоксибутоксиалюминий, ТДТ — бис-(триэтилсилокси)дибутоксититан.

Термомеханические кривые полимеров снимали на весах Каргина; нагрузка 2 г и скорость нагревания 4° за 10 мин.

Полидиметилсилоксанодиолы с молекулярным весом 1500 и 2400 получали раскрытием кольца октаметилциклотрасилоксана нагреванием его с рассчитанным количеством NaOH в метаноле до гомогенизации раствора, удалением метанола и разложением Na-соли диола пропусканием CO<sub>2</sub> в его ацетоновый раствор. Молекулярный вес полимера (1500) определяли криоскопически в бензоле (получено значение 1560) и по количеству концевых OH-групп, определенных по Чугаеву—Церевитинову—Терентьеву (получено значение 1500). Полидиметилсилоксан с молекулярным весом 30 000 получали полимеризацией октаметилциклотрасилоксана нагреванием с влажной активированной глиной КИЛ при 100°. Полимер растворяли в бензоле, отфильтровывали от глины, сушили отгонкой необходимого количества бензола и полидиметилсилоксанодиол высаживали ацетоном. Молекулярный вес этого полимера и полимера с молекулярным весом 2500 определяли по вязкости толуольного раствора [17].

Вулканизация. Политриэтилсилоксиалюмодиметилсилоксан из олигомера с молекулярным весом 30 000 был вулканизирован в следующей смеси:

Полимер . . . . .	100	вес. ч.
Белая сажа У-333 . . . . .	30	» »
Двуокись титана ТС . . . . .	100	» »
Перекись бензоила . . . . .	3	» »

Режим вулканизации: в прессе 10 мин. при 125°, в термостате подъем температуры до 200°—2 часа, выдержка при 200°—6 час. Аналогично вулканизовали смесь из полидиметилсилоксанового каучука СКТ. Получены резины со следующими показателями:

Полимер . . . . .	Алюмосилоксан	Каучук СКТ
Прочность, кГ/см <sup>2</sup> . . . . .	40	36—40
Относительное удлинение, % . . . . .	150	150
Набухание в бензоле, % . . . . .	73	73

### Выходы

- Синтезированы триэтилсилоксидибутоксиалюминий и бис-(триэтилсилокси)дибутоксититан и предложен механизм их образования.
- Синтезированы политриэтилсилоксиалюмодиметилсилоксаны и политриэтилсилоксититанодиметилсилоксаны, содержащие различные количества металлоалюминиевых звеньев в молекуле.
- Полученные полимеры исследованы спектроскопическим и термомеханическим методами и показано сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное образованием донорноакцепторных связей атомов металла одной цепи с атомами кислорода другой.
- Испытание резины из полиалюмодиметилсилоксанового эластомера показало, что эта резина по прочности не уступает резине из полидиметилсилоксанового каучука.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 III 1961.

### ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1076.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина, Изв. ВХО им. Менделеева, 1955, № 3, 2.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Prakt. Chem., 9, 75, 1959.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
- К. А. Андрианов, А. Ц. Петрашко, Высокомолек. соед., 1, 1514, 1959.
- К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 798.

8. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, Высокомолек. соед., 1, 1496, 1959.
  9. З. Н. Нудельман, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1959, № 5, 16.
  10. З. Н. Нудельман, А. В. Свиридова, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 3, 841, 1961.
  11. J. D. Danforth, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2585, 1958.
  12. D. Bradly, J. M. Thomas, Chem. and Industr., 1958, 17.
  13. D. L. Guertin, S. E. Wileby, J. Phys. Chem., 60, 1018, 1956.
  14. К. А. Андрианов, Н. М. Гашникова, Э. С. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 857.
  15. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Высокомолек. соед., 2, 1071, 1960.
  16. J. F. Hyde, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2166, 1953.
  17. A. J. Vagg, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
- 

**SYNTHESIS OF LINEAR POLYTRIETHYLSILOXYALUMO-  
AND POLYTRIETHYLSILOXYTITANODIMETHYLSILOXANES**

**Z. N. Nudelman, K. A. Andrianov, G. B. Kudryavitskaya**

S u m m a r y

Monomeric silanols and polydimethylsilanediols condense with alkoxyderivative of aluminum and titanium, eliminating alcohol and forming new siloxanometal bonds. The reaction can take place both at room temperature and on heating. This reaction was utilized to prepare triethylsiloxydibutoxyaluminum and *bis*-(triethylsiloxy)diethyltitanium from aluminum butylate and triethylsilanol and from tetrabutoxytitanium and triethylsilanol, respectively. Condensation of the products with  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxypolydimethylsiloxanes afforded linear polyalumo- and polytitanodimethylsiloxanes. The reaction proceeds through the stage of donor-acceptor complex formation. The IR spectra of the polymers have revealed the existence of molecular interaction. This interaction is also manifested in the thermomechanical properties of the polymers. Alumodimethylsiloxanes, prepared from polydimethylsilanediols, of molecular weight 30 000 are elastomers capable of vulcanizing to rubber with physicomechanical properties similar to polydimethylsiloxane rubber of molecular weight ca. 500 000.