

УДК 678.(84+86)

## ПОЛИМЕТАЛЛОВИНИЛСИЛОКСАНЫ

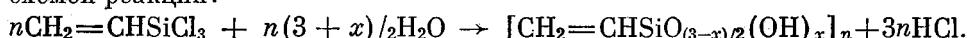
*А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов,  
Л. М. Исаева*

В литературе описаны способы получения и свойства полиметаллооргансилоксанов, содержащих метильную, этильную или фенильную группы у атома кремния [1, 2]. Для нас представляло интерес синтезировать полиметалловинилсилоксаны и исследовать их физико-химические свойства.

Известно, что поливинилсилоксаны способны вступать в сополимеризацию с различными ненасыщенными мономерами с образованием спиральных нерастворимых полимеров. Можно ожидать, что полиметалловинилсилоксаны также могут вступать в сополимеризацию со свойствами, характерными для полиметаллооргансилоксанов.

Для синтеза полиметалловинилсилоксанов мы использовали реакцию обменного разложения винилсиланолята натрия хлористым алюминием или четыреххлористым титаном.

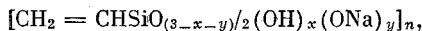
При гидролизе винилтрихлорсилана избытком воды в присутствии растворителя образуется поливинилсилоксан в соответствии с обычной схемой реакции:



Полученный поливинилсилоксан превращали в винилсиланолят натрия по следующей методике.

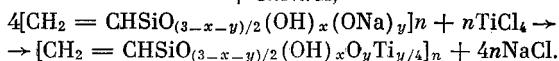
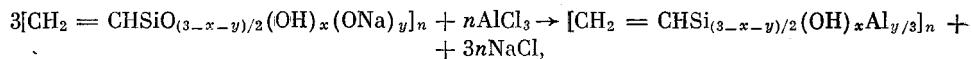
К раствору 79 г поливинилсилоксана в 300 мл этилового спирта добавляли раствор 40 г едкого натра в 150 мл 70%-ного спирта. После перемешивания в течение 5 час. при 80° растворитель отгоняли, полученную твердую соль нагревали со спиртом для отмычки от исходных веществ и сушили в вакууме. Винилсиланолят натрия представляет собой твердое порошкообразное вещество, плохо растворимое в горячем спирте и нерастворимое в бензоле. Характеристики полученного винилсиланолята натрия приведены в таблице.

Результаты элементарного анализа винилсиланолята натрия показывают, что его состав описывается эмпирической формулой



в которой  $x$  близок к 0, а  $y$  близок к 1. По-видимому, этот продукт представляет собой разветвленный поливинилсилоксан, в гидроксильных группах которого атомы водорода замещены натрием.

Полученный винилсиланолят натрия был использован для синтеза полиалюмо- и политетраповинилсилоксанов реакцией обменного разложения в соответствии со следующими схемами:



**Химический состав полиметалловинилсилоксанов**

Вещество	Элементарный состав, %						Мольное составление Si/ $\Theta$
	C Brixoy от рео- птического рео-	H Brixoy рео-	Si Brixoy рео-	$\Theta$ Brixoy рео-	OH Brixoy рео-	наибо- льшее степене примеси	
Поливинилсилоксан [CH <sub>2</sub> = CHSiO <sub>(3-x)/2</sub> O <sub>x</sub> ] <sub>n</sub> вычислено для: [CH <sub>2</sub> = CHSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> [CH <sub>2</sub> = CHSiO <sub>2</sub> (OH)] <sub>n</sub>	98	29,95 29,22	4,07 4,22	33,51 33,55	—	7,73 6,71	—
Поливинилланолит натрия (CH <sub>2</sub> =CHSiO <sub>(3-x-y)/2</sub> (OH) <sub>x</sub> (ONa) <sub>y</sub> ) <sub>n</sub> вычислено для: [CH <sub>2</sub> = CHSiO(ONa)] <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> = CHSi(OH) <sub>2</sub> (ONa)	84	21,57 21,43	30,36 27,25	2,92 3,18	35,50 31,87	19,95 20,23	1,00 —
Поливинилланолит (CH <sub>2</sub> =CHSiO <sub>(3-x-y)/2</sub> (OH) <sub>x</sub> (ONa) <sub>y</sub> ) <sub>n</sub> вычислено для: [CH <sub>2</sub> = CHSiO(ONa)] <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> = CHSi(OH) <sub>2</sub> (ONa)	85	20,35 20,12	21,81 18,74	4,53 4,35	24,97 24,65	8,38 8,46	26,55 2,01 1,81
Поливинилсиликсан [CH <sub>2</sub> = CHSiO <sub>(3-x-y)/2</sub> (OH) <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Al <sub>y/3</sub> ] <sub>n</sub> вычислено для: [CH <sub>2</sub> = CHSiOO <sub>3</sub> Al] <sub>n</sub> [CH <sub>2</sub> = CHSi(OH) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al]	94	23,09 22,46	24,99 21,04	3,14 4,42	24,83 24,51	9,36 7,88	9,93 4,93 5,09
Поливинилсиликсан [CH <sub>2</sub> = CHSiO <sub>(3-x-y)/2</sub> (OH) <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Ti <sub>y/4</sub> ] <sub>n</sub> вычислено для: [CH <sub>2</sub> = CHSiOO <sub>4</sub> Ti] <sub>n</sub> [CH <sub>2</sub> = CHSi(OH) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ti]	—	—	—	—	—	—	—

При получении полиалюмовинилсилоксана в смесь 25 г винилсиланолята натрия и 300 мл этилового спирта вводили раствор 9,55 г хлористого алюминия в 100 мл этилового спирта. Весовые соотношения реагентов выбирали таким образом, чтобы количество хлора в хлористом алюминии было эквивалентно натрию в винилсиланоляте натрия. После смешения реагентов массу кипятили 8—10 час. За это время винилсиланолят натрия

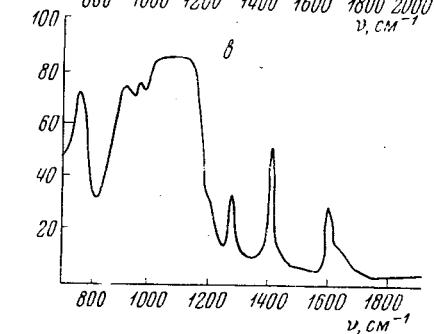
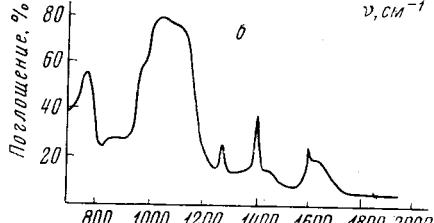
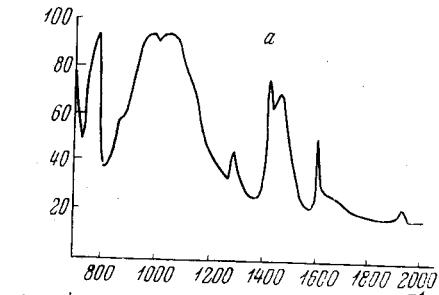


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр:

*a* — поливинилсиланолата натрия; *b* — полиалюмовинилсилоксана; *c* — полититановинилсилоксана

Рис. 2. Термомеханические свойства полиалюмовинилсилоксана (1) и полититановинилсилоксана (2)

Рис. 3. Термогравиметрические свойства:

1 — в вакууме; 2 — в атмосфере воздуха полиалюмовинилсилоксана (*a*) и полититановинилсилоксана (*b*)

полностью растворялся и выпадал осадок хлористого натрия, который отделяли фильтрованием. Растворитель из фильтрата удаляли в вакууме и получали твердый, хрупкий бесцветный полимер, растворимый в спирте и других полярных растворителях, но нерастворимый в бензоле. При длительном нагревании в вакууме полимеры переходят в неплавкое нерастворимое состояние. Для более полной очистки от хлористого натрия полимер растворяли в минимальном количестве абсолютного спирта и отделяли хлористый натрий центрифугированием.

Полититановинилсилоксан был получен по аналогичной методике и своим физическим свойствам был похож на полиалюмовинилсилоксан.

В таблице приведен элементарный анализ синтезированных полимеров, а также вычисленные значения для частично и полностью конденси-

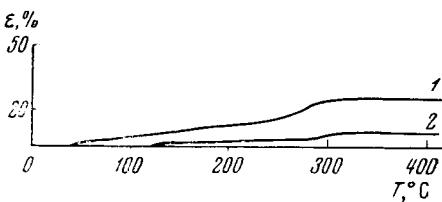


Рис. 2

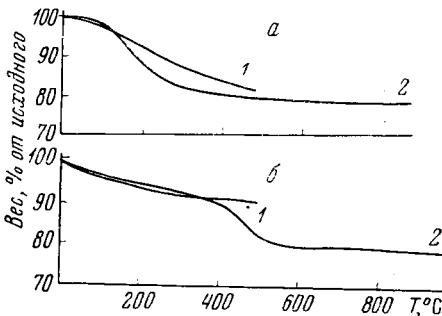


Рис. 3

рованных полиметалловинилсилоксанов. Учитывая неопределенность степени поликонденсации полученных полимеров, можно отметить удовлетворительную сходимость между найденными и вычисленными значениями элементарного состава, за исключением содержания углерода в полиалюмовинилсилоксане. При всех анализах было отмечено, что полиалюмовинилсилоксан и полититановинилсилоксан плохо сгорают, в связи с чем аналитические данные получаются несколько искаженными.

На рис. 1, а, б и в приведены ИК-спектры винилсиланолята натрия, полиалюмовинилсилоксана и полититановинилсилоксана соответственно. В спектрах этих соединений можно выделить общую полосу при  $1600\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует винильную группу, и широкую полосу при  $1000$ — $1120\text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям связи Si—O. В области  $1060\text{ см}^{-1}$  имеется максимум, характерный для связи Al—O [3] в группе Al—O—Si, который отсутствует у других соединений. Для полититановинилсилоксана наблюдается полоса  $920\text{ см}^{-1}$ , характеризующая связь Ti—O в группе Ti—O—Si.

Данные элементарного анализа и ИК-спектры позволяют прописать полученным соединениям эмпирические формулы, приведенные в таблице.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые полиалюмовинилсилоксана (кривая 1) и полититановинилсилоксана (кривая 2). Несмотря на то, что эти полимеры растворимы, они не имеют резкой температуры размягчения и при нагревании до  $400^\circ$  не показывают перегиба на термомеханической кривой. Это явление, наблюдавшееся также для полиалюмоэтил- и полиалюмофенилсилоксанов [4], имеет общий характер и связано с особенностями структуры этих полимеров.

На рис. 3, а приведены термогравиметрические характеристики полиалюмовинилсилоксана в вакууме (кривая 1) и в атмосфере воздуха (кривая 2). На рис. 3, б приведены аналогичные кривые для полититановинилсилоксана. Сопоставление полученных результатов позволяет сделать вывод, что полититановинилсилоксаны более устойчивы к термическому и термоокислительному разложению, чем полиалюмовинилсилоксаны. Возможно, что это явление связано с взаимным влиянием атома алюминия и винильной группы, подобно тому, как это наблюдается в случае полиалюмофенилсилоксанов [5].

### Выводы

Реакцией обменного разложения синтезированы полиалюмо- и полититановинилсилоксаны и исследованы их некоторые физико-химические свойства.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Developments in inorganic polymer chemistry. Ed. by M. F. Lappert and G. I. Leigh., Elsevier Publishing Co., Amsterdam — London, 1962.
3. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Т. И. Дикарева, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 1, 244, 1959.
4. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Н. П. Гашников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, 857.
5. А. И. Петрако, Производство и применение кремнийорганических соединений, М. Дом научн.-технич. пропаганды, сб. II, 1964, стр. 94.

### POLYMETALLOVINYL SILOXANES

A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov, G. A. Fetisov, L. M. Isaeva

#### Summary

Polyalumovinylsiloxane and polytitanovinylsiloxane with the yield of 80—90% have been prepared by exchange decomposition of sodium polyvinylsilanolate of general formula:  $[\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{(3-x-y)/2}(\text{OH})_x(\text{ONA}_y)]_n$ , where  $x$  close to 0,  $y$  to 1. The polymers thermal and mechanical properties have been studied.