

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К. А. АНДРИАНОВ

ПОЛИМЕРЫ
С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ
МОЛЕКУЛ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА — 1962

Ответственный редактор
член-корр. АН СССР В. В. КОРШАК

ПРЕДИСЛОВИЕ

Усилиями большого числа ученых в последние десятилетия достигнуты выдающиеся успехи в области синтеза, исследования свойств и физической природы высокомолекулярных соединений. Большое число работ в области химии и физики полимеров обусловлено разнообразием ценных технических свойств высокомолекулярных соединений, имеющих исключительное значение для различных областей народного хозяйства и быта.

Особенно большое значение в последнее время получили полимеры с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими группами, известные под названием полиорганосилоксаны и полиметаллоорганосилоксаны. Скелет главных цепей молекул у них аналогичен скелету неорганических соединений — кварца и силикатов. Эти вещества по химическому составу и свойствам занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими полимерами.

На основе полимеров с неорганическими цепями молекул выпускают жидкости и консистентные смазки, твердые и эластичные смолы, а также эластомеры. Эластомеры применяются для изготовления резины с ценными свойствами; смолы с различной степенью эластичности используются для производства пластических масс, лаков, красок, эмалей и т. д. Особенности состава и структуры полимеров с неорганическими главными цепями молекул определяет и ряд их важнейших свойств. Для них типичны высокая термическая стабильность, малая зависимость физических, электрических и механических свойств от температуры, водостойкость, устойчивость к действию света и атмосферы.

Все это вызвало стремительное развитие химии полимеров с неорганическими главными цепями молекул и быстрый рост исследований в этой молодой области химии высокомолекулярных соединений.

В настоящее время для построения главных цепей молекул таких полимеров используются различные элементы периодической системы, как, например, алюминий, бор, кремний, титан, олово, фосфор, железо, кобальт, никель в сочетании с кислородом, азотом и серой. Все это говорит и о большом разнообразии реакций, которые могут приводить к синтезу полимеров с неорганическими цепями молекул, обрамленных органическими группами, и об исключительных теоретических и практических возможностях этой большой малоизученной области химии, занимающей промежуточное положение между органическими полимерами и неорганическими веществами, такими как кварц, силикаты, полититанаты и т. д.

Неорганические цепи молекул этих полимеров сближают их с неорганическими веществами, а обрамляющие группы, содержащие углерод, связывают их с органическими высокомолекулярными соединениями. В этой области химии усилия ученых направлены на создание новых полимеров, которые должны уменьшить большой разрыв таких важнейших свойств, как теплостойкость, эластичность и термоокислительная

стабильность, существующий между органическими полимерами и неорганическими веществами.

Быстрый рост исследований в этой сложной, новой области химии вызывает настоятельную необходимость в обобщении и систематизации имеющихся данных и критического их рассмотрения. Автор настоящей монографии, продолжительное время работая в этой области, сделал попытку обобщить появившийся в печати материал.

В монографии рассматриваются общие вопросы образования полимеров с неорганическими главными цепями молекул, реакции и методы их синтеза, свойства полимеров в связи с составом и строением.

Монография написана на основе имеющихся в литературе данных, работ автора и его сотрудников, включая частично работы, вышедшие в 1961 г.

Книга может представлять интерес для научных работников, аспирантов, преподавателей вузов, работающих в области полимеров, а также инженеров соответствующих отраслей промышленности. Книга может служить пособием для студентов соответствующих специальностей.

К. Андрианов

ВВЕДЕНИЕ

В истории развития органической химии имеется много примеров, когда некоторые разделы этой науки, не привлекавшие большого внимания исследователей, начинают бурно развиваться благодаря неожиданному практическому применению соединений того или иного класса или выявлению их новых свойств. Таким примером могут служить сульфамидные органические соединения. Применение сульфамидных препаратов как ценных лечебных средств послужило началом интенсивного развития этой области органической химии. В короткий промежуток времени было синтезировано несколько тысяч новых сульфамидных препаратов.

Химия элементоорганических соединений находится сейчас в стадии бурного развития. Это можно видеть из многих примеров.

Химия фосфорорганических соединений, которая долгое время представляла лишь теоретический интерес, в связи с начавшимся применением производных фосфора в различных отраслях народного хозяйства бурно развивается в настоящее время. Открытие ферроцена послужило началом развития большой химии ферроцена.

Применение триэтилалюминия совместно с четыреххлористым титаном в качестве катализатора полимеризации непредельных органических соединений способствовало развитию работ по синтезу и изучению свойств алюминийорганических соединений и органических соединений других металлов.

Химия кремнийорганических соединений также развивается скачкообразно. В начале развития химии кремнийорганических соединений кремний как ближайший аналог углерода привлекал к себе большое внимание исследователей. Казалось, что на основе кремния можно создать столь же широкую, как органическая химия, область химической науки. Однако скоро выяснилось, что кремний не образует подобно углероду устойчивых цепей молекул из последовательно соединенных атомов кремния. Из этих данных следовало, что создание такой же обширной химии кремния, как химии углерода, невозможно, и интерес к органическим производным кремния резко упал.

Среди многих разделов органической химии развитие исследований в области высокомолекулярных соединений приобретает исключительное значение. Этот раздел химии больших органических молекул развивается не только в синтетическом направлении, но и в направлении изучения физико-химии полимеров. Ни один из разделов органической химии не получил такого большого развития, как химия высокомолекулярных соединений. Это объясняется прежде всего исключительным значением полимеров для практических целей и теоретическим интересом к их изучению.

Развитие химии высокомолекулярных соединений не могло ограничиться только использованием углерода и органогенных элементов (кислорода, галогенов, азота, серы) для построения молекул полимеров; оно,

естественно, было устремлено на вовлечение других элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Это было прежде всего продиктовано рядом соображений, по которым предполагалось, что замена углерода на другие элементы в основной цепи молекулы приведет к радикальному изменению свойств полимера.

Кремний был первым элементом, который в 1937 г. в СССР был использован для построения цепей больших молекул [1]. Неустойчивость полимерных цепей, построенных только из атомов кремния, привела к синтезу полимеров с цепями молекул, построенными из чередующихся атомов кремния и кислорода и обреченными органическими радикалами. Так, в 1940 г. появился новый класс кремнийорганических полимеров, известный теперь под названием полиорганосилоксанов или силиконов [1, 2].

В последнее время проявляется большой интерес к элементоорганическим полимерам в связи с ростом требований к высокомолекулярным соединениям со стороны различных отраслей хозяйства и особенно машиностроения, аппаратостроения, авиации, ракетной техники и т. д. При этом особенно высокие требования предъявляются к термостабильности полимеров — это диктуется тенденцией развития указанных областей техники.

Возьмем для примера энергетику. Рост и расширение областей применения энергетического оборудования требует увеличения масштабов производства электрооборудования и в связи с этим исключительно большого расхода активных материалов — меди, магнитных материалов и т. д. Кроме того, развитие авиации, флота, ракетной техники, электрификации подземных работ предъявляет требования по снижению веса и уменьшению габаритов электрооборудования. Все это заставляет конструкторов создавать машины, аппараты и другие электротехнические устройства, в которых сконцентрирована большая мощность при малых весах и габаритах. При решении этих вопросов конструктор, естественно, повышает плотность тока — это влечет за собой резкое повышение рабочей температуры машины или аппарата. Поскольку полимеры являются важнейшими составными элементами машин, аппаратов и любого другого энергетического устройства, необходимо учитывать, что именно они как диэлектрики первыми воспринимают тепло, выделяемое токопроводящими элементами электротехнических устройств.

Использование атомной энергии в энергетике еще больше увеличит области использования электрической энергии, а специфичность атомной энергетики в ряде случаев повлечет за собой требования по повышению температуры, при которой будут работать диэлектрики. Сейчас со стороны электромашиностроения и аппаратостроения к диэлектрикам предъявляются требования, связанные с необходимостью длительной работы полимеров при 180, 200° С и кратковременной работы при 250, 300, 350° С и более высоких температурах.

Возьмем другой пример из современной авиации. Сейчас невероятно быстрыми темпами увеличивается скорость движения самолетов. При посадке скоростных самолетов в авиационных шинах развивается температура до 320° С. Наряду с этим возникает исключительно сложный вопрос защиты скоростных самолетов и межпланетных кораблей от действия тепла, которое развивается на поверхности летательного аппарата при прохождении в атмосфере при больших скоростях. Здесь терлостойкие полимеры также должны помочь успешному решению задачи межпланетных путешествий, поставленной перед наукой и техникой.

Известно, что при скоростях движения 2 000—3 000 км в 1 час на поверхности несущих частей аппарата может возникать температура до 300° С и выше. Все это требует применения термоизоляционной защиты для обеспечения надлежащей температуры внутри аппарата.

Современные технологические методы производства изделий из метал-

лов, например литье по выплавляемым моделям, связаны с применением полимеров, которые выдерживали бы контактное действие расплавленных металлов. Формование изделий из металлов, в том числе и из цветных, также связано с применением полимеров в виде смазок, которые должны выдерживать высокие температуры и обладать малой горючестью.

Естественно, что развивающаяся техника в поисках новых неметаллических материалов обратилась в область элементоорганических полимеров. Химия высокомолекулярных элементоорганических соединений находится только еще в начале своего развития. Открытие первых представителей технически ценных элементоорганических высокомолекулярных соединений — полиорганосилоксанов, — сделанное у нас в стране через 75 лет после первого синтеза мономерных кремнийорганических соединений, относится к 1937 г. [1, 2].

Полиорганосилоксаны были первыми представителями высокомолекулярных соединений с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими группами. Эти полимеры открыли ту новую область, которую химическая наука развивает сейчас без копирования природных веществ или материалов, так как полимеры такого состава не известны в природе и от начала до конца разработаны в лаборатории.

В 1937 г. советские исследователи впервые показали возможность применения кремнийорганических соединений для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул, обрамленными органическими группами [3]. Этот этап явился поворотным в химии кремнийорганических полимеров и послужил началом развития интенсивных исследований не только в области кремнийорганических полимеров, но также и в области синтеза и изучения свойств других элементоорганических высокомолекулярных соединений.

Первые сообщения по полиметилсилоксанам в США появились в 1941 г. [4, 5]. Особенно широкое развитие получили исследования в области элементоорганических высокомолекулярных соединений в послевоенный период. Они проводятся во всех индустриальных и развивающихся своей промышленностью странах мира. Число публикаций и патентов в этой области быстро растет с каждым годом, причем непрерывно появляются новые работы теоретического и прикладного характера.

Параллельно с этим бурно развивается промышленность элементоорганических полимеров и мономеров для их производства. Мировое производство полиорганосилоксанов и мономеров для них достигло к 1960 г. около 60 000 т, а в 1947 г. оно составляло всего 75 т.

Высокие требования, предъявляемые к полимерам в части термостабильности, естественно, не исключают требований к ним в смысле обеспечения работы материала при низких температурах до -40° и -60° С. Все это вызывает необходимость искать пути синтеза таких полимеров, материалы из которых могли бы работать в широком интервале температур. При этом полимеры должны наряду с теплостойкостью обладать также соответствующей эластичностью, хорошими механическими свойствами, влагостойкостью и т. п. В этой связи синтез и изучение свойств элементоорганических соединений приобретают еще большее значение, тем более что первые представители элементоорганических полимеров — полиорганосилоксаны — зарекомендовали себя в технике с положительной стороны.

Полиорганосилоксаны обладают высокой термостабильностью и малой чувствительностью к низким температурам. У полиорганосилоксанов главные цепи молекул построены из атомов кремния и кислорода, а оставшиеся валентности атомов кремния замещены органическими радикалами или группами. Таким образом, полиорганосилоксаны резко отличаются от органических полимеров по структуре цепей молекул и занимают промежуточное положение между кварцем и органическими полимерами.

Химический состав и структура полиорганосилоксанов определяют их ценные в техническом отношении свойства. Все полиорганосилоксаны обладают необычайно высокой устойчивостью к действию влаги, устойчивостью к холоду и теплу; они химически инертны, стойки к окислению, способны противостоять продолжительному действию солнечного света, действию кислорода, озона.

Изучение химии полиорганосилоксанов показало, что структура молекул оказывает большое влияние на свойства полимеров. Малая полярность и слабое взаимодействие между цепями молекул обеспечивают органосилоксанам высокую морозостойкость, но низкие механические свойства.

Известно, что изменение вязкости с температурой у жидких полиорганосилоксанов примерно в 50 раз меньше, чем у нефтяных масел; сжимаемость полиорганосилоксанов составляет около 14%, в то время как органические жидкости имеют сжимаемость 6—7%. Модуль упругости у полидиметилсилоксанового эластомера в интервале температур от 0 до -80°C изменяется в 1,8 раза; модуль упругости у натурального каучука в интервале температур от 25 до -64°C изменяется в 100 раз. Эти явления обусловлены не только химическим составом полидиметилсилоксана, но и спиралеобразной структурой цепей его молекул.

Вначале казалось, что главные цепи полимерных молекул, построенные из неорганических атомов кремния и кислорода, не должны обладать высокой гибкостью, превышающей гибкость углеродных цепей, обрамленных органическими группами. Однако, как показывает опыт, на примере полидиметилсилоксана можно видеть, что у него главная цепь полимерной молекулы обладает исключительной гибкостью. Высокая гибкость главной цепи молекулы полидиметилсилоксана обусловлена большим размером атома кремния по сравнению с атомом углерода и меньшими силами межмолекулярного взаимодействия. Так, плотность энергии когезии (в kcal/cm^3) у полидиметилсилоксана равна 54, а у полиизобутилена — 60.

Высокая гибкость молекулярных цепей приводит к образованию спиралеобразной структуры молекул некоторых полиорганосилоксанов и определяет их высокий коэффициент сжатия и малое изменение вязкости от температуры. Когда жидкости начинают сжимать, то молекулы при этом начинают выпрямляться и занимать меньший объем. При нагревании вязкость полиорганосилоксанов изменяется меньше, чем у органических полимеров. Это связано не только с малыми силами взаимодействия между молекулами, но и с тем, что при повышении температуры спиралеобразные молекулы начинают выпрямляться за счет теплового движения. При этом расстояние между концами молекулы увеличивается, в результате чего происходит компенсация падения вязкости за счет повышения температуры.

Свойства полиорганосилоксанов можно изменять, заменяя органические радикалы у атома кремния на различные группы. Например, энергия активации вязкого течения, характеризующая силы межмолекулярного взаимодействия, у октаметилтрисилоксана равна 2,1 kcal/mole ; если заменить метильные радикалы в среднем звене молекулы на этильную и хлорфенильную группы, энергия активации вязкого течения резко возрастает. С увеличением числа атомов хлора в фенильном радикале энергия активации вязкого течения также увеличивается. Рассмотрение структуры полиорганосилоксанов и их электрических свойств показы-

вает, что связь $-\overset{\textstyle |}{\text{Si}}-\text{O}-$, обрамленная органическими группами, входящая в состав полимерной цепи молекул полиорганосилоксанов, определяет релаксационный характер диэлектрических потерь от температуры

а обеспечивает высокие электрические свойства. В настоящее время многие элементы находятся в поле зрения исследователей, работающих над синтезом полимеров; важнейшие элементы, привлекаемые для построения полимерных цепей, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементы, используемые для построения полимерных цепей

Период	Группа					
	II	III	IV	V	VI	VIII
1-й короткий	Mg	B	C	N	O	Fe, Co, Ni
2-й "		Al	Si	P	S	
			Ti			
1-й длинный			Ge	As	Se	
2-й "			Zr, Sn	Sb		
3-й "			Pb	Bi		

Можно было ожидать, что многие из этих элементов (Al, B, Si, Ti, Sn, P и т. д.) способны в сочетании с кислородом образовывать главные цепи полимерных молекул. Действительно, оказалось, что эти элементы позволяют создавать полимеры с неорганическими цепями, обрамленными органическими и органосилоксановыми группами; некоторые из таких полимеров нашли промышленное применение [1, 2]. Следует ожидать, что в ближайшие годы разработка новых методов синтеза приведет к получению новых полимеров, установлению их структуры и открытию элементоорганических полимеров с новыми свойствами.

Глава I

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

1. ГОМОЦЕПНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Исключительная способность углерода образовывать цепи из собственных атомов резко отличает его от любых других элементов. Карбоцепные высокомолекулярные соединения с числом углеродных атомов в молекуле, достигающим 10 000 и более, широко известны. Они могут иметь различные звенья в главной цепи молекулы, как, например, метиленовые или метиновые группы, образующие цепи с сопряженными двойными связями, или связанные ароматические циклы, имеющие плоскостное строение, типичное для высокополимера — графита. Все это приводит к большому разнообразию структур и свойств полимеров. Другие элементы, даже самые ближайшие от углерода по положению в периодической системе элементов, не только не повторяют этих исключительных свойств, но и весьма далеки от углерода по этой способности.

Если рассмотреть другие элементы IV группы периодической системы, то легко видеть, что максимальная длина цепи атомов у них не превышает десяти. Кремний в кремневодородах образует цепь из шести атомов [6]. Известны кремнийорганические соединения с цепью из четырех атомов кремния [7, 8], а также полиметилсиланы, содержащие до 45 атомов кремния в цепи [9]. Все эти соединения легко окисляются и гидролизуются водой в присутствии щелочей. Германий образует цепи из двух, четырех и шести атомов [10, 11]; олово — из двух, трех, четырех и пяти атомов [12, 14]. Свинец образует лишь димер. Другие переходные элементы четвертой группы цепей не образуют.

Элемент третьей группы — бор образует бороводороды с максимальным числом десять атомов бора в цепи; известны также их моно-, ди-, три- и тетраалкильные производные [15]; из элементов второй группы ртуть образует только непрочные димеры. Из элементов пятой группы азот образует цепи из трех [16], пяти [17] и шести [18] атомов азота. Цепи, содержащие более двух атомов азота, очень неустойчивы. Фосфор образует цепи из двух [19] и циклы из четырех атомов фосфора [20], но они легко окисляются. Мышьяк образует цепи из двух [21] и пяти атомов мышьяка [22]. Сурьма образует цепи из двух атомов [23]. Длина полимерных цепей, образованных из других атомов, пока не установлена [24].

В VI группе периодической системы способность элементов давать гомоцепные органические молекулы также невелика. Элементарная сера образует циклы из восьми атомов; известны органические соединения серы с максимальной цепью из пяти атомов [25]. Для селена известны ди- [26] и триселениды [27, 28], а для теллура только дителлуриды [29].

Исключительные свойства углерода образовывать цепи из собственных атомов связаны с его незначительной способностью по сравнению с другими элементами к получению или отдаче электронов, т. е. к реакциям окисления и восстановления. Элементы переходных металлов, обладающие большой способностью к отдаче или принятию электронов, совершенно не образуют гомоцепей. Элементы, находящиеся слева от IV группы периодической системы, отдают электроны легче, чем углерод, а элементы, находящиеся справа, легче присоединяют электроны. Элементы четвертой группы, расположенные ниже углерода, отдают и присоединяют электроны также легче углерода. В связи с этим трудно ожидать, чтобы другие элементы образовывали стабильные гомоцепные высокомолекулярные соединения. Такие цепи из-за большой чувствительности к действию кислорода воздуха, влаги и т. д. едва ли будут устойчивы. Поэтому нельзя не согласиться с А. Н. Несмеяновым, который считает, что «... кроме углеродных гомоцепных высокомолекулярных соединений, нет оснований рассчитывать на использование каких-либо других гомоцепей в качестве основы для создания прочных высокополимеров» [30].

В числе гомоцепных элементоорганических соединений заслуживают внимания карбоцепные и гетероцепные полимерные соединения, у которых другие элементы, такие как B, Si, Sn, P и т. д., входят в состав обрамляющих цепь групп.

2. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В отличие от гомоцепных полимеров возможности создания гетероцепных элементоорганических высокомолекулярных соединений весьма разнообразны и широки. Создание гетероцепных скелетов главных цепей молекул элементоорганических высокомолекулярных соединений может основываться не только на сочетаниях различных элементов периодической системы элементов, но и на использовании различных химических связей между атомами в больших молекулах [31, 32]. Здесь можно использовать не только элементы, образующие друг с другом неионные ковалентные связи, но и в ряде случаев ионные связи. Для построения гетероцепей можно также широко использовать комплексные соединения переходных металлов и полифункциональных органических и элементоорганических соединений, имеющих электронодонорные атомы с неподеленными парами электронов. Характер связей в гетероцепях может быть весьма специфичен для каждого данного элемента.

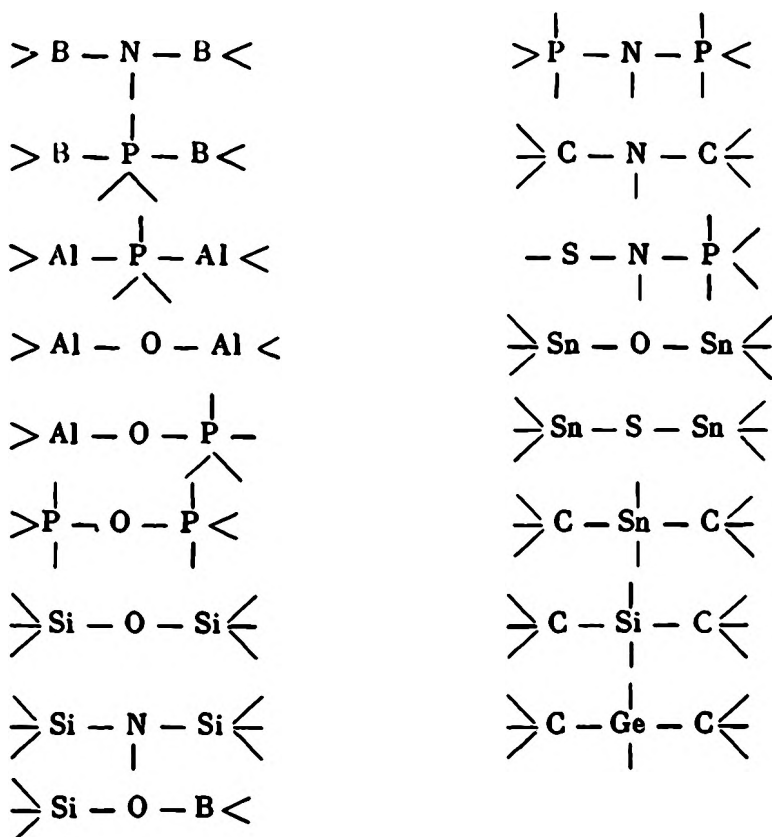
При рассмотрении возможностей построения гетероцепей элементоорганических больших молекул с неионными ковалентными связями: следует учитывать электроотрицательность элементов, образующих гетероцепь. Выше было показано, что нестабильность гомоцепных полимеров связана с нестабильностью связей Э—Э к окислению или восстановлению. В гетероцепных элементоорганических соединениях такую нестабильность связей можно компенсировать за счет чередования различных элементов А — В или А — В — С в цепи, подбирая сочетания более положительных элементов А и С и более отрицательного В в сравнении с углеродом. В этом случае может осуществляться стабилизация связи в части ее устойчивости к окислительно-восстановительным процессам. Неионность таких связей, образующих главную цепь, будет тем выше, чем ближе средняя электроотрицательность двух элементов, образующих связь к электроотрицательности атома углерода. Однако и в предельном случае следует учитывать, что такие гетероцепи будут более реакционноактивны к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов, чем ковалентные цепи, образованные из углеродных атомов.

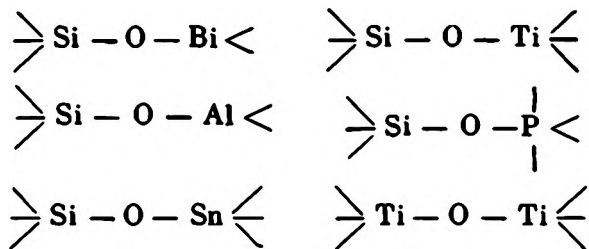
При рассмотрении электроотрицательности элементов периодической системы (табл. 2) видно, что для образования гетероцепей с слабопоногенными ковалентными связями могут быть использованы электроположитель-

Таблица 2
Электроотрицательность элементов

Группа			
III	IV	V	VI
B —2,0	C —2,5	N —3,0	O —3,5
Al —1,5	Si —1,8	P —2,1	S —2,5
	Ge —1,8	As —2,0	Se —2,4
	Ti —1,6	V —1,9	Te —2,1
	Sn —1,7	Sb —2,1	Mo —2,1
	Zr —1,5		W —2,0
	Pb —1,6		

ные элементы (A и C)—B, Al, C, Si, Ti, Ge, P, As — в сочетании с электроотрицательными элементами (B) — O, N, S. Самой интересной из реализованных возможностей синтеза таких гетероцепных элементорганических соединений является синтез полкорганосилоксанов и полнорганосилоксанов, построенных на скелете из чередующихся атомов кремния и кислорода — силоксановом скелете кварца и алюмосилоксановом скелете алюмосиликатов. Это находит свое осуществление также и в том, что в последнее время большое внимание исследователей сосредоточено на разработке методов синтеза полимеров с такими гетероцепями [33, 34]:



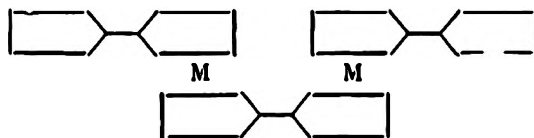


Эти структуры, конечно, не исключают также сочетаний указанных групп атомов друг с другом при построении гетероцепных элементоорганических соединений. Все это открывает неограниченные возможности синтеза элементоорганических полимеров с слабоионными ковалентными связями.

Гетероцепные элементоорганические полимеры с ионными связями могут быть во многих случаях образованы из щелочноземельных металлов, некоторых непереходных элементов (Ti, P, B) переходных металлов (Cr, W и др.) в сочетании с полифункциональными органическими и элементоорганическими соединениями. В этом случае функциональными группами в органических и элементоорганических соединениях могут быть карбоксильные группы.

Большие возможности для образования гетероцепей открываются в области комплексных (координационных) полимерных соединений, получающихся при реакции комплексобразования между органическими и элементоорганическими полифункциональными кетонами, амминами, оксидами, альдегидокислотами, кетокислотами, цианидами, α, ω -гидроксикарбоновыми кислотами и т. п. и ионами различных металлов — меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля, алюминия, золота, серебра, бериллия, титана и др. В этом случае можно получать высокомолекулярные соединения с интересными физическими свойствами. Методы получения высокомолекулярных соединений на основе реакций комплексобразования сейчас подробно изучаются. Для этой цели широко вовлекаются переходные металлы от титана до никеля, а в качестве органических соединений применяются производные 8-оксихинолина, аммонокетоны типа бис-ацетилвинилэтилендиамина, тетракетоны, тетраацетилэтан, терефталонлацетофенов и др. Изучаются методы синтеза фталоцианиновых производных металлов с применением пиромеллитовой кислоты вместо фталевой и т. д. Полиметаллические карбонилы с мостиками из окиси углерода также относятся к этому типу веществ.

А. Н. Несмеянов указывает на возможность построения полиметаллических цепей связыванием дициклопентадиенильных остатков атомами переходных металлов в гетероцепи типа

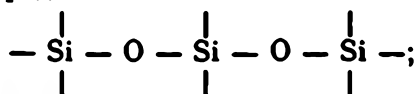


Не отрицается также возможность связывания многоядерных ароматических углеводородов переходными металлами, прежде всего хромом, в высокомолекулярные линейные и пространственные полимеры. Область гетероцепных элементоорганических полимеров с координационными связями так же широка по своим возможностям, как и область гетероцепных элементоорганических полимеров с неионными ковалентными связями.

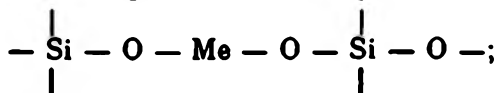
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные элементоорганические соединения — это вещества, содержащие в своем составе наряду с так называемыми органогенными элементами (C, H, O, N, S и др.) различные другие неорганогенные элементы. Высокомолекулярные элементоорганические соединения в природе не встречаются, они получают только синтетически. В зависимости от химического состава основной цепи молекулы их можно разделить на три большие группы. У высокомолекулярных элементоорганических соединений первой группы главные цепи макромолекул состоят из неорганогенных элементов, чаще всего из кремния, титана, олова, свинца, германия, алюминия, бора, фосфора и др. Связь между указанными элементами в главной цепи молекулы осуществляется во многих случаях через атомы кислорода, азота, серы, а углерод входит только в состав групп, обрамляющих главную цепь. К этим соединениям относятся:

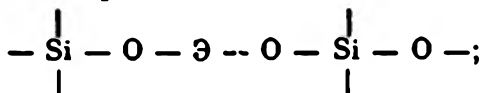
1) полиорганосилоксаны, у которых в основной цепи чередуются атомы кремния и кислорода:



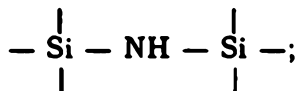
2) полиметаллоорганосилоксаны, макромолекулярные цепи которых включают, кроме атомов кремния и кислорода, атомы металлов:



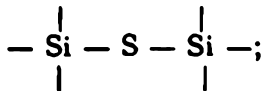
3) полинеметаллоорганосилоксаны, цепи которых включают, кроме атомов кремния и кислорода, атомы неметаллов:



4) полиорганосплазаны, макромолекулярные цепи которых включают атомы кремния и азота:



5) полиорганосилтнаны, цепи молекул которых включают атомы кремния и серы:



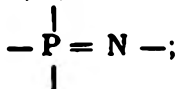
6) полнэлементооксаны, макромолекулярные цепи которых построены из:

а) атомов алюминия и кислорода: $\begin{array}{c} | & & & & | \\ - \text{Al} - & \text{O} - & \text{Al} - \\ | & & & & | \end{array}$

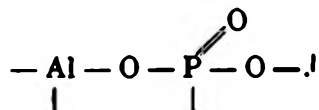
б) титана и кислорода: $\begin{array}{c} | & & & & | \\ - \text{Ti} - & \text{O} - & \text{Ti} - \\ | & & & & | \end{array}$

в) германия и кислорода: $\begin{array}{c} | & & & & | \\ - \text{Ge} - & \text{O} - & \text{Ge} - \\ | & & & & | \end{array}$

7) полиорганофосфонитрилы, цепи которых включают атомы фосфора и азота:

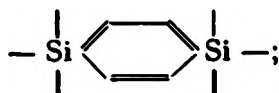


8) полиорганометаллофосфоркислоты, макромолекулярные цепи которых включают атомы алюминия, кислорода и фосфора:

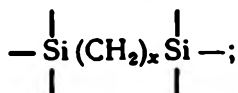


У высокомолекулярных элементоорганических соединений второй группы в основных цепях макромолекул содержатся наряду с атомами углерода и атомы неорганических элементов. Связь в главной цепи между углеродом и неорганическими элементами может осуществляться либо непосредственно, либо через атом кислорода. К этой группе высокомолекулярных элементоорганических соединений относятся, например:

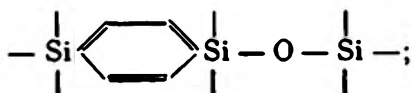
а) полифениленсиланы



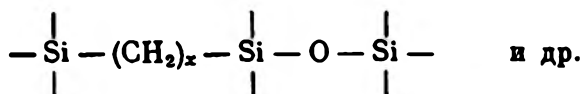
б) полиметилениланы



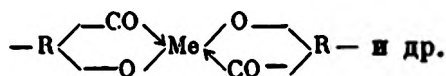
в) полифениленсилоксаны



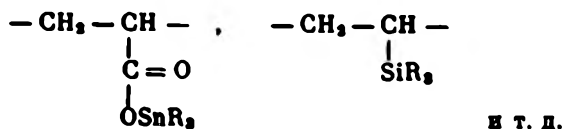
г) полиметиленилсилоксаны



К этой же группе высокомолекулярных элементоорганических соединений относятся внутрикомплексные, так называемые клешневидные элементоорганические полимеры, в которых сочетаются координационные, ионные и ковалентные связи. Так, при взаимодействии ацетилацетоната цинка, магния, меди, бериллия и других металлов с тетракетонами образуются полимеры, содержащие группировки следующего строения:



У высокомолекулярных элементоорганических соединений третьей группы основные цепи молекул построены из углерода или углерода и кислорода, углерода и азота, а обрамляющие группы содержат наряду с углеродом также кремний, титан, олово, свинец, германий, алюминий, бор, фосфор и другие элементы, например:



В этой книге будут рассмотрены высокомолекулярные элементоорганические соединения с неорганическими главными цепями молекул, т. е. высокомолекулярные соединения первой группы. Высокомолекулярные соединения второй и третьей групп будут рассмотрены во второй части книги.

4. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Связи элемент — кислород и элемент — азот являются важнейшими связями, лежащими в основе главных цепей молекул многих элементоорганических полимеров. Сюда прежде всего относятся элементоорганические полимеры с цепями молекул типа $\text{Э} - \text{O} - \text{Э} -$, $-\text{Э} - \text{O} - \text{Э}' -$, $-\text{Э} - \text{NH} - \text{Э} -$ и т. д. Эти связи образуются в результате многих реакций, которые затрагивают, главным образом, функциональные группы различных элементоорганических мономеров, используемых для синтеза тех или других элементоорганических высокомолекулярных соединений. Однако образование связей элемент — кислород может происходить и в результате отрыва связанных с элементом органических радикалов или групп, если в исходном соединении имеются связи $\text{Э} - \text{R}$, как в органических соединениях, например кремния, олова, свинца, бора, алюминия, германия и т. д.

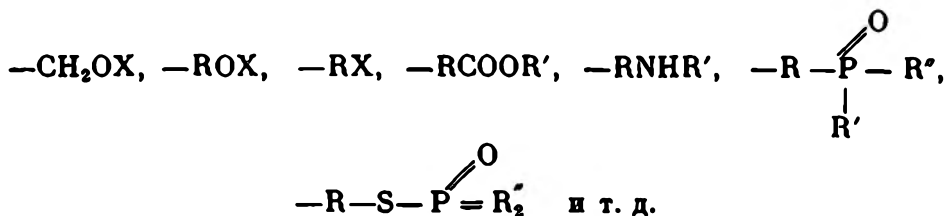
Элементоорганические полимерные соединения с неорганическими цепями молекул, построенными из атомов элемента и кислорода или азота, образуют преимущественно элементы III, IV, V, VIII групп периодической системы, электроотрицательность которых значительно меньше, чем у углерода, а поляризуемость электронных оболочек больше.

Благодаря большой электроположительности атомов бора, алюминия, кремния, титана, свинца, олова, железа, фосфора, ванадия связи их со многими элементами в значительной степени ионизированы и легко гидролизуются. По этим причинам понятие функциональных групп в химии указанных элементов становится значительно более широким, чем в химии углерода. Реакционноспособными даже к действию воды являются связанные с указанными элементами атомы водорода или — галогенов, простые эфирные группы (OR), сложноэфирные группы (OCOR), аминогруппы (NH_2 , RNH , R_2N), серосодержащие группы (SH , SO_3H , CNS), и т. д. Реакции элементоорганических соединений, содержащих приведенные группы, с водой или между собой проходят довольно легко и обычно с образованием связи элемент — кислород. Такая высокая реакционная способность мономерных соединений указанных элементов открывает большие возможности для химических превращений мономеров в полимеры с неорганическими цепями молекул. Реакции галогенпроизводных многих указанных элементов с аммиаком и аминами являются источником образования связей элемент — азот.

Однако большое разнообразие этих реакций объясняет практическую трудность удержания полярных групп у элементоорганических полимеров с цепями молекул элемент — кислород. Кроме того, это же обстоятельство препятствует получению полимеров с линейными цепями молекул, поскольку функциональные группы, находящиеся в обрамлении полимерной цепи, не устойчивы даже к действию воды. В связи с этим обрамляющими неорганические цепи молекул группами служат у элементов с устойчивыми связями $\text{Э} - \text{C}$ (например, у кремния, германия, олова, свинца, бора) органические радикалы и аналогичные группы, а у титана или алюминия — органосилоксановые группы $\text{R}_3\text{SiO}-$, органофосфорные группы $\text{R}_2\text{PO}-$, $(\text{RO})_2\text{PO}-$ или другие группы.

При синтезе элементоорганических полимеров с неорганическими главными цепями молекул, имеющих полярные группы в обрамляющих ради-

калах, полярные группы присоединяют к атому элемента через углерод. Известны полиорганосилоксаны, содержащие группы



Это резко осложняет синтез полимеров с полярными группами или гетероатомами в боковых радикалах, имеющих цепи из атомов элемента и кислорода или азота в силу значительной поляризации связей Э — С, особенно при наличии полярной группы в органическом радикале.

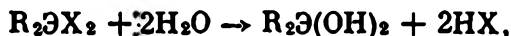
Существенное отличие в возможности синтеза полимеров с цепями молекул элемент — кислород сравнительно с синтезом органических полимеров состоит в том, что мономеры с двойной связью типа $\text{R}\ddot{\text{E}} = \text{O}$, $\ddot{\text{E}} = \ddot{\text{E}}$, $\text{R}_2\ddot{\text{E}} = \text{O}$ или $\text{H}_2\text{C} = \ddot{\text{E}}\text{R}_2$ до сих пор не получены. Следовательно, синтез элементоорганических полимеров с неорганическими цепями молекул методом полимеризации ненасыщенных мономеров, широко применяемый в органической химии, пока не доступен для химии полимеров с неорганическими цепями молекул. Безусловно, известно большое число непредельных органических соединений различных элементов, как, например, кремния, германия, олова и др. Такие мономеры можно превращать в полимеры методами полимеризации, но в этих случаях полимерные цепи молекул будут построены только из атомов углерода, а не из атомов элемента и кислорода или элемента и азота. Методы синтеза элементоорганических полимеров с помощью реакции полимеризации будут рассмотрены подробно во второй части книги при описании карбоцепных элементоорганических полимеров.

Процессы образования элементоорганических высокомолекулярных соединений основаны на реакциях гидролитической поликонденсации, реакциях обменного разложения и гетерофункциональной поликонденсации. Большое значение имеют реакции аммонолиза различных элементоорганических соединений для синтеза полимеров, содержащих связи элемент — азот. При всех указанных выше реакциях наряду с высокомолекулярными элементоорганическими соединениями образуются, часто в большом количестве, неорганические циклы, обрамленные органическими группами. Поэтому исключительно важное значение для синтеза элементоорганических высокомолекулярных соединений приобретают реакции полимеризации неорганических циклов с образованием олигомеров и реакции поликонденсации олигомеров в высокомолекулярные элементоорганические соединения.

Гидролитическая поликонденсация

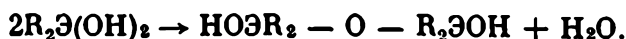
Важнейшей реакцией в синтезе элементоорганических полимеров с главными цепями молекул, построенными из атомов элемента и кислорода, является гидролитическая поликонденсация (гидролиз). Источником кислорода для образования связей элемент — кислород в процессе гидролитической поликонденсации является кислород воды. В первой стадии гидролиза происходит образование гидроксилпроизводных элементоорганических соединений, в которых гидроксил связан непосредственно с элементом; эти соединения в дальнейшем претерпевают поликонденсацию и образуют главную цепь полимерной молекулы, построенную из атомов элемента и кислорода.

При гидролизе дифункциональных элементоорганических мономерных соединений реакция протекает по следующему уравнению:



где X — функциональная группа (галогид, алкоксигруппа, ацетоксигруппа, аминогруппа и т. д.). Во многих случаях при известных условиях можно остановить процесс на этой стадии. По описанному методу синтезировано значительное количество мономерных гидроксилпроизводных элементоорганических соединений некоторых элементов, например кремния, олова, свинца, бора и др.

Однако приведенная выше реакция гидролиза не останавливается, как правило, на стадии образования мономера. Под влиянием образующихся в процессе гидролиза или вносимых заранее кислых или щелочных катализаторов обычно паступает дальнейшая поликонденсация гидроксильных групп с образованием связей элемент — кислород:

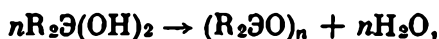


В случае гидролиза монофункциональных элементоорганических соединений дальнейший процесс конденсации приводит к образованию диэлементооксанов.

Дифункциональные элементоорганические соединения в результате реакции поликонденсации образуют более сложные полимерные молекулы линейного строения¹



или циклические продукты типа

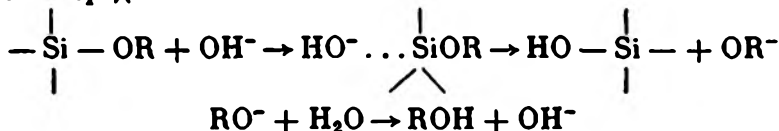


где $n = 3, 4$ и более.

Эти процессы особенно хорошо изучены на кремнийорганических соединениях. Механизм реакции гидролитической поликонденсации элементоорганических алкоксипроизводных изучался на эфирах ортокремневой кислоты и алкилалкоксиланах. В кислой среде реакция гидролиза идет по следующим схемам [35]:



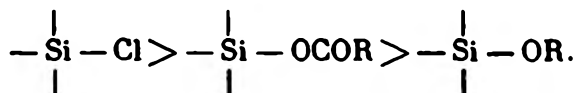
В щелочной среде:



Электроотрицательность функциональных групп у атома кремния (Cl, OCOR и OR) падает в последовательности



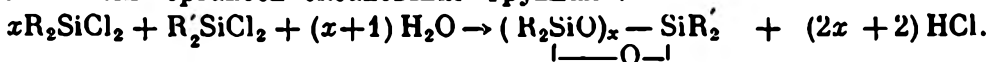
Следовательно, величина положительного заряда на атоме кремния и способность к гидролизу должны уменьшаться в ряду:



Имеющийся экспериментальный материал подтверждает эту последовательность [36, 37]. Известно, что первые два типа функциональных групп гидролизуются водой легко при комнатной температуре и в отсутствие катализаторов; гидролиз функциональных групп третьего типа требует нагревания при применении катализаторов.

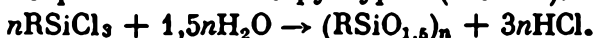
При гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений имеют место две конкурирующие реакции: реакция образования линейных или разветвленных полимеров и реакция образования циклов. Циклизация многих полифункциональных элементоорганических соединений в указанных реакциях является основным направлением, как это видно из приводимых в табл. 3 данных.

При совместном гидролизе различных дифункциональных кремнийорганических мономеров также получают циклические продукты со смешанными органосилоксановыми группами:

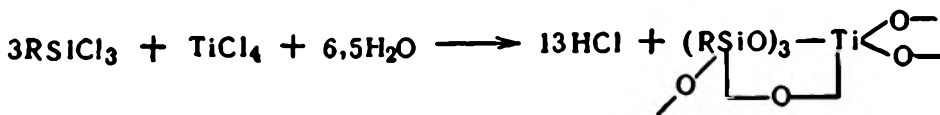
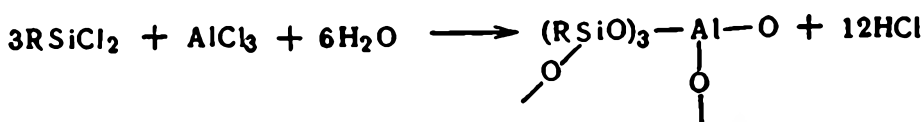
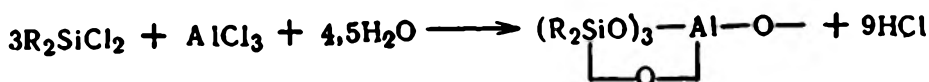


Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 4.

Гидролиз и последующая конденсация трифункциональных мономеров также сопровождаются образованием сложных циклических соединений, а не полимеров с разветвленной структурой (табл. 5):



Совместный гидролиз три- и дифункциональных мономеров приводит, как правило, также к циклическим соединениям. При образовании полимеров, известных под названием полиметаллоорганосилоксанов, в которых главные цепи молекул содержат не только атомы кремния и кислорода, но и другие элементы, а именно алюминий, титан и т. д., также наблюдается преимущественное образование циклических соединений. Так, при согидролизе ди- и трифункциональных кремнийорганических мономеров с $AlCl_3$, $TiCl_4$ и другими хлоридами металлов образуются циклические соединения по схемам:



Синтез полиметаллоорганосилоксанов методом обменной реакции также приводит к образованию циклических соединений:

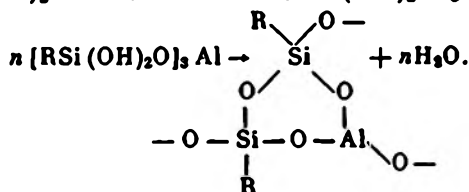
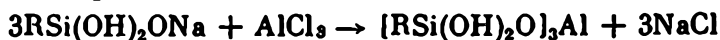


Таблица 3

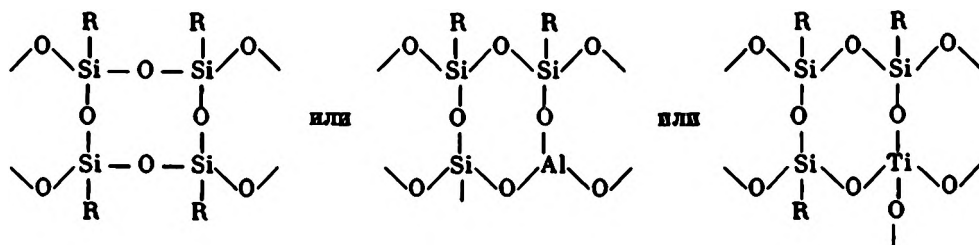
Гидролитическая поликонденсация дифункциональных элементоорганических соединений

Исходные вещества	Формула получаемого циклического соединения	Температура кипения, °С/мм	Температура плавления, °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	[(CH ₃) ₂ SiO] ₃	133—134	64—64,5	—	1,12	38, 39
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₄	175	17,5	1,3988	0,9558	38, 40
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₅	210				
		101/20	38—44	1,3982	0,9593	38, 40
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₆	245	3	—	—	38, 40
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₇	128/20	26	1,4016	0,9762	38, 40
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₈	154/20	30—32	1,4040	0,9730	38, 40
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₉	175/20	31,5	1,4060	—	38, 40
(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	[(C ₂ H ₅) ₂ SiO] ₃	117/10	14	1,4308	0,9555	41, 42
		156/50	9,9	1,4308	0,9549	50
	[(C ₂ H ₅) ₂ SiO] ₄	58—159/10	—50	1,4340	0,9594	41, 42
		121/1	—64	1,4336	0,964	
	[(C ₂ H ₅) ₂ SiO] ₅	167,5/1	38—39	1,4408	0,968	43
(C ₂ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	[(C ₂ H ₅ O) ₂ SiO] ₃	106/0,7	—	1,3982	1,0764	44
	[(C ₂ H ₅ O) ₂ SiO] ₄	125/0,3	—	1,4015	1,0971	44
	[(C ₂ H ₅ O) ₂ SiO] ₅	150/0,3	—	1,4042	1,1039	44
(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	[(C ₆ H ₅) ₂ SiO] ₃	—	195,5—200	—	—	38, 40
(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)SiCl ₂	[(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅ SiO] ₃	165,5/0,025	—	1,5402 (25°)	1,0932	42, 45
(ClC ₆ H ₄) ₂ SiCl ₂	[(ClC ₆ H ₄) ₂ SiO] ₃	—	251,5	—	—	46
	[(ClC ₆ H ₄) ₂ SiO] ₄	—	229	—	—	46
(CH ₃)HSiCl ₂	[(CH ₃)HSiO] ₄	134,5	—69	1,3890	0,9935	47
	[(CH ₃)HSiO] ₅	168,6	—108	1,3830	1,0040	47
(CH ₃)HSiCl ₂	[(CH ₃)HSiO] ₆	92,6/20	—79	1,3960	1,0143	47
	[(CH ₃)HSiO] ₇	114/21	—92	1,3982	1,0142	48
	[(CH ₃)HSiO] ₈	105/2	—64	1,4010	1,0218	48
(C ₂ H ₅)HSiCl ₂	[(C ₂ H ₅)HSiO] ₃	106/20	—	1,4138	0,9836	49
	[(C ₂ H ₅)HSiO] ₄	135/20	—	1,4176	0,9920	49
	[(C ₂ H ₅)HSiO] ₅	165/20	—	1,4200	1,0023	49
CH ₃ (CH ₂ =CH)SiCl ₂	[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₄	111—112/10	—43,5	1,4342	0,9875	50
	[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₅	262/758	—140	1,4373	0,9943	50
		160—161/5	—136			
	[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₆	173—172,5/11	—123	1,4400	1,0050	50
C ₂ H ₅ (C ₆ H ₅)SiCl ₂	[C ₂ H ₅ (C ₆ H ₅)SiO] ₄	212/0,1	—129	1,5430 (25°)	1,100	42

Таблица 3 (окончание)

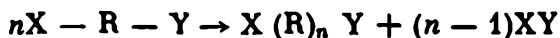
Исходное вещество	Формула полученного циклического соединения	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n ²⁰	d ₄ ²⁰	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
(CH ₃)C ₆ H ₅ SiCl ₂	[(CH ₃)C ₆ H ₅ SiO] ₃	—	100 (цис-изомер)	—	—	42
	[(CH ₃)C ₆ H ₅ SiO] ₄	—	4,55 (транс-изомер) 99	—	—	42
(C ₄ H ₉ O) ₂ SiCl ₂	[(C ₄ H ₉ O) ₂ SiO] ₃	185—90/3	—	1,4196	—	51
	[(C ₄ H ₉ O) ₂ SiO] ₄	220—25/3	—	1,4220	—	51
	[(C ₄ H ₉ O) ₂ SiO] ₅	245—50/3	—	1,4228	—	51
	[(C ₄ H ₉ O) ₂ SiO] ₆	275—80/3	—	1,4230	—	51
	[(C ₄ H ₉ O) ₂ SiO] ₈	300—26/3	—	1,4340	—	51
CH ₃ (C ₂ H ₅)SiCl ₂	[(CH ₃)C ₂ H ₅ SiO] ₃	197,5/767	—	1,4110	0,9360	52
	[(CH ₃)C ₂ H ₅ SiO] ₄	243/767	—	1,4164	0,9450	52
	[(CH ₃)C ₂ H ₅ SiO] ₅	285,7/767	—	1,4208	0,9583	52
	[(CH ₃)C ₂ H ₅ SiO] ₆	324,6/767	—	1,4245	0,9661	52

Приведенные выше примеры показывают, что реакция синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул всегда сопровождается реакциями циклизации и приводит к образованию полимеров, которые отличаются от органических полимеров не только химическим составом главных цепей молекулы, но и структурой. Если синтез органических полимеров по реакции поликонденсации приводит, как правило, к образованию линейных, разветвленных или сшитых полимерных молекул, то синтез полимеров с неорганическими цепями молекул, осуществляемый с помощью реакций гидролитической поликонденсации или обменного разложения, приводит к образованию не только линейных или разветвленных полимеров, но (при использовании мономеров с функциональностью >2) преимущественно к циклолинейным и циклоразветвленным молекулам, содержащим в основном восьмичленные циклы такой структуры:



Реакция гетерофункциональной поликонденсации

Реакция гетерофункциональной поликонденсации полифункциональных элементоорганических соединений может протекать с образованием линейных продуктов поликонденсации



или с образованием циклов

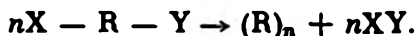


Таблица 4

Совместный гидролиз различных дифункциональных мономеров

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_3SiCl_2 + (CH_3)HSiCl_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_3Si-O-Si \begin{array}{l} H \\ CH_3 \end{array} \end{array} $	66/20 84,5/50	-27	1,3965	0,9583	52
	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H_3C-Si-O-Si(CH_3)_3 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_3Si-O-Si \begin{array}{l} H \\ CH_3 \end{array} \end{array} $	77,5/50 58,59/20	-40	1,3935	0,9674	52
	$ \begin{array}{c} H \quad \quad H \\ \quad \quad \\ H_3C-Si-O-Si \begin{array}{l} H \\ CH_3 \end{array} \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_3Si-O-Si \begin{array}{l} H \\ CH_3 \end{array} \end{array} $	69/50 50,5/20	-52	1,3913	0,9718	52
$(CH_3)_3SiCl_2 + (CH_3)_2C_6H_5SiCl_2$	$ \begin{array}{c} \quad \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \quad \\ (CH_3)_3Si-O-Si \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 \end{array} $	111—113/7	—	1,4490	1,0163	53

Таблица 4 (продолжение)

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °С/мм	Температура плавления, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_3SiCl_2 + (CH_3)_2C_6H_5SiCl_2$		167—168/7	—	1,4881	1,0602	53
$(CH_3)_2SiCl + (CH_3)_2C_6H_5Si(OC_2H_5)_2$		150/0,05	—36	1,5134 (25°)	1,0805	54
$(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)ClC_6H_4SiCl_2$		150/18	—	1,4557	1,0882	53
$(CH_3)_2SiCl_2 + (C_2H_5)_3SiOSi(CH_3)_2Cl_2$		88—90/3	—	1,4138	0,9629	55
$(CH_3)_2SiCl_2 + (ClCH_2)CH_2SiCl_2$		100—1/18	—	1,4158	1,044	55

Таблица 4 (продолжение)

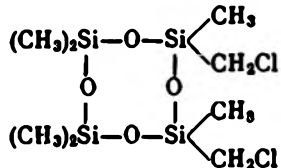
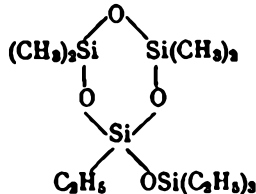
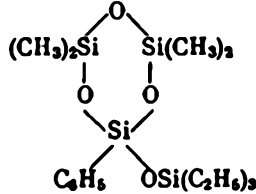
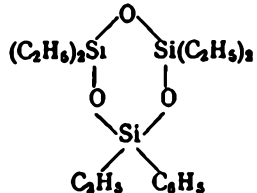
Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °С/мм	Температура плавления, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_3SiCl_2 + (ClCH_2)CH_3SiCl_2$		124—26/14	—	1,4290	1,112	55
$(CH_3)_3SiCl_2 + (C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)Cl_2$		109—114/10	—	1,4182	0,9554	55
$(CH_3)_3SiCl_2 + (C_2H_5)_3SiOSi(C_6H_5)Cl_2$		114—120/1	—	1,4548	1,0114	55
$(C_2H_5)_3SiCl_2 + (C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)Cl_2$		165/12	—	1,4734	1,0096	42

Таблица 4 (продолжение)

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(C_2H_5)_3SiCl_2 + (C_2H_5)_6Si_2Cl_2$		150/0,5	—	1,5008	1,0561	42
$(CH_3)_3SiCl_2 + ClC_6H_4(CH_3)_2Si(CH_3)Cl_2$		15—58/1	—	1,4580		56
$(CH_3)_3SiCl_2 + CH_2=CHSi(CH_3)Cl_2$		62—64/11	—	1,4035		57
		71—73/11	—	1,4175		57

Таблица 4 (продолжение)

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_2SiCl_2 + CH_2=CHSi(CH_3)Cl_2$		84—86/11	—	1,4230		57
$(CH_3)_2SiCl_2 + (C_2H_5)_2SiCl_2$		47—49/2,5	—	1,4032		57
$(CH_3)_2SiCl_2 + C_6H_5(C_2H_5)Si(OC_2H_5)_2$		99—101/2,5	—	1,4522	—	57
$(CH_3)_2SiCl_2 +$				1,4431	0,990	58

Таблица 4 (продолжение)

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °С/мм	Температура плавления, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_2SiCl_2 + C_6H_5CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_2CH_2C_6H_5 \end{array} \end{array} $	142—146/1	—	1,4485	—	56
$(CH_3)_2SiCl_2 + CH_3C_6H_4CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_2CH_2C_6H_4CH_3 \end{array} \end{array} $	176—180/2	—	1,4520	—	56
$(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)Cl_2SiCH(CH_3)CN$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH(CH_3)CN \end{array} \end{array} $	99—102/20	—			59
$(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)Cl_2SiCH_2CH_2CN$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_2CH_2CN \end{array} \end{array} $	81—85/2	—	—	—	59
$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow C_6H_5 \end{array} \\ \quad \quad \\ O \quad \quad O \\ \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \quad (CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ O \quad \quad O \quad \quad O \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ (CH_3)_2Si-O-Si-O-Si-O-Si(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \quad \quad C_6H_5 \end{array} $	145—147/1—2	—	1,4189	1,041	57

Таблица 4 (продолжение)

Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура нагрева, °C/мм	Температура плавления, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литера- турная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$[\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	65/1,5	—	1,3987	0,9833	59
$[\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$	93—95/1	—	1,4050	0,9703	59
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \quad (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	184—186/1	—	1,4652	1,1100	56
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3 + \text{AlCl}_3$	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_3 \cdot \text{AlCl}_3$	152—153	—	—	—	60

Таблица 4 (окончание)

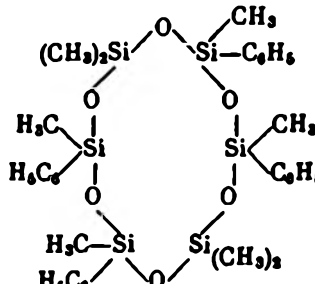
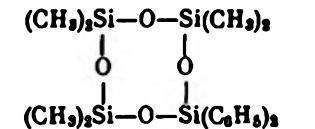
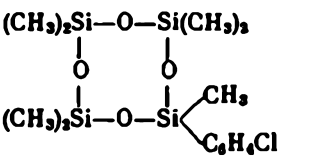
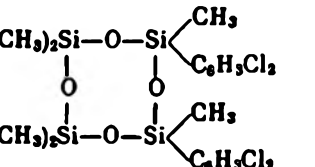
Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_2SiCl_2 + C_6H_5(CH_3)SiCl_2$		182/2	—	1,5170	1,0916	53
$(CH_3)_2SiCl_2 + (C_6H_5)_2SiCl_2$		166—170/8	—	1,4880	1,0623	53
$(CH_3)_2SiCl_2 + ClC_6H_4Si(CH_3)Cl_2$		150/18	—	1,4557	1,0882	53
$(CH_3)_2SiCl_2 + Cl_2C_6H_3Si(CH_3)Cl_2$		182—184/4	—	1,4989	1,1756	53

Таблица 5

Гидролиз трифункциональных мономеров

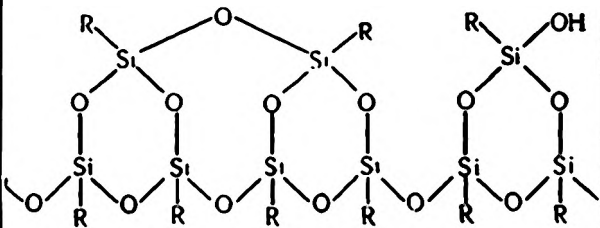
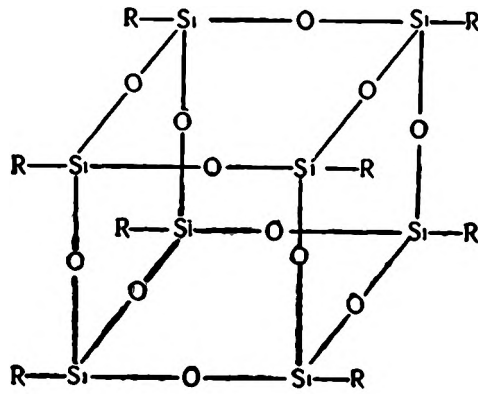
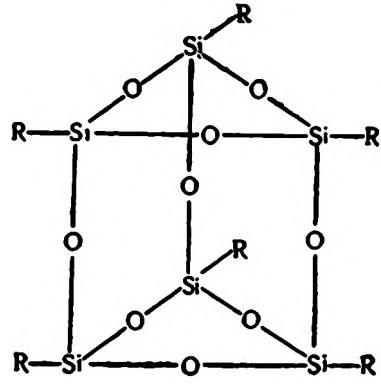
Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура плавления, °C	Литературная ссылка
$C_6H_5SiCl_3$			61
$RSiCl_3$			62, 63
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	$[CH_3SiO_{1,5}]_n$	Сублимируется при 150°	62, 63
$C_2H_5SiCl_3$	$[C_2H_5SiO_{1,5}]_n$	280; 262	62, 6
$n-C_3H_7SiCl_3$	$[C_3H_7SiO_{1,5}]_n$	219—220	62
$n-C_4H_9SiCl_3$	$[C_4H_9SiO_{1,5}]_n$	190—195	62
$C_6H_{11}SiCl_3$	$[C_6H_{11}SiO_{1,5}]_n$	400	62
$RSiCl_3$			
$C_6H_5SiCl_3$	$[C_6H_5SiO_{1,5}]_n$	Разлагается при 400°	62
$ClC_6H_4SiCl_3$	$[ClC_6H_4SiO_{1,5}]_n$	140—145	65, 66
$Cl_2C_6H_3SiCl_3$	$[Cl_2C_6H_3SiO_{1,5}]_n$	146—151	65, 66

Таблица 5 (продолжение)

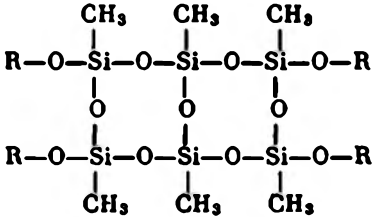
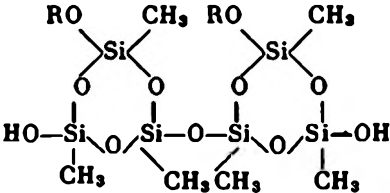
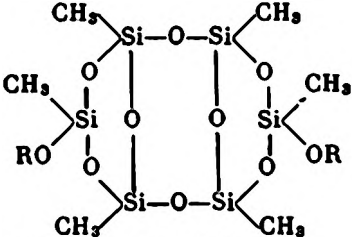
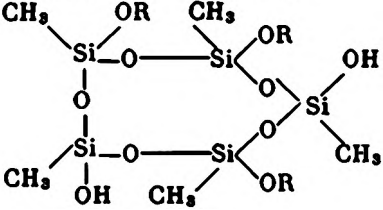
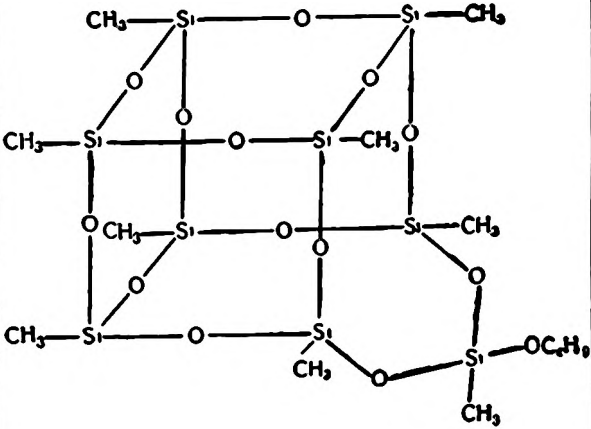
Исходные вещества	Формула полученного соединения	Температура плавления, °C	Литературная ссылка
$\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{HSiCl}_2$ $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{SiCl}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1,6}]_n$ $[\text{Cl}_4\text{C}_6\text{HSiO}_{1,6}]_n$ $[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{SiO}_{1,6}]_n$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,6}]_n$	155—162 168—174 170—176 59—60	65, 66 65, 66 65, 66 64
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$			64, 67
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		Т. кип. 143— 144°/1 мм	64
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$			64
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$		Т. кип. 74— -91°/0,3 мм	63
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$		124—125	63

Таблица 6

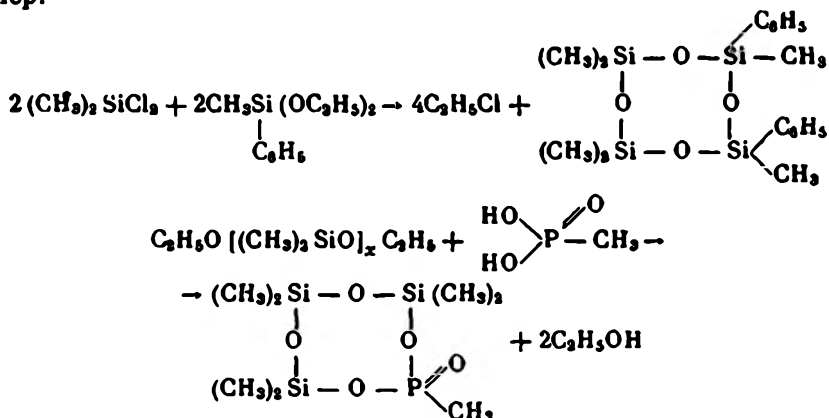
Гетерофункциональная конденсация

Исходные вещества	Формула цикла	Температура кипения, °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
$(C_6H_5)_2SiCl_2 + NH_4CNS + H_2O$		Т. пл. 187—188°			69
$(CH_3)_2PCl_2 + NH_4Cl$		Разлагается при 300°			68
$(CH_3)_2SiCl_2 + NH_3$		Разлагается при 300°			68
		138/456	1,4448	0,9196	70
		255/756	—	—	70
$(C_2H_5)_2SiCl_2 + NH_3$		150,10	1,4670	0,9287	70
		190—192/10	1,4769	0,9521	70

Образование циклов может происходить как в процессе конденсации мономеров, так и через промежуточную стадию образования димеров, тримеров с последующей их циклизацией.

Реакции циклизации и линейной поликонденсации являются конкурирующими процессами, и выход циклических и линейных соединений зависит от условий реакции. При этом следует учитывать, что в реакции гетерофункциональной конденсации элементоорганических соединений преобладающим направлением является образование циклических соединений. Как видно из приведенных в табл. 6 данных, циклизация является основным направлением реакции при гетерофункциональной конденсации мономеров с одноименными или разноименными элементами,

например:



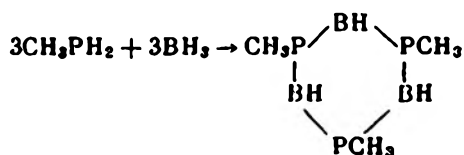
Во второй реакции при $x = 2$ получается шестичленный цикл и при $x = 3$ — восьмичленный цикл.

Образование циклов наблюдалось также при синтезе других полимеров, например полифенилфосфинов, полиборорганифосфинов и полиорганфосфонитрилов.

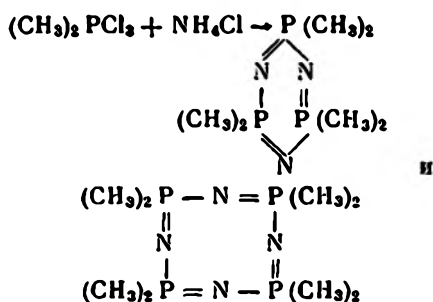
Так, при действии фенилфосфина на фенилдихлорфосфин образуется циклотетрафосфин



Нагревание метилфосфина и бороводорода приводит к образованию циклических соединений следующего состава:

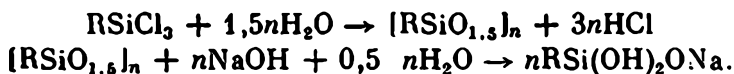


Аналогично протекает процесс между диметилтрихлорфосфином и хлористым аммонием:

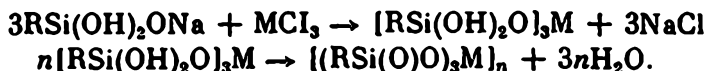


Реакция обменного разложения

Реакция обменного разложения является специфической реакцией для синтеза элементоорганических высокомолекулярных соединений. Этот процесс складывается из двух отдельных стадий. Первая стадия состоит в реакции гидролиза алкил- или арилхлорсиланов или других элементоорганических соединений и получении солей



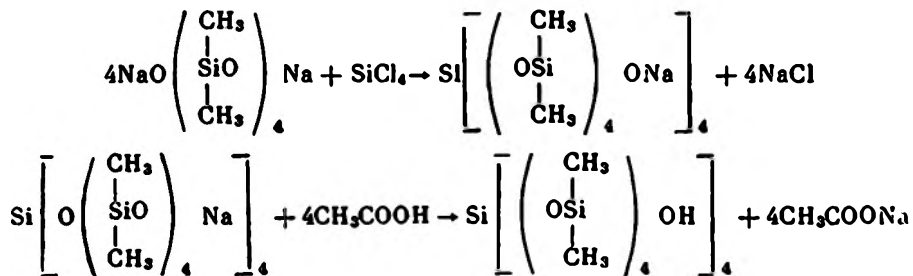
Вторая стадия представляет собой собственно реакцию обменного разложения полученных натриевых солей с солями металлов:



Несмотря на то, что эти методы разработаны для введения в полимерную силоксановую цепь металлов III группы (алюминий), IV группы (титан, олово) и VIII группы (никель, кобальт), они не являются общими, и здесь требуется проведение больших исследований по дальнейшей разработке и совершенствованию имеющихся методов. Особенно важное значение имеет разработка методов получения линейных полимеров, содержащих в цепи атомы металлов, для производства лаков, каучуков и пластических масс. Исследования в этой области находятся еще в начальной стадии развития.

Реакция обменного разложения часто сопровождается образованием не только линейных, но и циклических или циклолинейных высокомолекулярных соединений. При изучении процессов образования циклов с неорганическими цепями молекул было установлено, что при обрамлении кремния метильными группами наиболее легко образуются восьмичленные и высшие циклы и в незначительном количестве шестичленные циклы. При обрамлении атомов кремния фенильными и метильными или фенильными группами образуются преимущественно шестичленные циклы. Способность дифункциональных и полифункциональных элементоорганических соединений образовывать циклы зависит не только от напряженности цикла, но и от обрамляющих атом элемента органических групп. Следовательно, способность ди- и полифункциональных элементоорганических соединений образовывать циклы является функцией напряженности образующегося цикла и органического обрамления элемента, входящего в состав цикла. Увеличение размеров органических обрамляющих групп в мономерах приводит к преимущественному образованию шестичленных циклов. Все сказанное относится к образованию циклов из таких элементов, как кремний и кислород, кремний и азот, кремний, кислород и фосфор, бор и азот, кремний, кислород и алюминий. Условия проведения процесса гидролитической или гетерофункциональной конденсации, реакции обменного разложения также способствуют процессу циклизации. Уменьшение концентрации реагирующих веществ и кислая среда при реакции способствуют процессу циклизации.

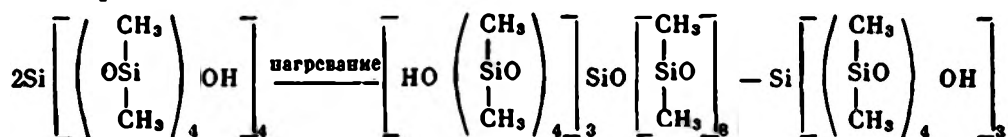
Недавно был описан синтез регулярных полимеров пространственного строения на основе полифункциональных крестоподобных олигомеров, содержащих монофункциональные группы на концах ответвлений [71]. Синтез таких олигомеров и полимеров был осуществлен с помощью следующих реакций:



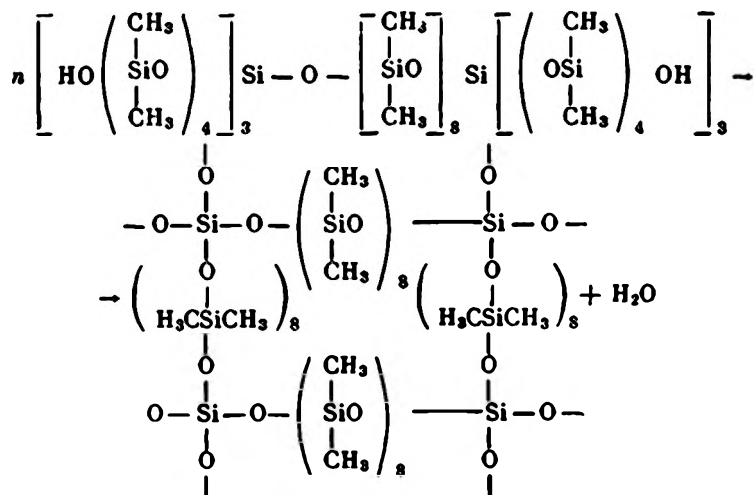
Выход олигомера достигает 90—95%.

Кремнийорганический полифункциональный олигомер, представляющий собой при комнатной температуре подвижную жидкость и содержащий реакционноактивные гидроксильные группы, легко конденсируется при

нагревании при температуре выше 230° С. Конденсация олигомера протекает по ступенчатому механизму с выделением воды и образованием полимера по схеме

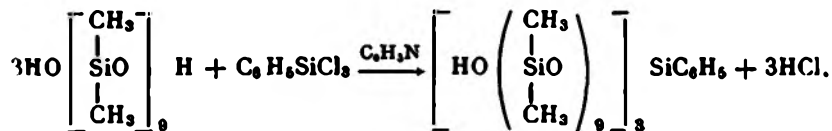


В начальной стадии конденсации полимер сохраняет растворимость в органических растворителях, но при дальнейшем нагревании он теряет способность растворяться. Следовательно, дальнейшая конденсация приводит к более высокомолекулярным продуктам, образующимся в результате взаимодействия концевых гидроксильных групп по схеме

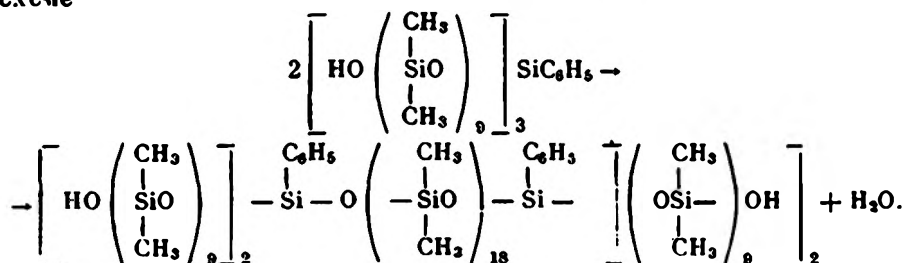


Из приведенной схемы реакции видно, что расстояния между атомами кремния, связанного с четырьмя атомами кислорода в молекуле, определяются удвоенным числом диметилсилоксановых групп взятого в реакцию олигомера. Высокая функциональность олигомера при глубокой поликонденсации приводит к пространственному полимеру, у которого разветвления или мостики между главными цепями распределены регулярно. Атомы кремния, связанные с четырьмя атомами кислорода в молекуле, также распределены на одинаковых расстояниях друг от друга.

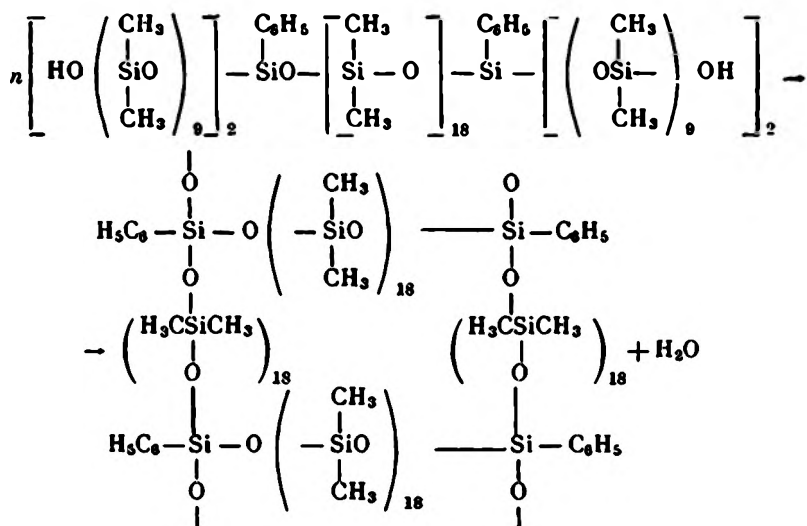
Полиорганосилоксан регулярной структуры был получен также при конденсации трифункционального олигомера по реакции



Такой олигомер при нагревании легко конденсируется с выделением воды по схеме

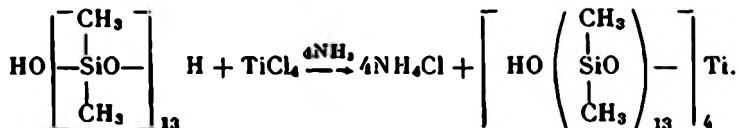


В начальной стадии конденсации продукт реакции сохраняет растворимость в бензоле, толуоле, но при дальнейшем нагревании он теряет способность растворяться, переходя в структурированный полимер

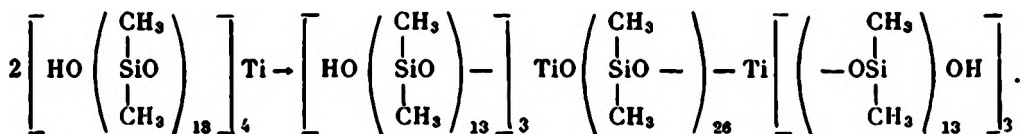


Полимер такого состава представляет собой эластичный при комнатной температуре продукт.

Изучение реакции поликонденсации α, ω -дигидроксидиметилсилоксана с четыреххлористым титаном показало, что в присутствии аммиака образуется титаноорганосилоксановый олигомер, содержащий монофункциональные группы на концах ответвлений. Реакция идет с образованием полифункционального титанодиметилсилоксанового олигомера по схеме



Тетрафункциональные титанодиметилсилоксановые олигомеры при нагревании при 150—200° конденсируются с выделением воды по реакции



Полититанодиметилсилоксан в начальной стадии конденсации растворим в бензоле, толуоле и других органических растворителях. Дальнейшее нагревание приводит к структурированию полититанодиметилсилоксана за счет реакции конденсации гидроксильных групп по аналогичной схеме, описанной выше.

С помощью этой реакции были получены различные полимеры — полититанодиметилсилоксан, у которого расстояние между атомами титана определялось 18 диметилсилоксановыми группами, и полититанодиметилсилоксан, в котором находилось 26 диметилсилоксановых групп между атомами титана. Полученные полимеры представляли собой эластичные при комнатной температуре вещества.

Приводимые выше реакции синтеза полимеров регулярного строения показывают, что структуру больших молекул циклосетчатого и пространственного строения можно регулировать, изменяя число атомов и групп

в ответвлениях полифункциональных олигомеров. Полимеры в структурированном состоянии представляют собой циклические образования с регулируемым числом звеньев в цикле. Физические свойства, например эластичность структурированных регулярных полимеров, резко меняются с увеличением числа звеньев в цикле. Полтитанодиметилсилоксан с 26 диметилсилоксановыми группами между атомами титана представляет собой высокоэластичный полимер при комнатной температуре. Полимер с малым числом диметилсилоксановых звеньев между атомами титана представляет собой жесткое при комнатной температуре вещество. Удельный вес полимеров циклосетчатой структуры зависит от размеров цикла в структуре полимера; он снижается с увеличением числа атомов в цикле при одном и том же химическом составе групп, образующих цикл.

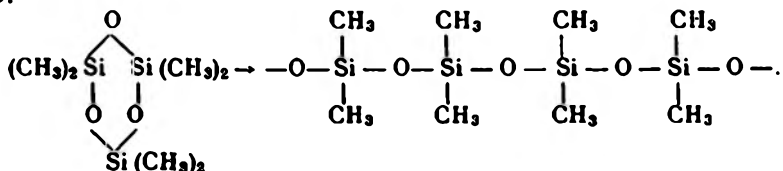
Полимеризация неорганических циклов под действием кислот и щелочей

Процесс превращения элементоорганических циклов в линейные или разветвленные высокомолекулярные соединения можно выразить общим уравнением

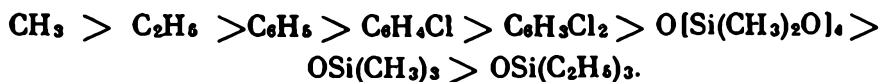
$$nA = (A)n.$$

Процесс превращения циклов в высокомолекулярные соединения с неорганическими главными цепями молекул не сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. При этом не изменяется общее число химических связей в системе. В этом процессе не возникают новые химические связи, меняется только порядок расположения связей, причем тип связей в образовавшейся цепи большой молекулы остается таким же, как в исходном циклическом соединении.

В общем виде этот процесс может быть иллюстрирован на простейшем примере превращения гексаметилциклотрисилоксана в линейный полимер:



При этой реакции разрывается связь Si — O в цикле и образуется та же связь в линейном полимере. Изучение реакции полимеризации неорганических циклов показало, что равновесие между циклом с любым числом звеньев в цикле и полимером сдвинуто в сторону образования полимера. Эта особенность резко отличает неорганические циклы, обрамленные органическими группами, от органических циклов, среди которых наиболее устойчивыми и трудно полимеризующимися являются 5- и 6-членные циклы. Однако на равновесие цикл — полимер у неорганических циклов заметное влияние оказывают органические радикалы, обрамляющие неорганические атомы в цикле. Активность неорганических циклов при полимеризации в присутствии кислых катализаторов уменьшается в зависимости от органического радикала, связанного с атомом кремния. по следующему ряду:



При полимеризации в присутствии щелочных катализаторов расположение радикалов в ряду несколько изменяется:



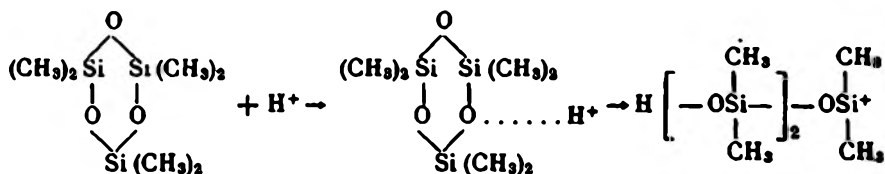
Уменьшение способности циклов к полимеризации с заменой метильных обрамляющих групп более сложными органическими группами объясняется, по-видимому, не только уменьшением напряженности цикла, но и стерическими факторами.

Термодинамическая возможность полимеризации неорганических циклов, обрамленных органическими группами, а также положение равновесия, достигаемое в процессе превращения циклов в линейные полимеры, определяется изменением свободной энергии при реакции. Если запас свободной энергии звена неорганического цикла больше запаса свободной энергии элементарного звена полимерной молекулы, тогда реакция превращения цикла в полимер возможна. В этом случае процесс протекает с уменьшением свободной энергии, что обеспечивает большую термодинамическую устойчивость полимера по сравнению с циклом в условиях реакции. Следовательно, увеличение напряженности неорганических циклов способствует реакции превращения их в полимеры, причем тепловой эффект реакции полимеризации может служить мерой напряженности цикла. В реакциях полимеризации неорганических циклов, протекающих с положительным тепловым эффектом, с повышением температуры положение равновесия сдвигается в сторону образования цикла, как это видно из табл. 7.

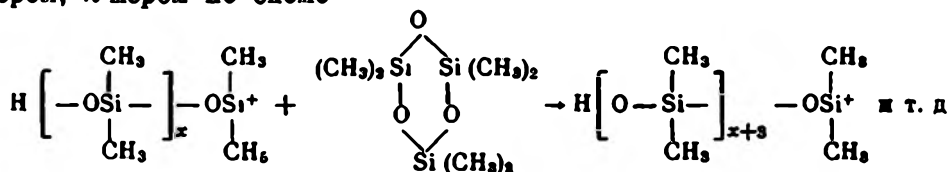
Таблица 7
Влияние температуры на равновесие в системе
октаметилциклотетрасилоксан — полидиметилсилоксан

Температура, °C	Состав смеси, %	
	полимер	мономер
140	98,0—98,5	1,5—2,0
300	96—97	3—4
400	92—93	7—8

При изучении механизма полимеризации неорганических циклов на примере полиорганосилоксанов было установлено, что в простейшем случае в присутствии кислых катализаторов в начальной стадии происходит координация протона с атомом кислорода неорганического цикла и его раскрытие:



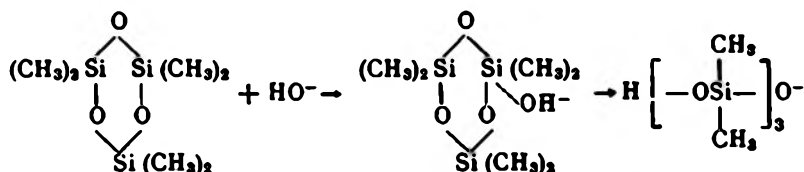
В последующих стадиях присутствующий в реакционной среде цикл взаимодействует с продуктом раскрытия цикла, а затем с димером, тримером, *n*-мером по схеме



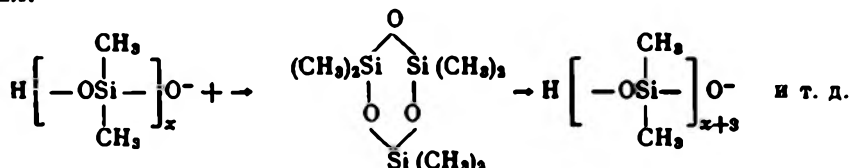
Превращение цикла в полимер продолжается до достижения равновесия. В присутствии кислого катализатора вторая стадия реакции протекает

по механизму ступенчатой полимеризации. Возможность образования полимера во второй стадии реакции за счет конденсации образующихся гидроксильных групп с выделением молекулы воды не подтверждается экспериментальными данными. Трудность получения полимеров с таким большим молекулярным весом как 1 000 000 и более по второму механизму очевидна.

В случае полимеризации в присутствии основных катализаторов распад связи —Si—O— в неорганическом цикле протекает под действием нуклеофильного реагента. Вначале нуклеофильный реагент координируется с атомом кремния в цикле

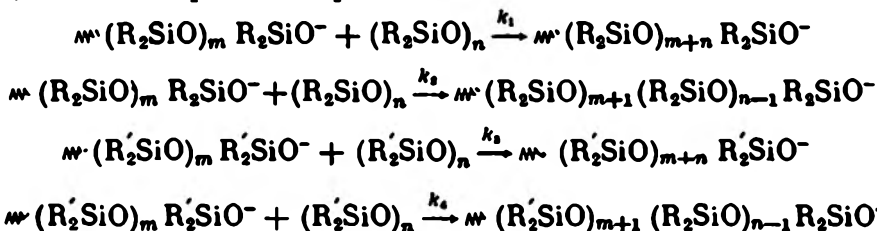


Во второй стадии происходит взаимодействие цикла с продуктом расщепления:



Превращение цикла в полимер, т. е. рост цепи, происходит, вероятно, в результате взаимодействия активного центра с молекулами мономера и продолжается до достижения равновесия. При каталитической полимеризации обрыв цепи происходит при потере активности, т. е. при потере концевыми группами способности присоединять молекулы мономера. Это может происходить в результате отщепления катализатора от конца растущей цепи и стабилизации полученного полимера.

Была изучена относительная реакционная способность органоцикло-силоксанов при сополимеризации двух различных циклосилоксанов [72]. Реакции сополимеризации протекают так:



где $k_1/k_2 = r_1$ и $k_3/k_4 = r_2$. Если катализатор не обладает специфичностью, то $k_1 = k_3$; $k_2 = k_4$ и $r_1 r_2 = 1$.

Реакции изучались на следующих мономерах: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ и все члены ряда $\text{R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{R}_2\text{SiO}$, имеющие пятичленный цикл, где $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5 . Неизвестно, представляло ли соединение $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiO}$ цис- или транс-форму или их смеси. В качестве катализатора применяли $\text{KO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, K , полученный при кипячении в толуоле $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ с K_2O .

На основании анализа сополимеров, полученных при различных исходных отношениях мономеров, графическим методом Майо и Льюиса были определены константы сополимеризации (табл. 8).

Таблица 8

Константы сополимеризации органоциклооксидов под действием основного катализатора при 25° С в толуоле

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CH_3)_2SiO$	$[(CH_3)_2SiO]_3^*$	$8,11 \pm 0,13$	$0,146 \pm 0,014$	$1,18 \pm 0,13$
	$[(CH_3)_2SiO]_3^{**}$	$4,10 \pm 0,77$	$0,31 \pm 0,07$	$1,27 \pm 0,53$
	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)_2SiO$	$0,56 \pm 0,015$	$2,11 \pm 0,04$	$1,18 \pm 0,05$
	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	$0,178 \pm 0,012$	$5,66 \pm 0,31$	$1,01 \pm 0,12$
$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)_2SiO$	$[(C_6H_5)_2SiO]_3^{***}$	$0,58 \pm 0,16$	$1,47 \pm 0,25$	$0,85 \pm 0,38$
	$(C_6H_5)(CH_3)SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)_2SiO$	$0,33 \pm 0,04$	$2,23 \pm 0,36$	$0,74 \pm 0,21$
	$(C_6H_5)(CH_3)SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	$0,172 \pm 0,004$	$2,84 \pm 0,10$	$0,49 \pm 0,03$
	$(C_6H_5)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	$0,091 \pm 0,007$	$11,3 \pm 3,2$	$1,03 \pm 0,37$

* Реакция при 40° С.

** Реакция при 100° С.

*** Реакция в тетрагидрофуране

При сополимеризации с участием $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ значения $r_1 \cdot r_2$ близки к 1; при сополимеризации с $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiO}$, кроме реакции с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, произведения $r_1 \cdot r_2$ меньше 1, что указывает на наличие тенденции к чередованию в полимере отдельных звеньев.

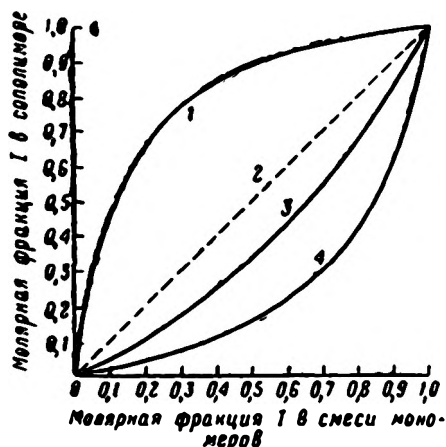


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$

(I) с другими силоксанами от состава исходной смеси мономеров:

- 1 — $\frac{1}{2}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ ($r_1 = 8,1$; $r_2 = 0,146$);
- 2 — гипотетический полимер ($r_1 = 1,0$; $r_2 = 1,0$);
- 3 — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiO}$ ($r_1 = 0,58$; $r_2 = 2,11$);
- 4 — $(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ ($r_1 = 0,18$; $r_2 = 5,6$)

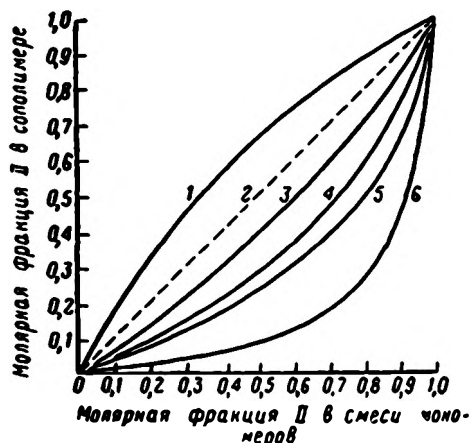


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiO}$ (II)

с другими силоксанами от состава исходной смеси мономеров:

- 1 — $(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ($r_1 = 2,11$; $r_2 = 0,56$); 2 — гипотетический полимер ($r_1 = 1,0$; $r_2 = 1,0$);
- 3 — $\frac{1}{2}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2$ ($r_1 = 0,58$; $r_2 = 1,17$);
- 4 — $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ($r_1 = 0,33$; $r_2 = 2,53$);
- 5 — $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ($r_1 = 0,172$; $r_2 = 2,84$);
- 6 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ($r_1 = 0,001$; $r_2 = 11,3$).

Учитывая повышение реакционной способности мономера при возрастании числа электроотрицательных заместителей C_6H_5 , можно считать, что при сополимеризации первой группы мономеров (табл. 8) преобладающее число активных центров имеет строение $\sim(\text{CH}_3)_2\text{SiOK}$ и, таким образом, не наблюдается влияния стерических факторов. Для второй группы мономеров надо учитывать существование, кроме указанных активных центров, также центров вида $\sim(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiOK}$ и $\sim(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOK}$ в зависимости от типа второго мономера. Можно ожидать, что реакция активных центров этих двух типов с собственным мономером будет протекать с большими стерическими затруднениями, чем реакция с монофенильным мономером.

При изменении температуры существенно изменяются значения констант сополимеризации.

На рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости состава сополимеров от состава смеси мономеров, из которых видно, что азеотропных составов в полимеризующейся смеси не наблюдается.

На основе данных табл. 8 рассчитаны значения относительной реакционной способности силоксанов, приведенные в табл. 9, которые

Таблица 9

Относительная реакционная способность некоторых циклических органосилоксанов в полимеризации под действием основных катализаторов при 25° С

Номер соединения	Формула	Номер соединения							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	$1/3[(CH_3)_2SiO]_3^*$	1,00	0,12	0,07	0,04	0,02	0,02	0,012	0,006
II	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CH_3)_2SiO^{***}$	8,10	1,00	0,56	0,32	0,18	0,18	0,097	0,05
III	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)SiO^{**}$	14,5	1,79	1,00	0,58	0,33	0,32	0,17	0,09
IV	$1/3[(C_6H_5)_2SiO]_3^{***}$	24,9	3,08	1,72	1,00	0,57	0,55	0,29	0,15
V	$(C_6H_5)(CH_3)SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)SiO^{***}$	44,0	5,44	3,03	1,76	1,00	0,98	0,52	0,27
VI	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO^{**}$	45,0	5,56	3,11	1,82	1,02	1,00	0,53	0,28
VII	$(CH_3)(C_6H_5)SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO^{***}$	84,3	10,4	5,81	3,45	1,91	1,87	1,00	0,53
VIII	$(C_6H_5)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO^{***}$	150,0	19,8	11,0	6,67	3,64	3,56	1,90	1,00

* Данные получены при 40° С при сополимеризации с II

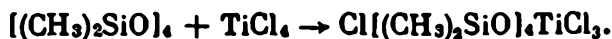
** Данные получены при сополимеризации с II.

*** Данные получены при сополимеризации с III.

позволяют сделать два вывода. Во-первых, увеличение напряженности в цикле увеличивает реакционную способность: реакционная способность $(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CH_3)_2SiO$ (энергия напряжения в кольце составляла 8—12 ккал/моль) выше, чем $[(CH_3)_2SiO]_3$ (энергия напряжения 3—4 ккал/моль). Во-вторых, на реакционную способность влияет замена метильных групп у атома кремния электроотрицательными, фенильными группами.

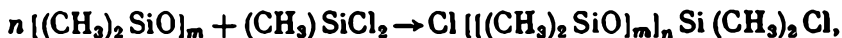
Полимеризация неорганических циклов алкил(арил)-галомдсиланами и четыреххлористым титаном

В одной из работ было показано, что при действии на октаметилциклотетрасилоксан четыреххлористого титана происходит разрыв цикла с образованием полимера или при большом избытке $TiCl_4$ такого соединения [73]:



Это соединение образуется в результате раскрытия цикла и присоединения хлора и трихлортитановой группы к концам молекулы. При изучении реакции алкил(арил)галомдсиланов с органоциклосилоксанами было установлено, что октаметилциклотетрасилоксан реагирует с диметилдихлорсиланом, причем диметилдихлорсилан вызывает не только полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана, но одновременно является соединением, обрывающим рост полимерной цепи, приводя к образованию теломеров [74].

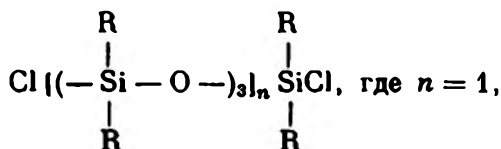
Реакция гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана с диметилдихлорсиланом протекает по уравнению



где m — число атомов кремния в исходном цикле,

$n = 1, 2, 3$ и т. д.

Взаимодействие эквимолекулярных количеств гексаметилциклотри-силоксана и диметилдихлорсилана при температуре 250° С приводит к образованию теломеров общей формулы

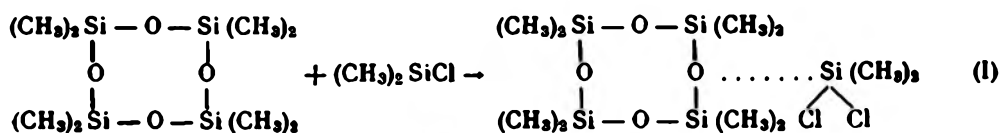


а при малых количествах диметилдихлорсилана — к высокомолекулярным соединениям. Реакция взаимодействия октаметилциклотетрасилоксана с диметилдихлорсиланом при различных молярных соотношениях реагентов (1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1) приводит к получению смеси теломеров с максимальным выходом продукта, соответствующего заданному соотношению (рис. 3). Увеличение соотношения реагирующих компонентов приводит к снижению выхода низших теломеров и резкому увеличению количества высококипящих продуктов.

При взаимодействии эквимолекулярных количеств октаметилциклотетрасилоксана и винилметилдихлорсилана, октаметилциклотетрасилоксана и фенилметилдихлорсилана процесс протекает аналогично приведенному выше уравнению.

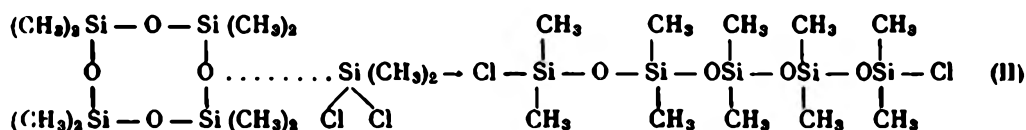
Механизм реакции теломеризации диметилциклосилоксанов, по-видимому, является общим для всех алкил-(арил)хлорсиланов и состоит из следующих стадий.

Началом реакции является координация одного из атомов кислорода диметилциклосилоксана и атома кремния алкил(арил)хлорсилана, например диметилдихлорсилана, с образованием промежуточного комплекса с пентавалентным атомом кремния по схеме



В результате ослабления — Si — O-связи в диметилциклосилоксане происходит разрыв напряженного цикла с присоединением хлора к атому кремния, а диметилхлорсилана — к кислороду.

Таким образом, распад комплекса приводит к образованию первого члена гомологического ряда:



Образовавшийся таким образом продукт (II) в свою очередь способен координироваться со следующей молекулой циклического диметилсилоксана

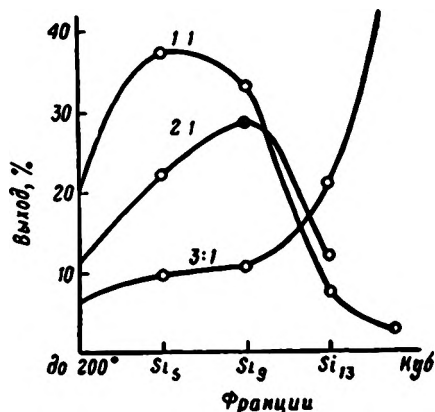
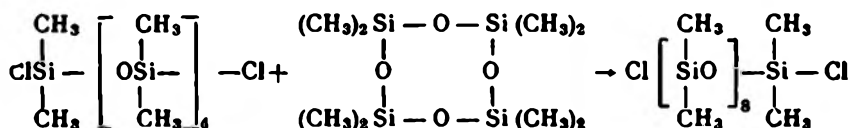
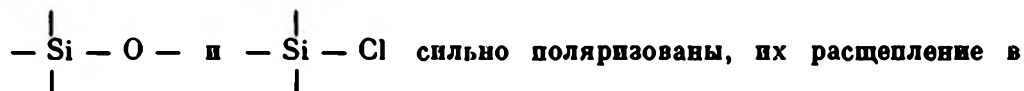


Рис. 3. Зависимость выхода теломеров от молекулярного отношения $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ к $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1).

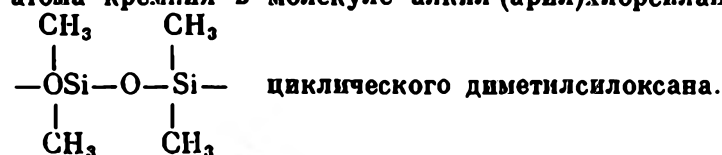
сана с образованием и распадом комплекса по схеме



В результате каждого акта взаимодействия молекула увеличивается на число диметилсилоксановых звеньев, соответствующее числу атомов кремния в исходном циклическом соединении. Ввиду того, что связи



комплексе, вероятно, протекает по гетеролитическому типу, в силу чего весь процесс носит ионный характер. Предложенный выше механизм можно рассматривать как реакцию нуклеофильного замещения хлора у атома кремния в молекуле алкил (арил)хлорсилана на группу



В органической химии известен механизм нуклеофильного замещения, при котором результат реакции определяется перераспределением электронной плотности в промежуточном комплексе, приводящим к образованию новых связей.

Механизм такого замещения впервые был предложен Ингольдом с сотрудниками и получил обозначение S_Ni . Говоря о таком механизме, следует указать, что при замещениях у атома кремния через переходный комплекс он должен проявляться гораздо чаще, чем при замещениях у углерода. Кремний в отличие от углерода может выступать в пента- и гексаковалентном состоянии благодаря возможности заполнения электронами свободных 3d-орбит. Эта возможность позволит привлечь к обслуживанию ковалентных связей комплекса большее число электронов, что стабилизирует комплекс и снижает энергию, необходимую для достижения переходного состояния. Таким образом, механизм S_Ni является более предпочтительным для замещения у атома кремния в противоположность углероду, для которого более характерны замещения по механизмам S_N1 и S_N2 .

В указанном переходном комплексе (I), возникшем вследствие нуклеофильной атаки, атом кремния более электроотрицателен, чем в исходном состоянии, так как фактически получает дополнительную пару электронов от кислорода. С этой точки зрения подача электронов такими заместителями, как CH_3 -группа, должна замедлять реакцию замещения, а электрофильные заместители, такие как Cl , C_6H_5 , $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, должны ускорять ее. Экспериментальные данные по реакционной способности различных алкил(арил)хлорсиланов в реакции теломеризации диметилциclosилоксанов подтверждают высказанные соображения. Имеющиеся отклонения в указанной зависимости для дифенилметилхлорсилана и для фенилдиметилхлорсилана, вероятно, объясняются стерическими факторами.

Реакции через переходный комплекс с пентаковалентным атомом кремния с заместителями осуществляются электронами в sp^3d -гибридизованном состоянии. При этом угол связей $-\text{O}-\text{Si}-\text{Cl}$ в переходном ком-

плексе может составлять либо 180° С в случае подхода атома кислорода молекулы диметилциклосилоксана к кремнию со стороны, противоположной хлору, либо 90° С в случае подхода кислорода со стороны хлора.

Атака первого вида получила название «тыловой атаки», второго — «фланговой атаки». Строение переходных комплексов, возникающих в обоих случаях, представлено на рис. 4. Осуществляемый вид атаки зависит от дополнительных факторов, стабилизирующих переходный комплекс. В случае замещения у атома кремния, таким фактором может

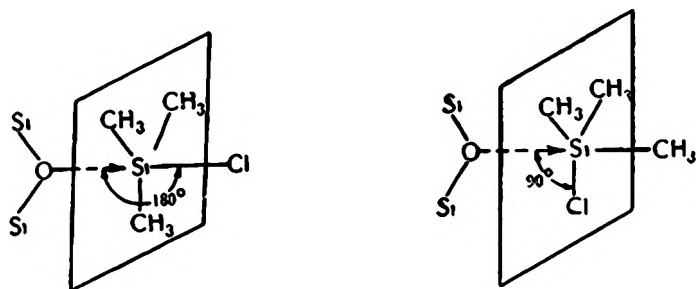


Рис. 4. Строение переходных комплексов.

являться возникновение дополнительной координационной связи между атомом хлора и кремнием диметилциклосилоксана. При этом образуется координационный четырехзвенный цикл [75].

В рассматриваемой реакции теломеризации образование дополнительной координационной связи возможно лишь при «фланговой атаке» (рис. 5). Следовательно, переходный комплекс при реакции теломеризации диметилциклосилоксанов алкил(арил)хлорсиланами, вероятнее всего, образуется по типу «фланговой атаки». Пространственные затруднения, однако, наиболее сильно проявляются именно при «фланговой атаке», ввиду чего введение объемных фенильных групп не только не ускоряет реакцию, но, напротив, резко тормозит ее.

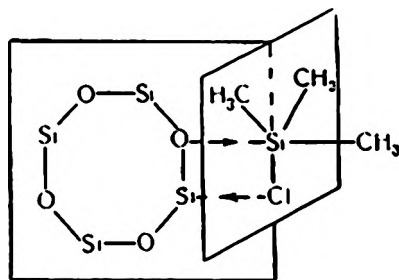


Рис. 5. Структура комплекса.

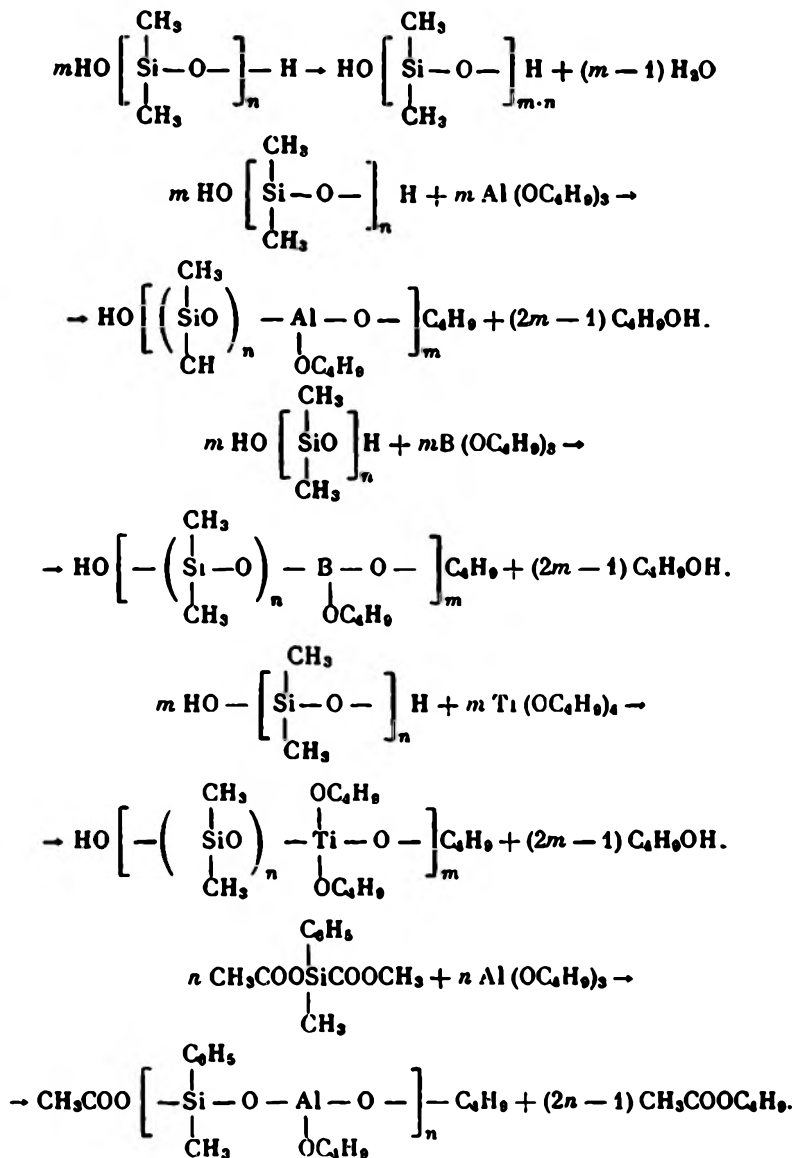
Эта новая реакция позволяет получать олигомеры с функциональными группами и подойти к синтезу полимеров с неорганическими главными цепями молекул регулярного строения.

Реакции поликонденсации элементоорганических мономеров с олигомерами

Олигомеры с неорганическими цепями молекул, содержащие функциональные группы, можно вводить в реакции поликонденсации или гетерофункциональной поликонденсации с элементоорганическими соединениями. В этих реакциях образуются высокомолекулярные элементоорганические полимеры регулярного строения.

Особенность метода состоит в том, что при проведении процесса в две стадии в заключительном этапе исключается возможность образования низкомолекулярных циклов, так как вступающие в реакцию поликонденсации олигомеры имеют такую степень полимеризации, при которой циклизация уже невозможна. Реакции синтеза элементоорганических поли-

меров поликонденсацией олигомеров приведены ниже:



С помощью этих реакций были получены полидиметилсилоксановые эластомеры с молекулярным весом около 200 000, которые при вулканизации образуют резины со свойствами, аналогичными для стандартных полидиметилсилоксановых резин.

Как показали исследования [76], реакцией поликонденсации можно также получать высокомолекулярные соединения, цепи молекул которых содержат не только атомы кремния и кислорода, но также и атомы металлов. Так, например, α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны с различной степенью поликонденсации вступают в реакцию с бутилатом алюминия, тетрабутоксититаном или трибутоксидом с образованием линейных полимеров, содержащих в неорганической полимерной цепи атомы соответствующего элемента. При этом распределение элементов в цепи строго фиксируется длиной цепи исходного олигомера.

В зависимости от характера концевых функциональных групп в линейных полидиметилсилоксановых олигомерах процесс поликонденсации может протекать и между различными олигомерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрянов. Авт. свид. СССР 55899 (1937).
2. К. А. Андрянов. ЖОХ, 8, 1255 (1938).
3. К. А. Андрянов. Пром. орг. хим., 6, 203 (1939).
4. Пат. США 2258218 (1941); 2258219 (1941); 2258220 (1941); 2258221 (1941).
5. E. Rochow, W. Gilliam. J. Am. Chem. Soc., 63, 798 (1941).
6. A. Stock. Hydrides of Boron and Silicon. Cornell University, 1933.
7. F. Kipping, A. Murray. J. Chem. Soc., 1929, 1180.
8. F. Kipping, J. Sands. J. Chem. Soc., 1921, 830; 1923, 2590.
9. C. Burkhard. J. Am. Chem. Soc., 71, 963 (1949).
10. C. Kraus. J. Am. Chem. Soc., 52, 4031 (1930).
11. G. Morgan. J. Chem. Soc., 1925, 1760.
12. R. Schwarz. Ber., 69, 579 (1936).
13. C. Kraus, R. Bullard. J. Am. Chem. Soc., 48, 2132 (1926).
14. C. Kraus, H. Nutting. J. Am. Chem. Soc., 49, 457 (1927); 54, 1622 (1932).
15. Е. Виберг. Доклад на XVI конгрессе по чистой и прикладной химии, 1957.
16. S. Goldschmit. Ber., 53, 44 (1920); S. Goldschmit, K. Reun. Ber., 55, 616, 628 (1922); Lieb. Ann., 437, 194 (1924); 473, 137 (1929).
17. H. Reckman. Ber., 27, 705 (1894).
18. W. Theilacker. Ber., 91, 1597 (1958).
19. C. Dorken. Ber., 21, 1505 (1888).
20. W. Kuchen. Ber., 91, 2296 (1958).
21. A. Michaelis. Ber., 15, 1952 (1882); Lieb. Ann., 321, 148 (1902).
22. C. Palmer, A. Scott. J. Am. Chem. Soc., 50, 536 (1928).
23. F. Blicke, U. Oakdale, F. Smith. J. Am. Chem. Soc., 53, 1025 (1931); 55, 1198 (1933).
24. H. Schmidt. Lieb. Ann., 421, 159 (1920); 429, 151 (1922).
25. T. Briggs. J. Phys. Chem., 44, 350 (1940).
26. M. Backer. Rec. trav. chem. Pays-Bas., 54, 531 (1935).
27. G. Stoner, R. Williams. J. Am. Chem. Soc., 70, 1113 (1948).
28. G. Levi. Atti Accad. naz. Lincei Mem. Cl. sci. fis. mat. e natur. Sez. II, 9, 1019 (1949).
29. K. Lederer. Ber., 48, 1345 (1915).
30. А. Н. Несмеянов. Усп. хим., 28, 1134 (1959).
31. А. Н. Несмеянов. Перпидическая система Д. И. Менделеева и органическая химия. Доклад на VIII Менделеевском съезде. М., Изд-во АН СССР, 1959.
32. А. Н. Несмеянов. Усп. хим., 28, 1164 (1959).
33. К. А. Андрянов. Усп. хим., 27, 1257 (1958).
34. W. Postelnek. Ind. Eng. chem., 50, 1602 (1958).
35. R. Altion, A. Loebel, F. Eirich. J. Am. Chem. Soc., 72, 5705 (1950).
36. H. Post, C. Hofrichter. J. Org. chem., 5, 572 (1940).
37. B. Helferich, W. Reimann. Chem. Ber., 80, 163 (1947).
38. R. Krieble, J. Elliott. J. Am. Chem. Soc., 68, 2291 (1946); J. Speier. J. Am. Chem. Soc., 71, 273 (1949).
39. L. Speier, B. Daubert, R. Mc Gregor. J. Am. Chem. Soc., 71, 1474 (1949); L. Sommer, J. Gold, G. Goldberg, N. Marans. J. Am. Chem. Soc., 71, 1509 (1949).
40. W. Patnode, D. Wilcock. J. Am. Chem. Soc., 68, 358, 691 (1946); M. Hunter, J. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., 68, 667 (1946).
41. S. Brewer, C. Haber. J. Am. Chem. Soc., 70, 3888 (1948) Пат. США 2769830; РЖХим., 1958, 4162.
42. C. Young, P. Serwais, C. Currie, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
43. T. Hurd, R. Ostoff. J. Am. Chem. Soc., 75, 234 (1953).
44. R. Okawara, S. Hotta, T. Shimura. Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 541 (1955).
45. Пат. ФРГ 880487; РЖХим., 1955, 41722.
46. G. Shott, H. Berge. Z. anorgan. und allgem. Chem., 297, 44 (1958).
47. R. Soner, W. Schneiber, S. Bewer. J. Am. Chem. Soc., 68, 962 (1946).
48. Н. Н. Соколов, К. А. Андрянов, С. М. Акимова. ЖОХ, 26, 933 (1956).
49. R. Okawara, P. Asade, T. Waste. Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 141 (1953); Н. Н. Соколов, С. М. Акимова. ЖОХ, 26, 2276 (1956).
50. S. Kantor, R. Osthoff, D. Hurd. J. Am. Chem. Soc., 77, 1685 (1955).
51. R. Iler. Ind. Eng. Chem., 39, 1384 (1947).
52. Н. Н. Соколов. ЖОХ, 29, 248 (1959).
53. К. А. Андрянов, С. Е. Якушкина. Изв. АН СССР. ОХН. № 3, 457 (1960).
54. M. Sasin, J. Cermak. Chem. listy, 51, 1766 (1957).

55. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева. ДАН СССР, 126, 997 (1959).
56. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина. Высокомолекулярное соединение, 4, 1193 (1962).
57. К. А. Андрианов, Л. М. Хаванашвили, Ю. Ф. Конопченко. Высокомолекулярное соединение, 2, 719 (1960).
58. Пат. США 2849473 (1958); С. А., 13080 (1959).
59. К. А. Андрианов, Лора М. Волкова. Высокомолекулярное соединение, 3, 1580 (1961).
60. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова. Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1261 (1961).
61. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1033 (1954).
62. A. Barry, W. Daudt, T. Domicone, T. Gilkey. J. Am. Chem. Soc., 77, 4248 (1955).
63. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 6045 (1955).
64. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 3996 (1955).
65. К. А. Андрианов, В. А. Одинец. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 460 (1959).
66. К. А. Андрианов, В. А. Одинец. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 962 (1957).
67. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 3990 (1955).
68. H. Searle. Proc. Chem. Soc., № 1, 7 (1959).
69. T. Takiguchi. J. Org. Chem., 24, 861 (1959).
70. S. Brewer, C. Haber. J. Am. Chem. Soc., 70, 3888 (1948).
71. К. А. Андрианов. ДАН СССР, 140, 1310 (1961).
72. R. Merker, M. Scott. J. Polymer Sci., 43, 297 (1960).
73. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко. ДАН СССР, 131, 561 (1960).
74. К. А. Андрианов, В. В. Северный, ДАН СССР, 134, 1347 (1960).
75. C. Eaborn. Organosilicon compounds. London, 1960, p. 107.
76. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. ДАН СССР, 138, 361 (1961).

Глава II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ И ИХ СВОЙСТВА

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ, ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Среди элементоорганических высокомолекулярных соединений наиболее изучены полиорганосилоксаны. Эти высокомолекулярные вещества, главные цепи молекул которых построены из атомов кремния и кислорода, по своему составу и структуре полимерных молекул отличаются от органических полимеров. У органических высокомолекулярных соединений главные цепи молекул построены только из атомов углерода, или углерода и кислорода, углерода и азота, или углерода и серы, т. е. из углерода и органогенных элементов.

В полиорганосилоксанах важнейшим элементом, образующим структуру полимерных молекул, является кремний в отличие от органических полимеров, где углерод является основным элементом, образующим главную цепь большой молекулы. Кремний и углерод находятся в четвертой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева; эти элементы, имеющие высшую валентность, равную четырем, существенно отличаются друг от друга по своим свойствам. Кремний в присутствии следов щелочи вступает в реакцию с водой, образуя ортокремневую кислоту, которая при дегидратации переходит в кремнезем; углерод с водой в этих условиях не реагирует.

Повышенная активность кремния к соединению с кислородом по сравнению с углеродом проявляется также в том, что кремний начинает окисляться кислородом воздуха при 150°C , аморфный углерод только при 300°C , а графит при 573°C [1].

При высокой температуре элементарный кремний окисляется даже в атмосфере углекислого газа, восстанавливая углерод. Кремний трудно образует полимерные цепи, состоящие только из атомов кремния. Соединения с Si — Si-связями термически нестойки, они легко окисляются с внедрением кислорода и переходом из соединений, содержащих Si — Si-связи, в соединения, содержащие Si — O — Si-связи. Углерод легко образует вполне устойчивые цепи с C — C — C-связями.

Хорошо известные высокомолекулярные органические соединения — полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен — имеют главные цепи молекул, построенные только из углеродных атомов. Это показывает, что кремний резко отличается от углерода в своих возможностях к построению больших полимерных молекул.

Вследствие аналогии в строении электронных оболочек углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$) и кремния ($1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2$) часто считают, что оба элемента

должны быть близки и по химическим свойствам, и что связь углерода с кремнием в значительной степени аналогична связи углерод — углерод. Однако связь кремния с углеродом должна рассматриваться как отличающаяся от связи углерод — углерод.

Соединение кремния с углеродом — карборунд — кристаллизуется в различных модификациях. Кубическая модификация карбида кремния имеет структуру алмаза (вернее структуру, которая была бы у алмаза, если бы дело шло исключительно о равноценных атомах). Карборунд имеет константу решетки, равную 4,35 Å. При сравнении константы решетки карборунда с константой решетки алмаза (3,64 Å) можно видеть влияние атомного радиуса кремния на величину константы решетки. Плотность карборунда (3,17) меньше, чем алмаза (3,51), так как более высокий атомный вес кремния компенсируется более высокой константой решетки карборунда. Большее расстояние между атомами кремния и углерода в карбиде кремния вызывает снижение температуры плавления (у карборунда она равна 2700°, у алмаза 3500° С) и температуры сублимации. Эти данные показывают, что связь кремния с углеродом в карборунде существенно ослаблена по сравнению с углеродной связью в алмазе, что также подтверждается фактом диссоциации карбида кремния при температуре плавления.

Основываясь на данных по термической диссоциации карборунда и алмаза, Полинг вычислил значение энергии связи углерода с кремнием, равное 57,6 ккал/моль [2]. По новейшим данным, Джильман и Дан вычислили энергию связи Si — C по теплотам образования и нашли ее равной 75,0 ккал/моль [3]. Значения энергии связи Si — C для различных кремнийорганических соединений также весьма расходятся: так, энергия связи CH_3 — Si составляет 73 ккал/моль, энергия связи C_2H_5 — Si — 62 ккал/моль, а соответствующее значение энергии связи для C_4H_9 — Si равно 56 ккал/моль.

Энергия связи углерод — углерод составляет 58,6 ккал/моль, и по данным Джильмана и Дана, вычисленным из теплот образования, равна 84,9 ккал/моль. Несмотря на значительные колебания значений энергии связи Si — C, она все же несколько ниже энергии связи C — C. Различие в энергиях связи Si — C и C — C указывает на то, что термическая стабильность связи в кремнийорганических соединениях должна быть несколько ниже стабильности связей C — C в органических соединениях; однако полярность связи Si — C и экранирующий эффект атома кремния положительно сказываются на термостабильности связи Si — C, и она в конечном итоге оказывается более термостабильной, чем связь C — C.

Рассмотрение общих свойств связи углерода с кремнием дает только приблизительную ориентировку для оценки свойств кремнийорганических полимеров. Если мы хотим подойти к вопросу ближе, то мы должны сначала обратиться к изложению принципов ковалентной связи между различными элементами и затем приложить этот принцип к реакциям, в которых участвует связь углерода с кремнием, и именно к тем реакциям, скорость и механизм которых известны.

Кремний и углерод принадлежат к различным периодам четвертой группы таблицы элементов Д. И. Менделеева. Как известно, кремний по своей химической природе является более электроположительным элементом, чем углерод, так как электроположительный характер элементов в одной и той же группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева возрастает с увеличением атомного веса. При образовании ковалентной связи между углеродом и кремнием должна наблюдаться поляризация электронного облака, которое образует связь Si — C в направлении углеродного атома, так как заряд ядра углерода не экранируется заполненной L-оболочкой и поэтому оказывает более сильное действие на электроны, обуславливающие связь. По этой причине атом угле-

рода, связанный с атомом кремния, более электроотрицателен, чем атом кремния при одинаковых заместителях.

Общий приближенный метод теоретического расчета полярностей валентных связей разработан лишь применительно к простейшим молекулам и основан на количественной оценке электросродства входящих в состав молекулы атомов, которое может быть определено как энергия притяжения данным атомом связанных с ним электронов. Значение электросродства сильно зависит от структуры молекулы, и поэтому оно для того или другого элемента переменнo.

Действительные значения электросродства некоторых интересующих нас элементов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Электросродство элементов

Электросродство	Mg	Al	Si	H	P	C	S	Cl	N	O	F
Абсолютное (ккал/г-атом)	173	218	259	312	354	370	405	446	535	635	721
Водородное (H = 1,00)	0,55	0,70	0,83	1,00	1,13	1,19	1,30	1,43	1,71	2,03	2,31

Из таблицы видно, что среди элементов, которые обычно встречаются в органических и элементоорганических полимерах, водород является более электроположительным, чем углерод. Кремний принадлежит, если сравнивать по электросродству, решительно к металлам; еще в большей степени это относится к алюминию, титану, олову. Введение кремния в углеродную цепь приводит к более сильной поляризации, чем введение хлора. Таким образом, полярность связи кремния с углеродом будет в значительной степени определять течение реакций, объектом которых является связь Si — C.

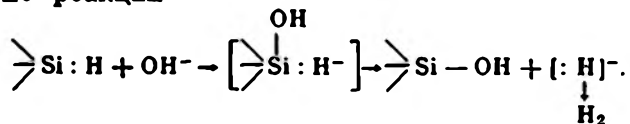
При подходящих условиях, при взаимодействии со щелочью, а в некоторых случаях даже с водой, следует ожидать, что отрицательный гидроксильный ион будет легче атаковать положительно поляризованный кремний, чем отрицательно поляризованный углерод. В результате такой реакции образуются продукты, содержащие связь Si — OH, а также вещества, содержащие связь C — H. Аналогично при реакции кремний-органических соединений с хлористым водородом хлор (как отрицательный ион) атакует положительный атом кремния, в результате чего продуктами реакции являются вещества, содержащие связи Si — Cl и C — H.

Заместители у углерода и кремния могут, по-видимому, увеличивать или уменьшать реакционную способность связи Si — C в зависимости от их влияния на полярность этой связи. В то же время легко показать, что объяснение химического поведения связи углерода с кремнием, основанное только на ее полярности, может привести к заблуждениям.

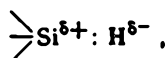
Если рассмотреть, в частности, гидриды CH_4 (метан) и SiH_4 (силан), можно видеть, что разность между электроотрицательностями кремния и водорода в силане несколько меньше, чем между электроотрицательностями углерода и водорода в метане. Если бы эта разность была определяющим реакцией фактором, то следовало бы ожидать, что силан был бы таким же стабильным и инертным веществом как и метан, что в действительности не имеет места.

Силан легко разлагается водными щелочами; из этого вытекает, что мы должны привлечь что-то другое в наше рассуждение, в частности,

связать величину электроотрицательности кремния и углерода с реакционной способностью вступающих в реакцию ионов или других агентов. Так как кремний в силане более электроположителен, чем водород, он легко реагирует с гидроксильным ионом, отщепляя водород в виде гидрид-иона по реакции

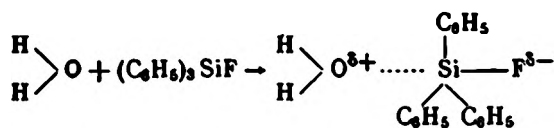


Первый этап этого превращения можно легко понять, если обозначить поляризацию связи Si — H следующим образом:



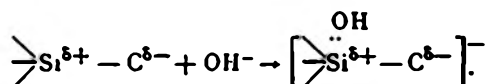
где δ^+ и δ^- обозначают соответствующую поляризацию атомов кремния и водорода. Изменение свободной энергии в этом процессе эквивалентно теплоте реакции при частичном окислении кремния. Если написать аналогичную схему для метана $\text{C}^{\delta-}\text{:H}^{\delta+}$, можно видеть, что атакующий гидроксильный ион должен идти к водороду, образуя молекулы воды. При этом снова возникает исходное состояние, и в системе не происходит изменения свободной энергии. Этим объясняется инертность метана по отношению к действию щелочных агентов.

Возможность образования переходного комплекса и его устойчивость в реакциях расщепления связи кремний — углерод является важным фактором, определяющим кинетику и механизм этих реакций. Максимальное координационное число углерода равно 4 и совпадает с его валентностью. Вследствие этого переходный комплекс с пентавалентным атомом углерода не может продолжительно существовать. Между тем, у кремния такой комплекс возможен, так как кремний имеет максимальное координационное число 6 и способен образовывать в некоторых случаях относительно устойчивые переходные комплексы за счет вакантных 3d-орбит. При исследовании реакции гидролиза трифенилфторсилана было установлено, что этот процесс протекает через образование промежуточного комплекса с пентавалентным атомом кремния по схеме



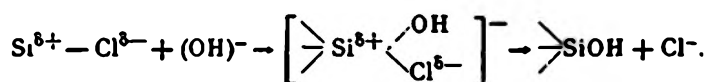
Сравнение реакций гидролиза трифенилфторметана и трифенилфторсилана показало, что скорость гидролиза первого соединения практически не зависит от изменения pH, но заметно увеличивается при введении заместителей в пара-положение. В противоположность этому скорость гидролиза трифенилфторсилана сильно увеличивается в присутствии ионов OH^- и замедляется при введении алкильных заместителей в ароматические ядра. Гидролиз трифенилфторсилана 50%-ным раствором воды в ацетоне протекает в щелочной среде примерно в 10^6 раз быстрее, чем в кислой [4]. Эти данные указывают на образование промежуточного комплекса, в котором атом кремния имеет менее положительный заряд, чем в исходном соединении, и который сделался отрицательным за счет присоединения гидроксила или координированной воды. О соединениях трифенилметила известно, что его гидролиз протекает с образованием промежуточного продукта, который более положителен, чем исходный продукт, т. е. ион карбония (который среди прочих условий может находиться в

течение ощутимого времени как химически индивидуальное соединение). Приведенные примеры показывают, что при оценке возможности синтеза и свойств кремнийорганических высокомолекулярных соединений необходимо прежде изучить кинетические закономерности реакции, чтобы с уверенностью предсказывать течение процесса. К сожалению, до сих пор лишь некоторые реакции кремнийорганических соединений были исследованы с точки зрения кинетики. Так, например, было показано, что при действии гидроксильного иона на соединения, содержащие связь Si — C, происходит образование пентавалентного промежуточного комплекса [5]:



При распаде комплекса отрицательная группа, содержащая углерод, отрывается от кремния и стабилизируется путем захвата протона; при этом образуются продукты, содержащие группы: $\text{>Si} - \text{OH}$, $\text{C} - \text{H}$ и новый ион $(\text{OH})^-$.

Сильно отрицательный хлор легко отрывается в виде хлор-иона:



Уменьшение полярности C — Si-связи достигается присоединением положительных заместителей (атомов водорода) к углероду и отрицательных (атомов кислорода) к кремнию. Соединения, содержащие такие заместители, уже трудно разлагаются под действием нуклеофильного агента, так что гексаметилдисилоксан нужно нагревать с 10 N KOH в автоклаве при 200° С для отщепления метана. Полярность связи Si — C может быть повышена присоединением сильно отрицательных заместителей к атому углерода, связанного с кремнием; при этом облегчается щелочное расщепление связи Si — C. Так, например, трихлорметильные группы отщепляются от кремния под действием воды уже при комнатной температуре, дихлорметильные группы — при 45° С, а хлорметильные группы отщепляются при 110° С и только под действием 10%-ного раствора KOH в бутаноле или спиртового раствора аммиака.

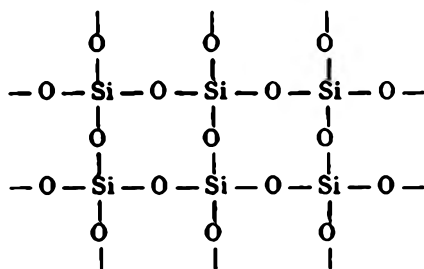
Дифторметильная и трифторметильная группы отрываются от кремния при действии холодной воды [6], что является доказательством чувствительности таких кремнеуглеродногалогенных структур к действию нуклеофильных реагентов из-за повышенной полярности связи углерода с кремнием. Отрыв фенильной группы от кремния при действии кислот объясняется тем, что фенильная группа оттягивает электроны от углеродного атома связи Si — C и увеличивает таким образом полярность связи Si — C (арил). Вследствие этого хлористый водород атакует эту связь, причем кремний, вероятно, вытесняется водородом с отщеплением бензола и образованием связи Si — Cl при одновременной атаке Cl^- на $\text{Si}^{\delta+}$ и H^+ на $\text{C}^{\delta-}$. В этих условиях метильная группа от атома кремния не отщепляется.

Полиорганосилоксаны обладают большой устойчивостью к окислению и стойкостью к действию высоких температур. Полиорганосилоксаны, например полидиметилсилоксаны, с линейной структурой молекул деполимеризуются с разрывом связей Si — O — Si, без разрыва связей Si — CH₃. В этом случае не энергия связи, а структура полимерной цепи определяет термическую стабильность молекулы. Ниже это будет рассмотрено более подробно. Отличительной чертой процесса окисления полиорганосилоксана является то, что органическая группа при окислении отрывается от кремния полностью. Этильные или метильные группы

у атома кремния окисляются легче, чем фенильные. Наличие фенильных групп повышает устойчивость полиорганосилоксанов, и в полимерах, когда у атома кремния находятся два органических радикала — фенильный и метильный, — окисляются лишь метильные группы. В углеводородных цепях органических полимеров устойчивость к действию кислорода у тех же групп несколько меньше. Это объясняется влиянием ионного характера силоксанных связей на углеводородную часть молекулы. Существование такого влияния было показано с помощью инфракрасных спектров [7].

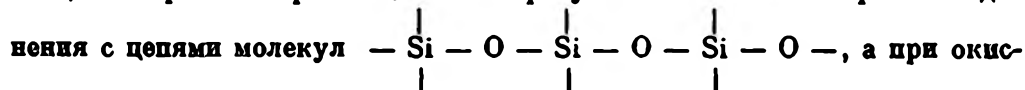
При исследовании инфракрасных спектров кремнийорганических соединений было найдено ослабление поглощения связью $C-H$ у метилсилоксанов в области $3,38$ и $7,0$ и $7,94\mu$ с увеличением числа кислородных связей у атомов кремния от 0 до 2 . Ослабление поглощения связью $C-H$ в метильной группе метилсилоксанов по сравнению с углеводородами, вероятно, связано с индуктивным влиянием диполя Si^+-C^- , понижающего дипольный момент связи $C-H$. Большая величина дипольного момента связи $Si-C$ обусловлена в свою очередь значительным дипольным моментом связи Si^+-O^- , равным $2,8D$.

При изучении термоокислительной стабильности полиорганосилоксанов следует учитывать, что кремний в отличие от углерода при окислении образует кислородсодержащие соединения, которые нелетучи, тугоплавки и представляют собой полимерные вещества сложного строения. Типичным представителем таких веществ является кремнезем $(SiO_2)_n$ со сложной полимерной структурой молекулы:



в которой каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода. Полное окисление не только элементарного кремния, но и любого мономерного или полимерного соединения кремния (за исключением силикатов) приводит к образованию $(SiO_2)_n$, т. е. к сложному полимеру. Углерод при окислении образует преимущественно легколетучие газообразные мономерные продукты — окись углерода или углекислый газ. Глубокое окисление любых мономерных и полимерных соединений углерода приводит к образованию летучих мономерных веществ.

Это второе весьма важное отличие свойств кремния и углерода показывает, что кремний при окислении образует сложные полимерные соединения с цепями молекул



при окислении углерода полимеров с цепями



не образуется. Это, вероятно, объясняется тем, что кремний, обладая большим размером атома и большим зарядом, чем углерод, образует устойчивые полимерные молекулы, а углерод — термически нестойкие. Известно, что специально синтезируемые полимеры — полиоксиметилены, имеющие подобную структуру молекул $-CH_2OCH_2O-$ термически нестойки и легко разрушаются при $170^\circ C$.

2. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПОРОШКООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Термическая устойчивость силоксановой связи в кварце весьма высока — кварц плавится при температуре около 1800° С, а нагревание его ниже температуры плавления не связано с резким деструктивным распадом молекул кварца.

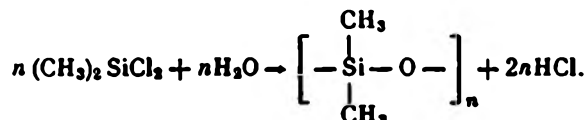
В полиорганосилоксанах термическая устойчивость силоксановой связи значительно ниже, чем у кварца. На термическую стабильность связи >Si-O-Si< оказывает большое влияние природа атомов или групп, насыщающих остальные валентности атома кремния и особенно количество атомов или групп, присоединенных к атому кремния вместо кислорода. Органические радикалы, соединенные с атомом кремния в полиорганосилоксанах, снижают термическую устойчивость силоксановой связи, причем эта устойчивость снижается с увеличением числа органических радикалов у атома кремния.

Изменение числа радикалов или групп в полиорганосилоксанах влияет на термическую устойчивость не только в результате изменения содержания в полимерах органической части. Это влияние связано также с тем, что при переходе от полимеров, имеющих два радикала у кремния, к полимерам, имеющим один радикал, изменяется структура полимерной молекулы от линейной к пространственной, что сильно сказывается на тепловой устойчивости полиорганосилоксанов.

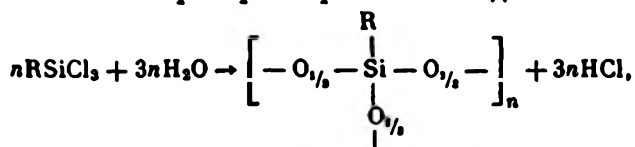
Изучение химической природы радикала или группы в полиорганосилоксанах позволяет установить влияние органической части полимера на термическую устойчивость молекулы с одинаковой структурой цепей.

В литературе имеются отрывочные сведения о термостойкости некоторых жидких полиорганосилоксанов; указывается, что полидиметилсилоксановые жидкости стабильны до 175° С [8], а полифенилметилсилоксановые жидкие полимеры стабильны до 250° С [9]. Относительно твердых полиорганосилоксанов с пространственной структурой молекул (например, для полиметилсилоксановых полимеров) известно только, что они при 300° С разлагаются с потерей метильных групп со значительной скоростью [10]. Полидиметилсилоксан почти количественно разлагается при 400° С в вакууме с образованием жидких циклических низкомолекулярных соединений [11].

Термоокислительная деструкция полидиорганосилоксанов с линейной структурой и полиорганосилоксанов с пространственной структурой цепей молекул изучалась при температурах 250°, 350°, 450° и 550° С на образцах полимеров, имеющих сильно развитую поверхность [12]. В качестве объектов исследования был использован полидиметилсилоксан линейного строения, полученный гидролизом диметилдихлорсилана водой с последующей каталитической полимеризацией продуктов гидролиза:



Полиорганосилоксаны пространственного строения были получены гидролизом алкил- или арилтрихлорсиланов водой по схеме



где R = CH₃, C₂H₅, CH₂ = CH, C₆H₅, ClC₆H₄, Cl₂C₆H₃, Cl₃C₆H₂ и FC₆H₄.

Полидиметилсилоксан при 250° С претерпевает значительную деструкцию (рис. 6). При 300° С происходит частичный распад полимера с отрывом метильных радикалов от полимерной цепи; при 400°С этот процесс протекает с большой скоростью; при этом потеря веса образца превышает потери, соответствующие отрыву только метильных групп от молекул

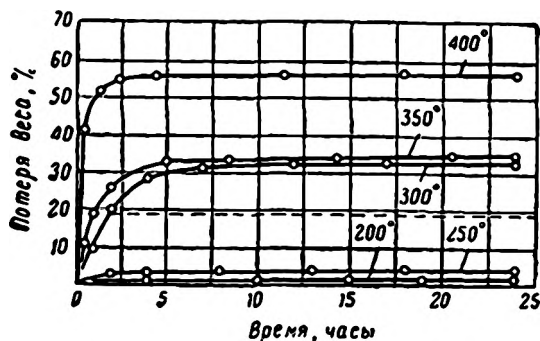


Рис. 6. Термоокислительная деструкция полидиметилсилоксана при различных температурах.

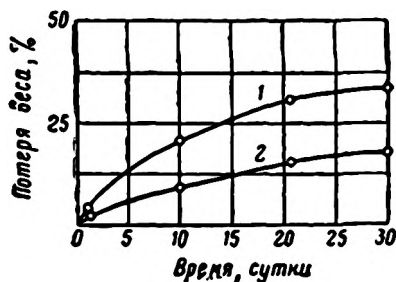


Рис. 7. Термоокислительная деструкция полидиметилсилоксана при 250° С:

1 — исходный полимер; 2 — структурно равный (3% перекиси бензоила).

полимера (пунктирная линия на рис. 6). Обработка полидиметилсилоксана перекисью бензоила, которая превращает линейные молекулы полимера в сшитые за счет образования кислородных мостиков между линейными молекулами, увеличивает термостабильность полидиметилсилоксана (рис. 7).

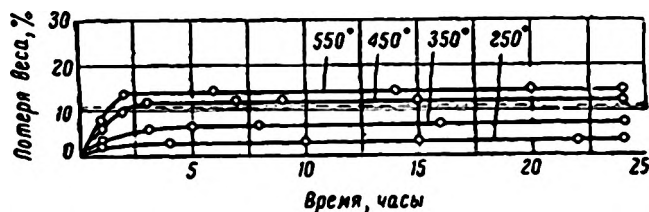


Рис. 8. Термоокислительная деструкция полиметилсилоксана при различных температурах.

Химический анализ полимеров после нагревания при различных температурах показывает, что после 5 час. нагревания при 300° С заметно уменьшается количество групп CH_3 в полидиметилсилоксане ($\text{C/Si} = 1,74$ вместо 2,0), при этом отношение H/C равно 3,07. После действия температуры 350° С отношение C/Si резко уменьшается (за 5 час. нагревания оно падает с 2,0 до 0,32), однако отношение H/C не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается; такое же увеличение отношения H/C наблюдается при 400° С.

Следовательно, термоокислительная деструкция линейного полидиметилсилоксана протекает как с разрывом связи $\text{Si} - \text{C}$, так и с разрывом связей $\text{Si} - \text{O}$. Повышение содержания водорода в полимере после нагревания соответствует температуре, при которой наблюдается резкое снижение содержания углерода; это указывает на образование в полимере гидроксильных групп, которые практически не вступают в реакцию конденсации из-за малой их концентрации.

Действие температуры на полимеры с разветвленной сшитой структурой молекул, со звеном цепи $(\text{RSiO}_{1,5})_x$ вызывает различные химиче-

ские превращения, которые связаны главным образом с отрывом органического радикала от атома кремния, т. е. с разрывом связи $\text{Si} - \text{C}$ без разрушения основных цепей молекул по связи $\text{Si} - \text{O}$. Это видно из рис. 8, где показана термоокислительная деструкция полиметилсилоксана при 250, 350, 450 и 550° С.

Из приводимых данных видно, что полиметилсилоксан теряет в весе за 24 часа при 250° С около 2,76%, однако элементарный состав его при этом почти не изменяется. Только при 350° С начинается резкое увеличение потери веса (6,02% за 2 часа), связанное со снижением отношения C/Si до 0,47 вместо исходного 1,0. Деструкция при этом происходит в результате отрыва метильного радикала, на что указывает отношение

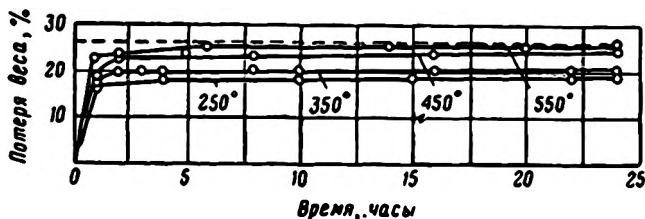


Рис. 9. Термоокислительная деструкция полиметилсилоксана при различных температурах.

$\text{H}/\text{C} = 2,93$ в полимере после его нагревания. При 450° С полиметилсилоксан деструктируется более полно, но даже после 24-часового нагревания при этой температуре в полимере сохраняется некоторое количество углерода: отношение C/Si остается равным 0,1. Эти данные показывают, что полное удаление углерода, т. е. разрушение связи $\text{Si} - \text{C}$ в полиметилсилоксане, связано со значительными трудностями, так как при термоокислительной деструкции происходит наряду с окислением метильной группы образование кислородных мостиков между атомами кремния, которые и создают стерический эффект, затрудняющий дальнейшее окисление метильных групп.

Приводимые результаты исследований указывают на то, что деструкция полиметилсилоксана идет только за счет отрыва метильного радикала. Полиметилсилоксан после нагревания содержит одну метильную группу на 10 атомов кремния; разрыва связей $\text{Si} - \text{O}$ не происходит. Количество гидроксильных групп у прогретого при 350 и 450° С полиметилсилоксана уменьшается в сравнении с исходным полимером в два раза, но оно больше, чем у полиметилсилоксана, прогретого при 250° С. Повышенное содержание гидроксильных групп у полиметилсилоксана соответствует тем температурам, при которых имеет место интенсивный отрыв метильных групп от атома кремния. Это показывает, что в процессе отрыва метильных групп идет образование гидроксильных групп.

Термоокислительная деструкция полиэтилсилоксана при тех же температурах идет интенсивнее; при 250° С наблюдается значительное отщепление этильных групп (рис. 9). После 6 час. нагревания при 450° С полимер не содержит C и состоит на 99,0% из SiO_2 .

Поливинилсилоксан показывает высокую теплостойкость (рис. 10) при 250, 350 и 450° С; даже после 6 час. нагревания при 550° С полимер содержит 0,9% C ; 0,27% H и 45,77% Si .

Полифенилсилоксан более устойчив в процессе термоокислительной деструкции по сравнению с полиалкилсилоксанами. Этот полимер (рис. 11) после нагревания при 350° С имеет незначительные потери веса. Образцы полифенилсилоксана после нагревания в течение 24 час. при 450° С

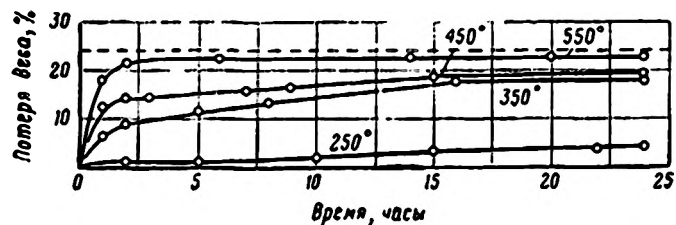


Рис. 10. Термоокислительная деструкция поливинилсилоксана при различных температурах.

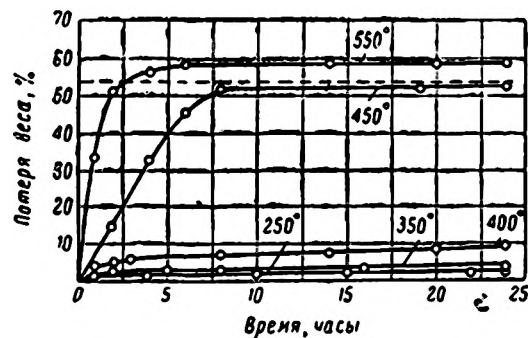


Рис. 11. Термоокислительная деструкция полифенилсилоксана при различных температурах.

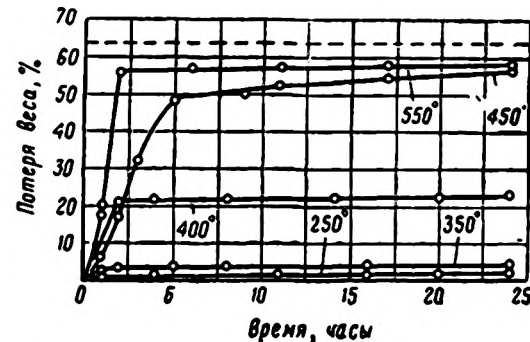


Рис. 12. Термоокислительная деструкция полихлорфенилсилоксана при различных температурах.

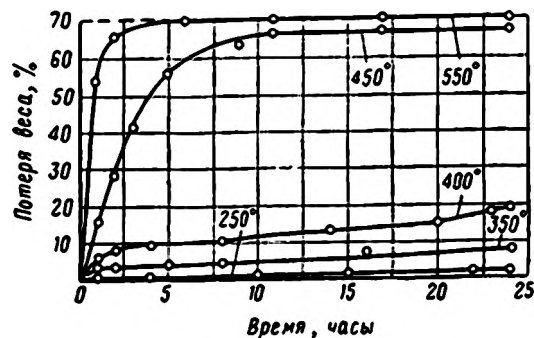


Рис. 13. Термоокислительная деструкция полидихлорфенилсилоксана при различных температурах.

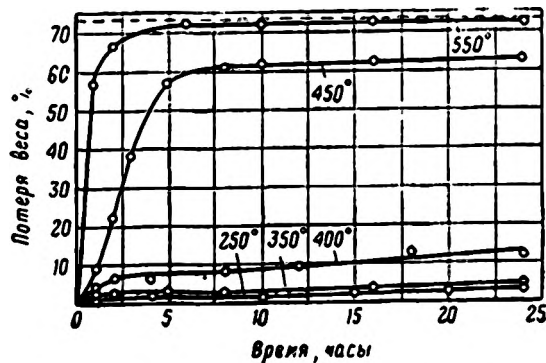


Рис. 14. Термоокислительная деструкция полтрихлорфенилсилоксана при различных температурах.

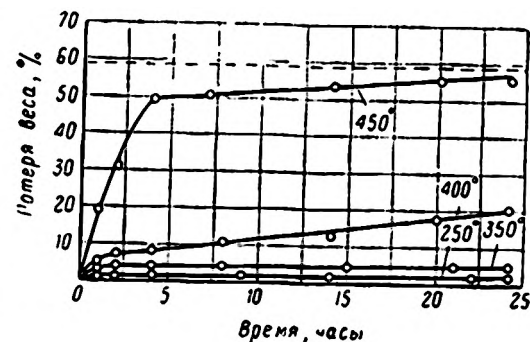


Рис. 15. Термоокислительная деструкция полибромфенилсилоксана при различных температурах.

содержат до 3,7% С и 0,67% Н, и даже после 6 час. прогрева при 550° С они еще содержат 0,33% С и 0,27% Н.

Введение галоидов (хлора и фтора) в фенильную группу не оказывает существенного влияния на устойчивость полимеров при термоокислительной деструкции, как это видно из рис. 12—15. Аналитические данные показывают, что полидихлорфенилсилоксан после нагревания в течение 16 час. при 350° С сохраняет 30,29 % Cl и 35,83% С при содержании 36,61% С и 34,20% Cl в исходном образце.

Полученные результаты показывают, что при 350° С полихлорфенилсилоксаны деструктируются весьма медленно, без заметного отщепления хлора от фенильной группы.

Расчет степени деструкции полиорганосилоксанов можно провести, исходя из того, что потеря веса звена цепи полимера, например, для полиметилсилоксана ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$), складывается из отрыва метильной группы (—15) и присоединения кислорода на место двух метильных групп (+8), что составляет 10,45% от веса звена. Легко видеть, что «время полураспада» ($C/Si = 0,5$) соответствует половине потери веса (5,22%). Пользуясь этим методом расчета, по кривым деструкции было определено время полураспада у полимеров при различных температурах (табл. 11). Приведенные данные показывают, что полиорганосилоксаны с пространственной структурой молекул можно расположить в следующий, убывающий по термической устойчивости, ряд:



Большая термоокислительная устойчивость полимера с винильным радикалом объясняется сложностью полимерных молекул, в которых из-за стерического эффекта, возникающего в результате полимеризации винильных групп, затруднена атака кислородом органических радикалов.

Анализ летучих продуктов, образующихся в процессе термоокислительной деструкции полиметилсилоксана, показывает, что они состоят в основном из окиси углерода (25,0%) и воды (17%); имеются также незна-

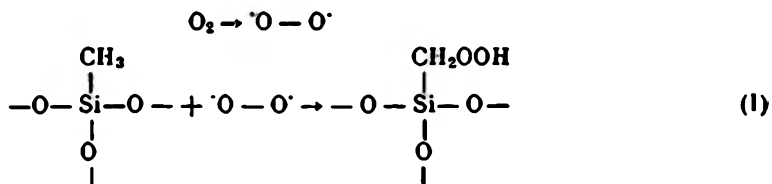
Таблица 11

Время полураспада полиорганосилоксанов, при термической деструкции

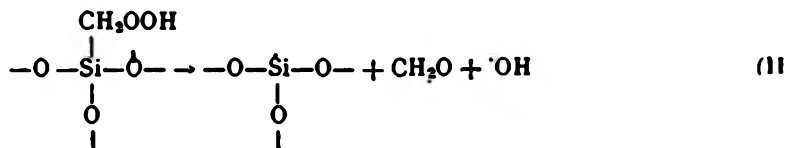
Полимер	Температура деструкции, °С	Время полураспада, часы	Полимер	Температура деструкции, °С	Время полураспада, часы
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_n$	250	>24	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_n$	350	>24
	350	2,0		450	3,2
	450	0,8		550	0,8
	550	0,6	$[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1,5}]_n$	450	3,0
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_n$	250	0,8		550	1,3
	350	0,7	$[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiO}_{1,5}]_n$	450	2,5
	450	0,5		550	0,7
$[\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1,5}]_n$	250	>24	$[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SiO}_{1,5}]_n$	450	2,8
	350	6,5		550	0,6
	450	1,0	$[\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1,5}]_n$	450	1,9
	550	0,5			

чительные количества углекислого газа (2%), формальдегида (3,7%), метилового спирта и следы муравьиной кислоты. Механизм термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов состоит в том, что кислород

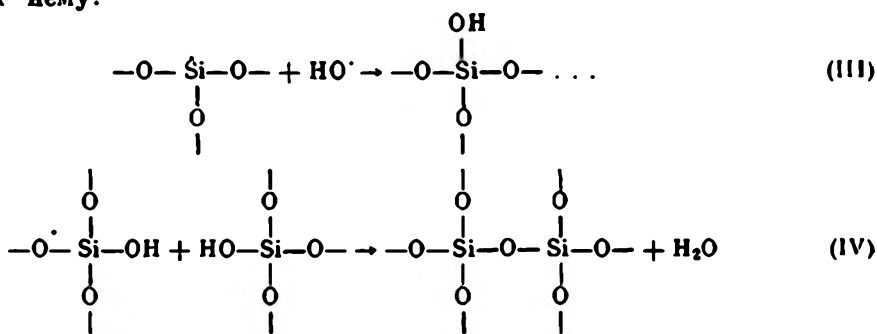
воздуха атакует в полимерной молекуле углеродный атом у кремния; при этом вначале образуются гидроперекиси, которые быстро распадаются



Продукт (I) распадается с образованием формальдегида и радикала $\text{OH}\cdot$:



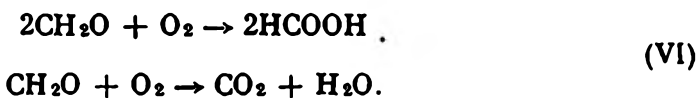
Радикал $\text{OH}\cdot$ реагирует с атомом кремния в полимерной молекуле, присоединяясь к нему:



Формальдегид при термическом распаде образует главным образом окись углерода и водород:



Окись углерода поэтому является основным газообразным продуктом деструкции. Часть формальдегида в условиях опыта окисляется до муравьиной кислоты и углекислого газа по схеме



Этим и объясняется тот факт, что количество воды, полученное при анализе, несколько больше, чем могло выделиться по проводимой схеме (IV) только за счет конденсации образовавшихся гидроксильных групп.

Такой механизм термоокислительной деструкции подтверждается:

1) образованием формальдегида, CO и H_2O при термоокислительной деструкции полиметилсилоксанов и хорошим количественным совпадением полученных и рассчитанных продуктов распада;

2) сохранением в полимере больших количеств гидроксильных групп при температурах, при которых идет интенсивный разрыв связей $\text{Si} - \text{C}$ в полимерах. При этом группы OH в незначительной степени вступают в конденсацию при высокой температуре из-за большой трудности контакта их друг с другом.

Согласно приведенному механизму деструкции, легко понять, почему полиэтилсилоксан деструктируется легче, чем полиметилсилоксан: метиленовая группа этильного радикала у атома кремния окисляется легче

чем группа CH_3 . Этот механизм реакции позволяет предсказывать тепловую устойчивость полиорганосилоксанов, исходя из структуры органического радикала у атома кремния.

Следует отметить, что полиорганосилоксаны с линейными цепями молекул более чувствительны к термоокислительной деструкции по сравнению с полиорганосилоксанами, состоящими из сшитых и пространственных молекул.

При термоокислительной деструкции полидиметилсилоксана и полидиэтилсилоксана наблюдается разрушение молекул не только с разрывом связей $\text{Si} - \text{C}$, но и связей $\text{Si} - \text{O}$. Разрыв связей $\text{Si} - \text{O}$ наблюдается при 300°C , а при 400°C он идет очень интенсивно.

На этих примерах хорошо видно, как незначительное количественное изменение химического состава полимера, приводящее к качественному изменению его структуры, позволяет получать высокомолекулярные вещества с резко отличными свойствами. Изменение структуры молекул полимера от линейной к пространственной приводит к значительному ограничению подвижности цепей молекул при действии температуры. В полимерах с линейными молекулами подвижность цепей ограничена жесткостью связи $\text{Si} - \text{O}$, т. е. одной химической связью. Разрыв такой цепи молекулы связан с разрывом лишь одной $\text{Si}-\text{O}$ -связи, и не требует слишком большой затраты энергии. Следовательно, у полидиорганосилоксанов термоокислительная деструкция может идти как по менее энергетически устойчивой связи $\text{Si} - \text{C}$, так и по устойчивой связи $\text{Si} - \text{O}$. Хотя разрыв связи $\text{Si} - \text{O}$ требует преодоления большего энергетического уровня, чем для связи $\text{Si} - \text{C}$, здесь необходимо учитывать структуру линейных молекул полидиорганосилоксанов.

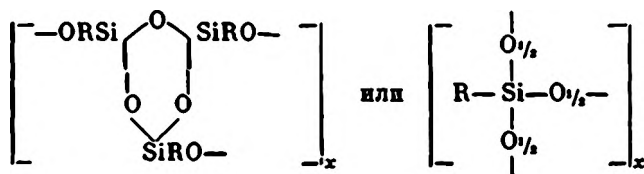
Литературные данные показывают, что у полидиметилсилоксанов цепи молекул имеют спиралеобразное строение с 3—6 атомами кремния в витке спирали [13, 14]. Такая структура при действии высоких температур создает благоприятные условия для замыкания циклов с разрывом цепей. Это подтверждают и экспериментальные наблюдения. Полидиметилсилоксан при нагревании в вакууме при высоких температурах порядка $300\text{--}400^\circ \text{C}$ распадается на низкомолекулярные циклические полимеры без заметного разрыва связей $\text{Si} - \text{C}$ по схеме:



где $l + m + n = x$.

Таким образом, при деструкции в вакууме спиралеобразное строение цепей молекул полидиметилсилоксана оказывает более определяющее влияние на процесс, чем различие в энергиях связей $\text{Si} - \text{C}$ и $\text{Si} - \text{O}$.

В полиорганосилоксанах с пространственной структурой молекул или циклопространственной структурой формул



отрыв звена цепи или большого участка цепи полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва ее в трех точках, или в двух в случае, когда в составе полимера имеются сшитые молекулы. Это связано с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей $\text{Si} - \text{O}$. Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деструкции цепей молекул по связи $\text{Si} - \text{O}$ даже при 550°C .

3. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПЛЕНКАХ

Нагревостойкость (термостабильность) органических и полиорганосилоксановых полимеров, применяемых в технике, определяет максимальную рабочую температуру самих полимеров и изделий на их основе. Полимеры, которые обладают способностью длительно сохранять эластичное состояние (определяемое по изгибу образца) при повышенных температурах, имеют малую летучесть и сохраняют другие технические свойства, имеют большое народнохозяйственное значение. Вопросы теплового старения полимеров в пленках имеют существенное значение для техники и давно привлекают к себе внимание исследователей.

На основе обширного фактического материала было показано, что логарифм величины, характеризующей свойства полимеров, изменяется в процессе старения пропорционально времени, а «срок жизни» полимера в процессе теплового старения определяется уравнением Аррениуса:

$$K = pZe^{-\frac{E}{RT}},$$

где K — константа скорости реакции;

p — вероятностный фактор;

Z — число столкновений с реагирующими молекулами;

T — абсолютная температура;

E — энергия активации;

R — газовая постоянная.

Кроме политетрафторэтилена (тефлона) и полиорганосилоксанов, все изученные эластичные органические полимеры в виде пленок показывают резкую потерю веса при 130—150° С и соответственно снижают свои свойства, особенно электрические характеристики.

Если в отношении органических полимеров установлены некоторые закономерности старения, то в отношении элементоорганических полимеров, за исключением полиорганосилоксанов, вопросы термостабильности почти совсем не исследованы. Для изучения термостабильности эластичных полиорганосилоксанов с разветвленными и сшитыми цепями молекул был использован метод определения термоэластичности и потери веса полимера в процессе нагревания. Термоэластичность характеризовалась временем нагревания при определенной температуре, в течение которого пленка полимера выдерживает изгиб вокруг стержня диаметром 3 мм без появления трещин. Лаковые пленки стандартной толщины 0,05 мм приготавливались на медной подложке толщиной 0,1 мм нанесением полимеров из растворов.

Политетрафторэтиленовая, политрифторхлорэтиленовая и капроновая пленка испытывались в свободном состоянии (без подложки). Для того чтобы сопоставить время потери эластичности свободных пленок и пленок на подложках, был сделан предварительный опыт определения термоэластичности пленки лака Г-4 на подложке и в свободном состоянии. При 180° С пленка на подложке имеет термоэластичность 22 часа, а в свободном состоянии — 100 час.; при 200° С термоэластичность составляет соответственно 9 и 45 час. Таким образом, коэффициент пересчета для пленок, находящихся в свободном состоянии, может быть принят равным 5. С учетом этой поправки для указанных выше трех полимеров в табл. 12 показана термоэластичность всех исследованных полимеров в часах при 180, 200 и 220° С.

Как следует из табл. 12, органические полимеры имеют невысокую термоэластичность: после действия температуры 180° С в течение нескольких часов пленки становятся хрупкими. Пленка из полиэфира на основе гликоля и себадиновой кислоты при 180° С теряет эластичность после

Таблица 12

Термоэластичность полиорганосилоксанов

Полимер	Термоэластичность (в часах) при температуре		
	180°	200°	220°
Полидиметилполифенилсилоксан (модифицированный) . . .	2000	700	150
Полидиметилполифенилсилоксан (К-48)	2400	800	210
Полидиэтилполифенилсилоксан	150	40	10
Политрифторхлорэтилен	120	70	—
Поливинилацеталь, модифицированный фенольноформальдегидной смолой	8	2	0
Полиэфир Г-4, модифицированный маслом	12	3	0
Полиэфир на гликоля и себаценовой кислоты	20	6	0
Полиэфир 124	72	28	3
Политетрафторэтилен	—	—	600
Полиэпоксид, отвержденный полиэфиром	17	—	—

20 час. нагревания полиэфир на основе терефталевой кислоты, глицерина и гликоля, спитый металлоорганическим полимером (полиэфир 124), выдерживает 72 часа. Политрифторхлорэтилен имеет повышенную термоэластичность, а политетрафторэтилен превосходит все известные до сих пор полимеры в этом отношении. Эта особая стойкость фторопластов к термоокислительной деструкции объясняется плотной упаковкой цепей и влиянием атома фтора, который экранирует связь С — С в полимерных молекулах от окисления кислородом и от термической деструкции, вследствие полярности связи С — F.

Полиорганосилоксаны обладают более высокой термоэластичностью, чем органические полимеры. Так, при 180° С «время жизни» кремнийорганических пленок исчисляется десятками и сотнями часов; некоторые из них (например, К-48) при 180° С сохраняют эластичность в течение 2400 час., а при 220° С — в течение 210 час., в то время как только один из испытанных органических полимеров (кроме фторированных) выдерживает 3 часа при 220° С.

Из данных табл. 12 можно сделать заключение, что необходимым компонентом термоэластичных полиорганосилоксанов является фенильный радикал, и что полиметилсилоксаны имеют большую термоэластичность, чем полиэтилсилоксаны. Зависимость термоэластичности от температуры довольно хорошо следует уравнению Аррениуса. Это видно из рис. 17 (стр. 68), на котором представлена для некоторых из полимеров табл. 12 зависимость логарифма термоэластичности (в часах) от величины обратной абсолютной температуре.

Переходя к анализу явлений термоэластичности, следует отметить, что термоэластичность определяется сложным комплексом различных факторов и не может быть объяснена с какой-либо одной точки зрения. Действие температуры на полимеры, приводящее к потере эластичности, является процессом, обусловленным химическими изменениями в полимере, которые имеют место также и в процессе эксплуатации полимеров при повышенных температурах.

Основным фактором, вызывающим потерю эластичности и старение электроизоляционных полимеров, является процесс термоокислительной деструкции.

Термоокислительной деструкции органических полимеров посвящено большое количество работ, в которых выявлены некоторые общие закономерности деструкции. Установлено, что температура деструкции пони-

жается с увеличением коэффициента полимеризации полимера. Чем длиннее полимерная молекула, тем легче тепловые колебания, вызванные нагреванием, приводят к разрыву полимерной цепи. Чем выше температура, тем все более заметным становится процесс отрыва осколков цепей по концам макромолекул, приводящий к образованию низкомолекулярных веществ типа мономеров, димеров, тримеров, а также CO , CO_2 и других продуктов окисления. В конечном счете наступает полное разрушение пленки полимера.

При изучении термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов с линейными молекулами было найдено, что они обладают большой стойкостью к термическому окислению. Это объясняется тем, что органические радикалы у атома кремния из-за поляризации связи $\text{Si} - \text{C}$ более стойки к окислению, чем радикалы у атома углерода. Силоксановая связь $\text{Si} - \text{O}$ в молекулах полиорганосилоксанов имеет ярко выраженный полярный характер; поэтому она увеличивает полярность связи $\text{Si} - \text{C}$ и соответственно снижает силовой эффект молекулы кислорода, действующего на органические радикалы, обрамляющие цепь полимера. Однако линейные полиорганосилоксаны, как и органические линейные полимеры, легче подвергаются термической деструкции, чем пространственные, сшитые полимеры, так как в линейных молекулах при действии высоких температур разрываются не только связи $\text{Si} - \text{C}$, но и связи $\text{Si} - \text{O}$. Далее, метильный и винильный радикалы, и в особенности фенильный радикал, обнаруживают наибольшую стойкость к термоокислительной деструкции. Последнее обстоятельство прямо объясняет повышенную термоэластичность полимеров, содержащих указанные радикалы.

В настоящей работе нами было проведено также определение устойчивости некоторых кремнийорганических и органических полимеров к термоокислительной деструкции. Полимеры были взяты для опытов в порошкообразном состоянии, причем образцы, склонные к спеканию (капрон и другие), предварительно смешивались с кварцевой мукой. Образцы помещались в тиглях в муфельную печь и нагревались 24 часа при определенной температуре.

Таблица 13

Потеря веса полиорганосилоксанов при термоокислительной деструкции

Полимер	Потеря веса (в %) за 24 часа при температуре			
	250°	350°	400°	450°
Полифенилсилоксан	3,8	10,0	27,0	43,5
Полдиметилполифенилсилоксан (модифицированный) . .	17,7	33,3	48,0	—
Полидиметилполифенилсилоксан	7,2	22,8	36,0	44,7
Полидиэтилополифенилсилоксан	8,3	30,2	38,0	—
Политетрафторэтилен	1,3	2,1	2,5	45,7
Политрифторхлорэтилен	4,6	98,9	—	—
Полиэтилентерефталат	5,3	68,0	—	—
Эпоксидный полимер	22,7	93,1	—	—
Полнаид (капрон)	55,5	94,3	—	—

Как видно из табл. 13, органические полимеры при 250° С довольно быстро разлагаются, а при 350° С деструктируются почти целиком (кроме фторопласта-4, показывающего наибольшую стойкость и по термоэластичности). Выделяются по своей относительной термостойкости при

250° С органические полимеры, содержащие фенильные радикалы (полиэтилентерефталат, фенолформальдегидный полимер), а также натуральный и нитрильный каучуки. Полиорганосилоксановые полимеры показали весьма большую стойкость к окислительной деструкции.

Данные табл. 13 позволяют сделать следующие выводы. Из полиорганосилоксанов полидиметилполифенилсилоксаны оказались более термостабильными, чем полидиэтилполифенилсилоксаны, что находится в согласии с развитыми нами представлениями о механизме термоокислительной деструкции. Полифенилсилоксан (содержащий один фенильный радикал у атома кремния) термически настолько стоек, что интенсивная его деструкция начинается лишь выше 400° С. Отсюда следует целесообразность включения фенилсилоксановых звеньев в полимеры, пригодные для изготовления термостойких лаков.

Помимо того, фенильный радикал в полимере является в известной мере антиоксидантом. Этот радикал обуславливает и улучшенную адгезию лаковой пленки к подложке, поскольку для полифенилсилоксанов характерно сохранение повышенного количества гидроксильных (полярных) групп у кремния.

Полидиметилполифенилсилоксаны обнаруживают большую стойкость к термической деструкции и одновременно более термоэластичны, чем аналогичные полимеры, в которых диметилсилоксановые звенья частично заменены на монометилсилоксановые звенья. Это находится в видимом противоречии с меньшей термической стойкостью полидиметилсилоксана сравнительно с полиметилсилоксаном. Однако необходимо иметь в виду, что при температурах 180—220° С процессы распада цепей молекул полиорганосилоксанов по связям Si — O не имеют места; в этом случае преобладают процессы сшивания молекул за счет окисления органических радикалов с разрывом связей Si — C. Действительно, опыт показывает, что потеря веса пленок полидиметилполифенилсилоксана после 15 суток при 200° С составляет 18—22%. За 25 суток потеря веса пленки составляет 24%, причем пленка еще сохраняет полную эластичность. При разрыве цепей по связям Si — O наблюдалось бы несравненно большая потеря веса и быстрое падение эластичности.

Известно, что для достижения необходимой эластичности и механической прочности полимер должен иметь молекулы, имеющие длину не ниже определенного предела, различного для тех или иных полимеров. Для полиорганосилоксанов сложной структуры, синтезированных из ди- и трифункциональных мономеров, этот предел косвенно определяется отношением числа органических радикалов к одному атому кремния. При $R/Si = 2$ получаются эластичные линейные полимеры, при $R/Si = 1$ — хрупкие полимеры; область термоэластичных и одновременно механически прочных (лаковых) полимеров лежит в пределах $2 > R/Si > 1$, в зависимости от природы радикала и желательных характеристик полимера. Этим и определяется введение в эластичные полимеры ди- и трифункциональных структурных единиц, причем трифункциональные единицы играют роль поперечных сшивок (мостиков) между цепями.

Сущность процесса потери эластичности полиорганосилоксанами заключается в увеличении количества поперечных сшивок в полимере в результате химических изменений под влиянием термической деструкции. При этом линейные цепи переходят в пространственные, и по мере уменьшения подвижности молекул друг относительно друга наступает свивание эластичности, определяемое критерием $R/Si \leq 1$.

Для объяснения высокой термоэластичности полиорганосилоксанов большое значение имеет сам характер химических процессов, происходящих при окислении. Несмотря на стойкость органических радикалов у атома кремния, эти радикалы все же с течением времени

отрываются. Так, например, полиметилсилоксан со структурным звеном $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,3})$ при 250 и 350° С за 24 часа теряет в весе соответственно 2,8 и 7,0%. Эта потеря, казалось бы, при таких температурах очень мала сравнительно с органическими полимерами. Но надо учесть, что 7% потери веса соответствует отрыву (деструктивному распаду) примерно 75% всех метильных радикалов полиорганосилоксана. Малая же потеря веса объясняется тем, что на место двух радикалов CH_3 становится атом кислорода.

Это обстоятельство также является одним из важнейших факторов, определяющих высокую термоэластичность полиорганосилоксанов. Взамен удаленных в результате термоокислительной деструкции органических радикалов в полиорганосилоксанах их место занимает кислород, создавая тем самым новые и новые силоксановые связи, характеризующиеся большой термической стойкостью. В результате полимер не деструктируется по отдельным звеньям или их комплексам, а приобретает лишь более разветвленную силоксановую структуру. Особенно интенсивно этот процесс «силоксанового структурирования» происходит в наружных слоях полимера. В результате на поверхности образца образуется слой, не поддающийся деструкции и одновременно замедляющий доступ кислорода внутрь полимера.

Таблица 14

Элементарный состав (в %) полидиметилполифенилсилоксана

В исходном состоянии					После нагревания при 250° С до потери эластичности				
Si	H	C	H/C	C/Si	Si	H	C	H/C	C/Si
25,49	5,47	45,89	1,35	4,47	25,92	4,80	44,17	1,30	3,68

Непосредственный элементарный анализ лаковой пленки полидиметилполифенилсилоксана (табл. 14) в исходном состоянии и после нагревания при 250° С до потери эластичности подтверждает факт повышения содержания Si (в виде SiO_2) и снижения содержания органической части. Отношение H/C остается примерно одинаковым, что указывает на отрыв радикалов в целом.

В противоположность полиорганосилоксанам, т. е. полимерам с неорганическими главными цепями молекул, органические полимеры, как правило, деструктируются с разрывом цепей макромолекул, причем протекающий процесс быстрой непрерывной деструкции не ограничивается какими-либо реакциями внутреннего структурирования с образованием термостабильной пространственной сетки. Если такие процессы и имеют место в органических полимерах, то преимущественно за счет полимеризации двойных связей по всей толще полимера, и быстро ведут к нарастанию жесткости и потере эластичности (каучуки, масла и др.).

Потери веса, определенные при разных температурах для полимеров с пространственной структурой молекул, полученных только из трифункциональных мономеров, например из метилтрихлорсилана (полиметилсилоксан) и из фенилтрихлорсилана (полифенилсилоксан), показывают их исключительную термическую стабильность (табл. 15 и 16). Из этих таблиц видно, что термостабильность жестких структурированных полиорганосилоксанов выше, чем эластичных с разветвленными и сшитыми главными цепями молекул.

Тепловой удар, т. е. время в течение которого происходит растрескивание пленок в процессе нагревания, у полиорганосилоксанов с разветвленными и сшитыми молекулами наступает после очень длительного нагревания.

Таблица 15

Термоокислительная деструкция полнорганосилоксанов в пленке и на подложке

Полимер	Потеря веса (в %) за 24 часа при температуре			
	180°	200°	220°	250°
Полидиметилполифенилсилоксан (медная подложка) . .	—	2,4	3,2	4,8
Полидиметилполифенилсилоксан (пленка)	—	1,8	2,1	2,8
Полиэфир 124 (медная подложка)	14,3	17,1	20,0	71,5
Полиэфир 124 (пленка)	—	—	—	17,4

Таблица 16

Термоокислительная деструкция полнорганосилоксанов

Полимер	Потеря веса (в %) за 24 часа при температуре			
	250°	350°	400°	450°
Полиметилсилоксан	3,8	10,0	27,0	43,5
Полифенилсилоксан	3,2	8,7	19,0	49,1
Фенольноформальдегидный полимер	5,3	68,0	—	—
Полистирол	65,6	98,5	—	—

В табл. 17 показаны данные по тепловому удару для различных сополимеров, причем для сравнения приведены данные для полиэфира 124 из терефталевой кислоты, глицерина и гликоля, сшитого элементоорганическим полимером.

Большое различие между характером деструкции кремнийорганических и органических полимеров можно иллюстрировать на примерах кинетики термоокислительной деструкции.

Таблица 17

Термическое старение пленок на различных подложках

Полимер	Подложка	Время растрескивания пленок (в часах) при температуре		
		250°	300°	350°
Полидиметилполифенилсилоксан, содержащий бут-оксигруппы (К-43)	Медь	840	100	—
	Сталь	—	770	120
Полидиметилполифенилсилоксан (К-53)	Медь	200	12	—
	Сталь	2500	1340	720
Полидиметилполифенилсилоксан каталитической полимеризации (К-55)	Медь	240	100	—
	Сталь	>2500	>2500	>1200
Полидиметилполифенилсилоксан с пигментом (эмаль ПКЭ)	Сталь	—	2500	840
Полиэфир 124	Медь	10	—	—
	Сталь	40	—	—

На рис. 16 представлена деструкция во времени при 350° С полиметилсилоксана и полифенилсилоксана, поливинилформальстилаля и фенольноформальдегидной смолы. Из рис. 16 ясно видно, что кремнийорганические полимеры претерпевают значительную деструкцию в первые 2—3 часа, а затем процесс идет крайне медленно. В противоположность этому органические полимеры, сильно деструктурируясь с начала нагревания, и в дальнейшем продолжают непрерывно деструктироваться, все время выделяя летучие продукты. Та же картина наблюдается и при 250°С. При более низких температурах процесс происходит медленнее, но сущность его сохраняется.

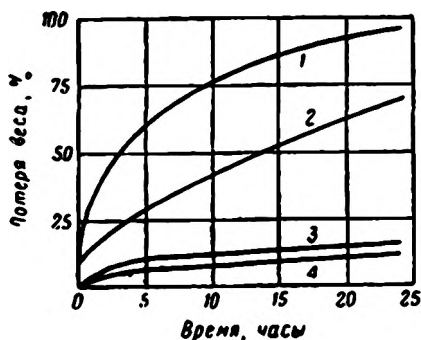


Рис. 16. Кинетика деструкции полимеров при 350° С:

1 — поливинилформальстилаля; 2 — фенольноформальдегидная смола (резол); 3 — полиметилсилоксан, 4 — полифенилсилоксан

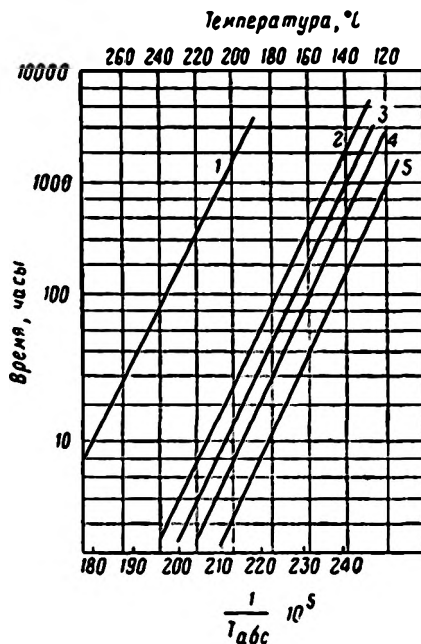


Рис. 17. Кривые старения полимеров при различных температурах:

1 — полидиметилполифенилсилоксан, 2 — гликольглицеринтерфталатный полиэфир, 3 — полиэпоксид, отвержденный полиэфиром, 4 — гликольглицеринсебацатиновый полиэфир, 5 — поливинилформальстилаля

Рассчитывая энергию активации E по уравнению Аррениуса для испытанных полимеров (рис.17), находим следующие величины (в ккал/моль):

Полиметилполифенилсилоксан	32,0
Полиметилполифенилсилоксан (модифицированный)	37,7
Полидиметилполифенилсилоксан	36,2
Полидиметилполифенилсилоксан (модифицированный)	38,0
Поливинилформальстилаля	26,7
Глифтал (модифицированный маслом)	25,7
Авиционноформальдегидный полимер	30,4

Таким образом, энергия активации процессов термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов, рассчитанная по термоэластичности, выше, чем та же величина для органических полимеров. Однако различие свойств органических и органосилоксановых полимеров зависит не столько от величины энергии активации, а главным образом от величины Z (число столкновений между реагирующими молекулами) и p (вероятностный фактор), характеризующих разницу в ходе химического процесса окисления этих полимеров.

Интересно, что расчет энергии активации, сделанный в наших опытах по термоэластичности, довольно близко стоит к расчету, произведенному нами на основании данных по падению пробивного напряжения электро-

изоляционных полимеров. В последнем случае расчет дает для полиорганосилоксанов $E = 33,0 \text{ ккал/моль}$, а для изоляции класса А (органические полимеры, в частности полиэтилентерефталата) $E = 24,8 \text{ ккал/моль}$. Конечно, испытание на пробивное напряжение является менее жесткой характеристикой полимеров в отношении химических изменений, чем испытание по потере эластичности, и поэтому дает более высокие показатели в отношении допустимых для пробивного напряжения температур (разница в коэффициентах ρ , Z).

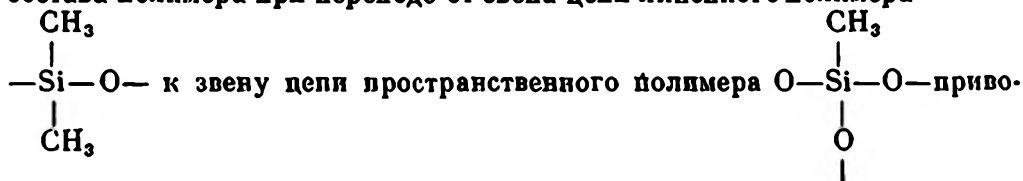
Высокая термоэластичность кремнийорганических полимеров в процессе термоокислительной структуры, сравнительно с органическими полимерами, объясняется:

- а) большой величиной энергии связи $\text{Si} - \text{O}$;
- б) повышенной стойкостью органических радикалов у кремния к окислению ввиду того, что силоксановая связь стабилизирует эти радикалы против действия кислорода;
- в) образованием устойчивых силоксановых связей в полимере взамен окисленных радикалов, благодаря чему предотвращается распад макромолекул;
- г) формированием на поверхности полимера в процессе термоокисления защитного слоя, обогащенного силоксановыми связями.

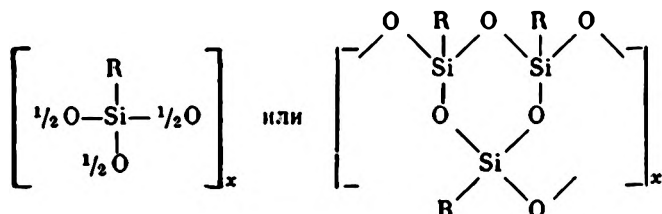
Наибольшей термоэластичностью обладают полиорганосилоксаны, содержащие метильные (винильные) и фенильные радикалы.

Термоэластичность прямо пропорциональна термостабильности полимеров при надлежащем выборе составных частей полимера с учетом степени его полярности и, следовательно, адгезии.

Полноорганосилоксаны со штырями и пространственными цепями молекул совершенно не перестраивают своих цепей при действии температуры. При этом имеет место только окисление органического радикала у атома кремния и образование кислородных мостиков между цепями. Здесь видно, что незначительное количественное изменение химического состава полимера при переходе от звена цепи линейного полимера



дит к качественным изменениям структуры полимера и его свойств. В полиорганосилоксанах с пространственной структурой молекул или циклопространственной структурой:



отрыв звена цепи или большего участка цепи полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва цепи в трех или двух точках. Это связано с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей $\text{Si} - \text{O}$. Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деструкции цепей молекул по связи $\text{Si} - \text{O}$ даже при 550°C .

4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциальный термический анализ полимеров с неорганическими главными цепями молекул показал, что большое влияние на термическую стабильность полимеров оказывает структура цепей молекул и их химический состав.

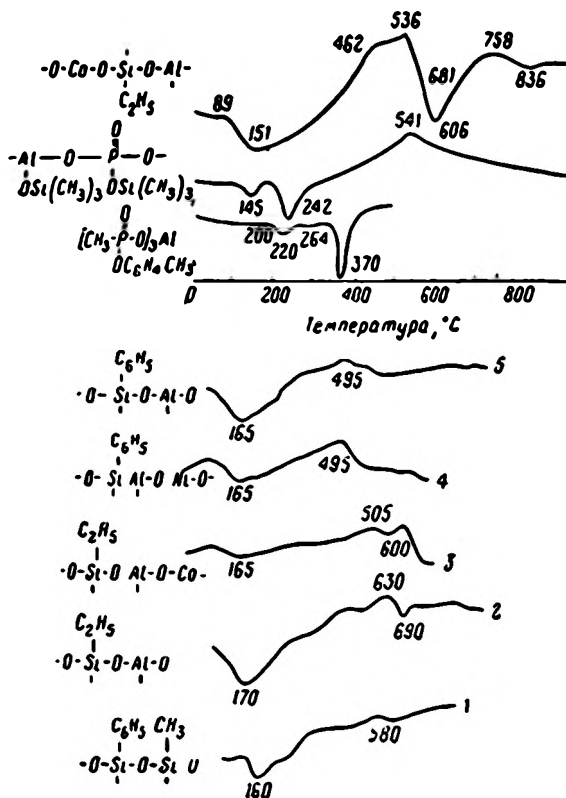


Рис. 18. Термограммы разрушения полимеров с различными цепями молекул

В области 145—165° С у всех полимеров наблюдаются экзотермический перелом, который связан с реакциями гидроксильных групп в полимерах, и выделением воды. Появление экзотермического пика на кривой указывает на протекание химических реакций в полимере, связанных с окислением органических групп, обрамляющих неорганические главные цепи молекул и, возможно, с превращениями в главных цепях. На рис. 18 видно, что полифенилметилсилоксаны имеют экзопик термического разложения при 580° С (кривая 1). Введение в силоксановую цепь атома алюминия по-разному влияет на положение экзопика. В полиалюмофенилсилоксане (кривая 5) термическое разложение находится в области 495° С; а в полиалюмоэтилсилоксане — в области 630° С (кривая 2). Введение алюминия снижает температуру отрыва фенильного радикала и в то же время значительно повышает устойчивость менее стабильного алифатического радикала. Введение в полимерную цепь молекулы (наряду с алюминием) кобальта и никеля (кривые 3 и 4) мало изменяет положение экзопиков на кривой по сравнению с алюминием.

Полимеры с цепями молекул $\text{> Al} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{P} <$ имеют экзопики в области 145–242° С и экзопики при 540° С. Мономер, содержащий связи $\text{> Al} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} <$ при 370° С, претерпевает резкие химические превращения и дальше остается стабильным до 500° С.

5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полиорганосилоксаны с линейными молекулами, полидиметилсилоксаны и полидиэтилсилоксаны имеют в своем составе полимерные молекулы, цепи которых построены из атомов кремния и кислорода, а остальные валентности атомов кремния замещены органическими радикалами.

Такое строение полиорганосилоксанов показывает, что межмолекулярное взаимодействие полимерных молекул определяется главным образом взаимодействием между органическими радикалами и относительно слабым влиянием силоксановых связей. Известно, что связь кремния с кислородом обладает полярностью, поэтому при наложении внешнего электрического поля следует ожидать проявления полярных свойств силоксановой связи. При этом она должна проявлять свои свойства в полиорганосилоксанах различного состава.

В литературе были описаны электрические свойства некоторых полиорганосилоксанов. Так, в одной из работ было проведено определение диэлектрической проницаемости полидиметилсилоксанов в зависимости от длины цепи при температурах от 20 до 150° С [15], даны значения ϵ и $\text{tg} \delta$ при 20–160° С [16], значения ϵ от –50 до 150° С [17] и значения ϵ и $\text{tg} \delta$ при частотах 10², 10⁶, 10⁸ гц [18].

В указанных работах величина ϵ дана в пределах 2,65–2,80 и $\text{tg} \delta$ в пределах 3–7·10^{–4}, причем показано, что с ростом температуры ϵ медленно уменьшается, а $\text{tg} \delta$ растет незначительно.

При внимательном рассмотрении приводимых в литературе данных видно, что тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость у полидиметилсилоксанов изменяются с температурой аналогично тому, как это имеет место у неполярных полимеров. Такие данные на первый взгляд находятся в противоречии со структурой полимерных молекул полидиметилсилоксанов. Однако это объясняется тем, что авторы определяли и изучали зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры в диапазоне от –50 до +150° С, т. е. в области, которая лежит выше температуры стеклования полидиметилсилоксанов.

Известно, что благодаря малым силам межмолекулярного взаимодействия силы когезии для полидиметилсилоксанов равны 5,4 кал/см². Физические свойства их с температурой изменяются мало.

Исследование диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полиорганосилоксанов при температурах от –140 до +200° С показало весьма интересные результаты [19]. При определении диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь полидиметилсилоксана I, изготовленного методом каталитической полимеризации, было обнаружено, что в области низких температур, близких к стеклованию, полидиметилсилоксан обладает релаксационной поляризацией.

Для частот 2·10²–1,5·10⁶ гц при температуре от –110 до –90° С наблюдаются максимальные значения $\text{tg} \delta$, причем чем выше частота, тем выше температура, при которой $\text{tg} \delta$ для этой частоты имеет максимальное

значение. Максимальные величины $\lg \delta$ не превышают $1,5 \cdot 10^{-2}$, а величина $\lg \delta$ при температурах, далеких от максимума, менее $1 \cdot 10^{-3}$.

При -110°C у полидиметилсилоксана I происходит характерное для релаксационной поляризации возрастание ϵ , зависящее от частоты. Так,

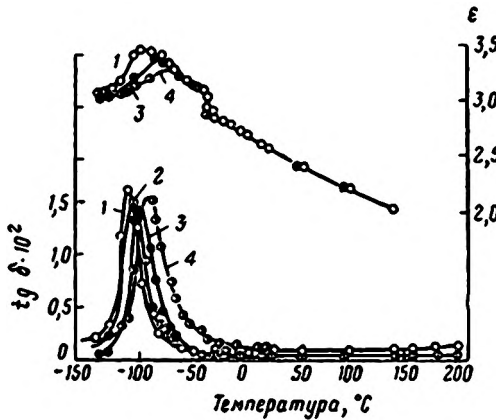


Рис. 19. Зависимость ϵ и $\lg \delta$ полидиметилсилоксана от температуры при различных частотах:

1 — 200 гц; 2 — 100 гц; 3 — $5 \cdot 10^4$ гц; 4 — $1,5 \cdot 10^5$ гц.

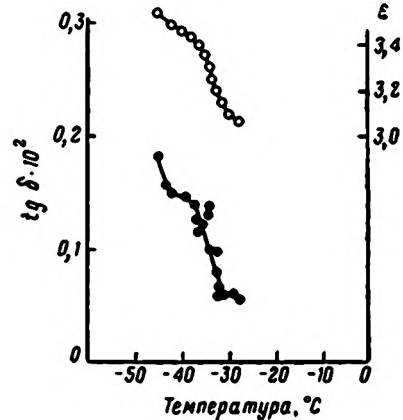


Рис. 20. Изменение ϵ и $\lg \delta$ при нагревании полидиметилсилоксана при температурах, соответствующих изменению объема полимера; частота 1000 гц.

при 200 гц величина ϵ растет от 3,15 до 3,55. Далее, с повышением температуры до 37° происходит постепенное снижение величины ϵ , а затем в интервале $3-5^\circ \text{C}$ наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости от 3,1 до 2,95, одинаковое для всех частот. Это сопровождается некоторым изменением $\lg \delta$, что видно из рис. 19 и 20.

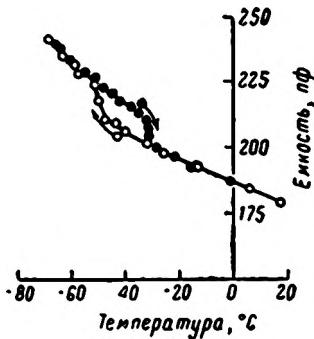


Рис. 21. Изменение емкости образца полидиметилсилоксана при охлаждении и нагревании.

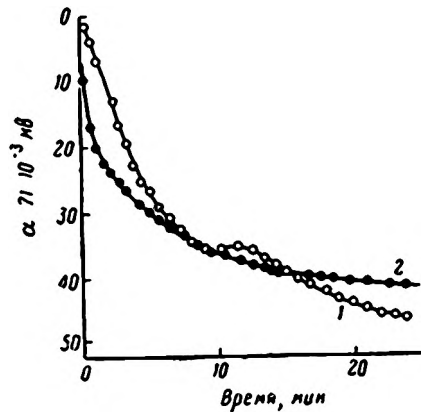


Рис. 22. Охлаждение парафина и полидиметилсилоксана при температурах от 20° до -60°C :

1 — полидиметилсилоксан; 2 — парафин

При охлаждении полидиметилсилоксана резкое изменение ϵ , одинаковое для всех частот, наблюдается уже при -49°C . Цикл охлаждения — нагревание образует для ϵ как бы петлю, ширина которой по температуре зависит от предыдущего состояния и от длительности процесса охлаждения и нагревания (рис. 21).

Вместе с тем при охлаждении полидиметилсилоксана I было отмечено, что температура полидиметилсилоксана при охлаждении до $\approx -45^\circ\text{C}$ быстро падает со временем охлаждения, а затем падение ее замедляется. Продолжая дальнейшее охлаждение, можно наблюдать при -49°C даже повышение температуры образца за счет внутренних процессов, протекающих в полидиметилсилоксане. Одновременно с полидиметилсилоксаном в тех же условиях охлаждался парафин, у которого заметно только постепенное снижение температуры (рис. 22).

Повышение температуры в образце полидиметилсилоксана при его охлаждении объясняется частичной кристаллизацией полимера, протекающей с выделением тепла.

Проводя опыт нагревания полидиметилсилоксана, можно отметить замедление темпа нагревания при температуре от -38 до -30°C (рис. 23),

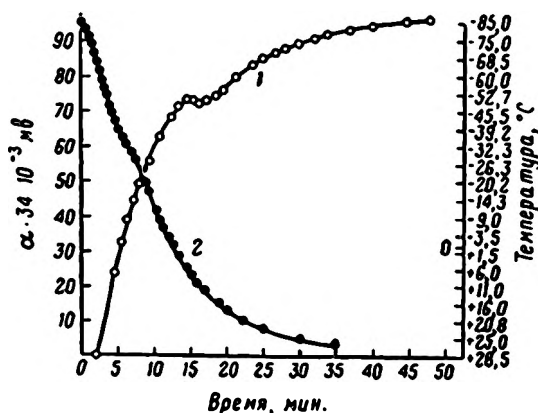


Рис. 23. Охлаждение (1) и нагревание (2) вулканизованного полидиметилсилоксана.

где происходит поглощение тепла, связанное с процессом рекристаллизации. При этих же температурах при нагревании и охлаждении образца полидиметилсилоксана, как было уже отмечено выше, наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости при нагревании и возрастание при охлаждении.

Дальнейшее нагревание полидиметилсилоксана вплоть до 200°C не приводит к каким-либо резким изменениям ϵ и $\text{tg}\delta$.

Диэлектрическая проницаемость для всех примененных нами частот монотонно снижается вследствие теплового расширения полимера. Тангенс угла диэлектрических потерь при 200 гц начинает незначительно возрастать примерно от 150°C , а для остальных частот остается менее $1 \cdot 10^{-3}$.

Проводимость полидиметилсилоксанов I, II и полидиэтилсилоксана ниже $10^{-18}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Для уменьшения подвижности цепей молекул одной относительно другой были поставлены опыты, в которых в полидиметилсилоксан I вводили перекись бензоила в различных количествах и производили термическую обработку. В предположении, что введение различного количества перекиси бензоила позволит создать различное число поперечных связей между основными цепями молекул, а с увеличением их будет затруднено перемещение частиц в электрическом поле для образцов полидиметилсилоксана с содержанием перекиси бензоила до 4%, по весу была исследована температурная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$.

В результате выяснено, что введение перекиси бензоила приводит к сдвигу области релаксации в сторону более высоких температур (рис. 24).

Абсолютные значения величин ϵ и $\lg \delta$ и наклон кривой, выражающей зависимость логарифма времени релаксации от величины, обратной абсолютной температуре, для полидиметилсилоксана с перекисью (Ia), равны значениям этих величин для I. Отмечено, что полидиметилсилоксан Ia обладает частичной кристаллизацией; при этом каких-либо отличий от I также не обнаружено.

Энергии активации, найденные из выражения $U = \frac{d \ln \tau}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$,

близки для полидиметилсилоксанов I, Ia, II и лежат в пределах 37—40 ккал/моль.

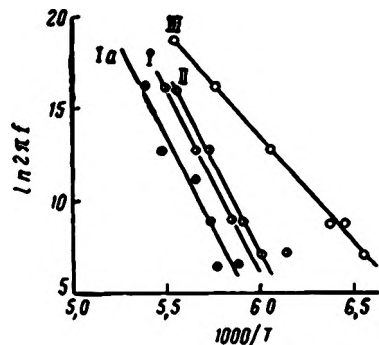


Рис. 24. Зависимость времени релаксации от температуры полиорганосилоксанов:

I, Ia, II — полидиметилсилоксаны,
III — полидиэтилсилоксан.

Полидиметилсилоксан II, изготовленный методом термической конденсации, при охлаждении и нагревании ведет себя подобно I. Частичная кристаллизация при охлаждении отмечена при температурах от -55 до -57°C и сопровождается ростом ϵ на 6—7% независимо от частоты. Проявление релаксационных свойств для полидиметилсилоксана II наблюдается при температуре от -110 до -90°C , т. е. примерно при тех же температурах как у I.

Первоначально электрические измерения полидиметилсилоксана II проводились в сосуде с двумя коаксиальными и жесткими цилиндрами в качестве электродов, которые не могли следовать за изменением объема смолы, вследствие чего резкого изменения ϵ при частичной кристаллизации II не было обнаружено. Это говорит о том, что резкое изменение диэлектрической проницаемости при частичной кристаллизации полидиметилсилоксана объясняется скачкообразным изменением объема при появлении и исчезновении кристаллов в полимере.

В табл. 18 даны температуры, при которых $\lg \delta$ для данной частоты имеет максимальное значение

Таблица 18

Температура (в $^\circ \text{C}$) для максимальных значений $\lg \delta$

Частота гц	Полидиметилсилоксан			Полидиэтилсилоксан
	I	Ia	II	
200	—110	—100	—108	—120
1000	—102	—98	—103	—117
$5 \cdot 10^4$	—97	—90	—98	—108
$1,5 \cdot 10^6$	—91	—87	—92	—99

Более высокие значения диэлектрической проницаемости полидиметилсилоксана и полидиэтилсилоксана при стекловании, чем квадрат коэффициента преломления объясняются, по-видимому, увеличением плотности при охлаждении, а также большим влиянием атомной поляризации. В табл. 19 приведены значения ϵ при 20°C , значения диэлектрической проницаемости после стеклования ($\epsilon_{\text{ст}}$), значения коэффициента преломления n_D^{20} , а также квадрат величины коэффициента преломления ϵ_∞ .

Полидиэтилсилоксан обладает четко выраженными релаксационными свойствами, но уже при $-125, -100^{\circ}\text{C}$. Абсолютное значение тангенса угла диэлектрических потерь полидиэтилсилоксана в области релаксационных свойств не превышает $4 \cdot 10^{-2}$, а при

Таблица 19
Значения диэлектрической проницаемости полидиметил- и полидиэтилсилоксана

Параметр	Полидиметилсилоксан			Полиди- этилсилоксан
	I	Ia	II	
ϵ_{20}	2,75	2,75	2,80	2,50
$\epsilon_{ст}$	3,15	3,20	3,00	2,40
ϵ_{∞}	1,981	—	1,997	2,112
n_D^{20}	1,4070	—	1,4130	1,4631

температурах, удаленных от максимальных значений $\lg \delta$, менее $1 \cdot 10^{-3}$ вплоть до 150°C (рис. 25).

Величина диэлектрической проницаемости претерпевает зависящее от температуры и частоты возрастание, характерное для полимеров, обладающих релаксационной поляризацией. При температурах выше температуры релаксации для данной частоты наблюдается медленное снижение ϵ вследствие термического расширения.

Как при электрических, так и при тепловых исследованиях полидиэтилсилоксана не обнаружено резких изменений ϵ или нарушения равномерного хода кривой охлаждения — нагревание, как это имеет место в полидиметилсилоксанах при частичной кристаллизации.

Диэлектрическая проницаемость зависит от частоты и температуры. Тангенс угла потерь имеет характерные максимумы. Энергия активации, найденная из выражения $U = \frac{d \ln \tau}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$, составляет 37—40 ккал/моль.

Область проявления релаксационных свойств при частотах $2 \cdot 10^2$ — $1,5 \cdot 10^6$ гц для полимеров лежит при температуре от -100 до -90°C , а для тетрадекаметилгексасилоксана — при температуре от -154 до -142°C .

Абсолютные значения $\lg \delta$ в максимуме составляют величину порядка $1,5 \cdot 10^{-2}$, а при температурах, далеких от $\lg \delta_{\max}$, менее $1 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, полидиэтилсилоксаны обладают слабополярными свойствами.

Введение поперечных связей между главными цепями полимерных молекул путем сшивания перекисью бензоила примерно через 80 силок-

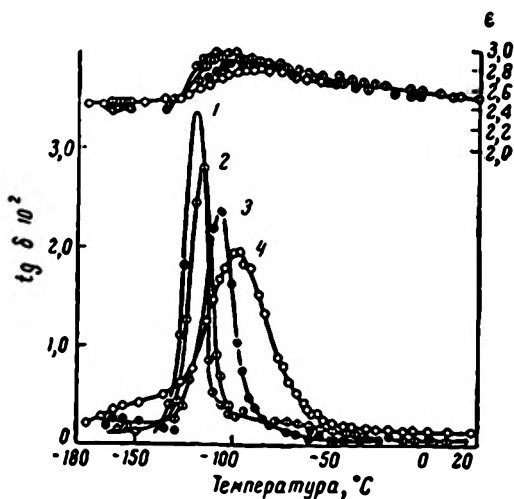


Рис. 25. Зависимость ϵ и $\lg \delta$ полидиэтилсилоксана от температуры при различных частотах:

1 — 200 гц, 2 — 1000 гц; 3 — $5 \cdot 10^4$ гц; 4 — $1,5 \cdot 10^6$ гц.

сановых связей сдвигает область релаксации на $7-10^{\circ}\text{C}$ в сторону более высоких температур, а энергия активации остается в тех же пределах.

Обращает внимание скачкообразное изменение ϵ , одинаковое для всех частот при охлаждении до температуры -55°C и при нагревании при более высокой температуре. Это вызвано изменением объема вследствие частичной кристаллизации, протекающей с выделением тепла. Цикл охлаждения — нагревания образует для ϵ как бы петлю, ширина которой по температуре зависит от предыдущего состояния процесса охлаждения и нагревания. Такое явление частичной кристаллизации присуще и вулканизованному полидиметилсилоксану.

Полидиэтилсилоксаны с вязкостью от 2,8 до 17 пуаз также обладают четко выраженными релаксационными свойствами при температуре -125 , -100°C . Абсолютное значение $\lg \delta$ не превышает $4 \cdot 10^{-2}$, а при температурах, удаленных от максимальных значений, — менее $1 \cdot 10^{-3}$ вплоть до 150°C .

Энергия активации исследованных полидиэтилсилоксанов значительно меньше, чем полидиметилсилоксанов и составляет приблизительно $12-22$ ккал/моль. Молекулы полидиэтилсилоксана имеют большие боковые радикалы, более разветвленное строение. Их основные цепи более удалены одна от другой, и, таким образом, молекулы полидиэтилсилоксана взаимодействуют между собой слабее.

Для выяснения влияния различных радикалов и групп, в частности роли фенильного радикала, соединенного с атомом кремния, были исследованы 1, *n*-гексаметилполифенилметилсилоксаны и 1, *n*-гексаметилполифенилэтилсилоксаны [20].

Как видно из табл. 20, введение фенильного радикала увеличивает значение диэлектрической проницаемости, сдвигает область релаксации в сторону более высоких температур и увеличивает энергии активации физических процессов по сравнению с аналогичными соединениями, содержащими метильные и этильные радикалы.

С ростом величины молекулы за счет введения силоксановых звеньев, содержащих фенильный радикал, увеличение диэлектрической проницаемости замедляется, стремясь к определенному пределу; точно так же замедляется сдвиг температурной области релаксации. При этом ширина этой области остается почти постоянной.

Введение полярных атомов хлора в боковые радикалы, как, например, в 1, *n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанах, где атом хлора присоединен к фенильному радикалу, температурно-частотный ход изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь подтверждает полярный характер таких соединений. Возрастание длины молекулы ведет, как и следовало ожидать, к сдвигу области релаксации в сторону более высоких температур. Увеличение числа хлорфенильных групп в молекуле ведет к возрастанию ϵ от 3,56 до 3,93.

Увеличение числа атомов хлора в фенильном радикале до двух не приводит к значительному возрастанию диэлектрической проницаемости, но сдвигает область релаксации в сторону более высоких температур.

Введение трех атомов хлора уже приводит к незначительному повышению ϵ , а ширина температурной области релаксации увеличивается. Если для 1, *n*-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов она составляет $33-35^{\circ}\text{C}$, то для 1, *n*-гексаметилполидихлорфенилэтилсилоксанов $37-40^{\circ}\text{C}$, а для 1, *n*-гексаметилполитрихлорфенилэтилсилоксанов $44-50^{\circ}\text{C}$.

Одно из соединений этой группы было построено так, что в состав молекулы, кроме силоксанового звена, содержащего дихлорфенильный радикал, входили три диметилсилоксановых звена, экранировавшие

Диэлектрические характеристики полпорганосилоксанов

Соединение	ϵ	$\epsilon_g \pm 10^4$	Температурная область релаксации (в °C) при частотах от 200 до $1,5 \cdot 10^4$ гц	Энергия активации дипольных потерь, ккал/моль
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,18	0,03	—67 кристаллизуется	—
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{—Si—O—})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,50	0,04	—154 —142	27,2
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{—Si—O—})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	2,75	0,05	—110 —91	37,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{—Si—O—})_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,55	0,09	—128 —100	12,9
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiOSiSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,46	0,20	—111 —90	25,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{—Si—O—})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,00	0,2—0,3	—17 +3	63,3
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiOSiSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,62	0,12	—110 —83	22,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiO})_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{ClC}_6\text{H}_4 \end{array}$	3,00	0,2—0,3	—27 —0	46,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiOSiSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{ClC}_6\text{H}_4 \end{array}$	3,56	1,00	—90 —57	22,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiO})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,93	1,40	—54 —21	29,0
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiOSiSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	4,00	0,50	—82 —55	24,2
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5,06	3,00	—38 —4	28,8

действие первого радикала. Это соединение имело меньшую ϵ , чем соответствующее соединение, не имевшее диметилсилоксановых звеньев, меньшее значение $\lg \delta$, более широкий температурный интервал области релаксации при более низкой (на 7—8° С) температуре.

Кроме соединений, содержащих атом хлора в фенильном радикале, изучались также соединения, содержащие аминный азот в органических радикалах, соединенных с центральными атомами кремния, в частности 1, *n*-гексаметил(полифениламинометилметил)силоксан.

Эти вещества представляют собой линейные соединения, имеющие на концах цепи молекулы триметилсилильные группы, а у других атомов кремния фениламинометильные, ортохлорфениламинометильные, этилфениламинометильные и диэтиламинометильные группы.

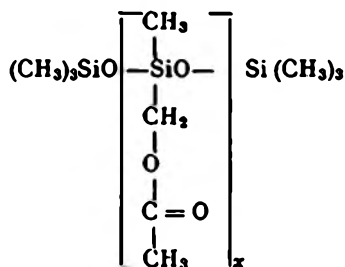
Соединения, содержащие фениламинометильные ортохлорфениламинометильные и этилфениламинометильные группы, более полярны в сравнении с полимерами, содержащими хлорфенильный радикал. Релаксационные области у соединений, содержащих аминный азот, располагаются при более высоких температурах, чем у 1, *n*-гексаметилполихлорфенилсилоксанов, за исключением соединений, содержащих диэтиламинометильную группу, у которых эта область расположена при более низких температурах.

Все исследованные полимеры с полярными группами при охлаждении переходят в аморфное стеклообразное состояние постепенно, без скачкообразного изменения электрических характеристик, присущих кристаллизующимся полимерам и жидкостям типа полидиметилсилоксана гексаметилдисилоксана или октаметилциклотетрасилоксапа.

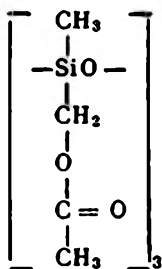
Смешанные полифенилполиметилсилоксаны, полученные конденсацией соединений, содержащих различные радикалы у атома кремния, или со- гидролизом и конденсацией соединений с одинаковыми радикалами у кремния, обладают релаксационными свойствами. Однако с увеличением числа поперечных связей в полимере релаксационные свойства в электрическом поле проявляются в меньшей степени. Сшитые полимеры имеют более узкую область релаксации, более высокие температуры стеклования порядка 30—40° С, большую энергию активации дипольных потерь, тогда как слабоструктурированные полимеры имеют T_g в пределах от —14 до 0° С, а энергия активации у них вдвое меньше, чем у сшитых.

Тангенс угла диэлектрических потерь в максимуме для сшитых полимеров составляет величину порядка 0,005, сам максимум весьма расплывчат, отношение $\Delta\epsilon/\Delta T$ в области проявления релаксационных свойств меньше нуля, и частотная зависимость ϵ и $\lg \delta$ слабо меняется. Для малосшитых полимеров $\lg \delta$ в 3—4 раза выше, частотная зависимость выражена более четко, а величина $\Delta\epsilon/\Delta T$ положительна и имеет значение примерно 0,005.

Исследование зависимости от температуры и частоты поля диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь линейных 1, *n*-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов



и триметилтри(ацетоксиметил)циклотрисилоксана



показало, что присоединение ацетоксиметильного радикала к атому кремния ведет к резкому повышению полярности молекулы. Это видно из сравнения величины дипольных моментов и диэлектрической проницаемости 1,4-гексаметил-2,3-диацетоксиметил-2,3-диметилтетрасилоксана и декаметилтетрасилоксана, дипольные моменты которых соответственно равны 3,38 и 1,30 D, а диэлектрические проницаемости составляют соответственно 5,1 и 2,44. Диэлектрическая проницаемость и вычисленный дипольный момент у линейных 1, n-гексаметилацетоксиметилсилоксанов увеличиваются с увеличением длины цепи молекулы (как это видно из табл.21). Триметилтри(ацетоксиметил)циклотрисилоксан имеет наиболее высокое значение диэлектрической проницаемости.

Таблица 21

Физические свойства 1, n-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов

Свойства	1, n-Гексаметилацетоксиметилметилсилоксаны				Циклический тример	Тетрадекаметилгексасилоксан	Октаметилтридекасилотетрасилоксан
	число звеньев, n						
	1	2	3	4			
Плотность d_4^{20}	0,9274	1,0109	1,0706	1,1320	1,1830	0,8907	0,9560
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4134	1,4253	1,4241	1,4434	1,4649	1,3947	1,3969
Молекулярный вес	284	409	560	702	386	458	297
Диэлектрическая проницаемость при 20°C	5,50	5,10	5,65	6,40	8,60	2,52	2,40
Диэлектрическая проницаемость максимальная	9,50	8,20	8,10	8,60	12,20	3,35	—
Диэлектрическая проницаемость в твердом состоянии	2,84	2,80	3,20	3,40	3,50	2,76	2,57*
Температура максимального значения $\lg \delta$ (частота 100 гц), °C . .	—123	—119	—104	—84	—80	—151	—
Дипольный момент 10^{18}	2,71	3,38	3,59	3,77	3,34	1,58	—

* Диэлектрическая проницаемость октаметилтридекасилотетрасилоксана неодинакова для различного кристаллического состояния.

Область максимального значения тангенса угла диэлектрических потерь сдвигается с ростом числа атомов кремния в молекуле в сторону повышения температуры. Наиболее высокая температура, при которой проявляется $\lg \delta_{\max}$, наблюдается у циклического тримера. Это подтверждено данными, приведенными на рис. 26.

Сравнение температур, при которых наблюдаются максимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь у исследованных соединений (табл. 22), показывает, что соединения, в которых фенильная группа

отсутствует, имеют низкое значение температуры, при которой $\lg \delta$ максимален.

Так, для 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксана эта температура равна -108°C , для 1,3-гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксана -104°C , тогда как декаметилтетрасилоксан имеет температуру максимального $\lg \delta$ при температуре около -154°C .

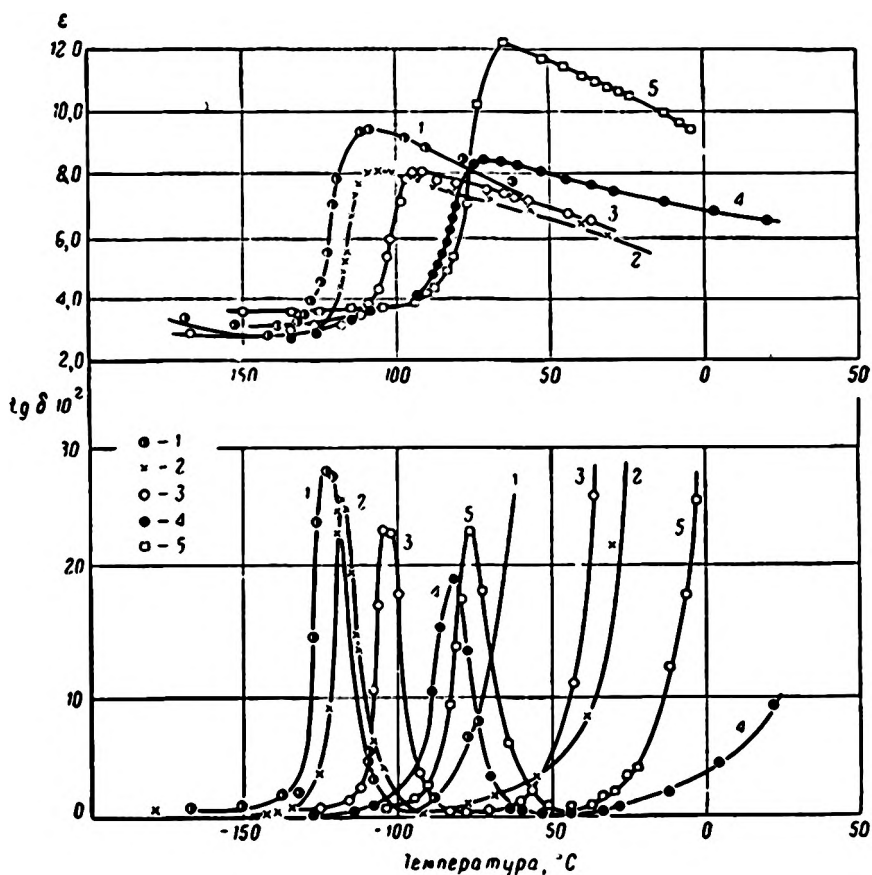


Рис. 26. Изменение ϵ и $\lg \delta$ 1, n -гексаметилполнацетоксиметилсилоксанов в зависимости от температуры:

Кривые 1, 2, 3, 4 для $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно; 5 — для шестичленного цикла (частота 1000 гц).

Присутствие полярной ацетоксиметильной группы приводит к повышению температурной области релаксационных явлений по сравнению с декаметилтетрасилоксаном или тетрадекаметилгексасилоксаном [20, 21], для которых температуры релаксации равны -155 и -151°C .

Абсолютные значения диэлектрической проницаемости и максимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь у 1, n -гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов выше, чем у 1, n -гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов и 1, n -гексаметилполифениламинометилметилсилоксанов.

Для выяснения полярного влияния ацетоксиметильного радикала в циклических соединениях исследован триметилтри(ацетоксиметил)дихлортрисилоксан, содержащий три полярных ацетоксиметильных радикала. Его можно сравнить, например, с октаметилдихлортетрасилоксаном, у которого не наблюдается релаксационных явлений в электрическом поле, как по нашим измерениям, так и по измерениям других авторов [21]. Явление релаксационной поляризации для триметилтри(ацетоксиметил)-

Диэлектрические характеристики полиорганосилоксанов

Соединение	Температура для $\lg \delta_{\max}$, °C	Диэлектрическая проницаемость при 20° C	Максимальное значение $\lg \delta \cdot 10^2$ при 1000 эц
1,3-Гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксан .	—108	2,44	3,6
1,3-Гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксан . .	—104	2,62	3,2
1,3-Гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан	—70	3,56	7,9
1,3-Гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксан	—80	4,0	22
Декаметилтетрасилоксан	—154	2,44	4,5
1,3-Гексаметил-2-диэтиламинометил-2-метилтрисилоксан	—139	2,50	5,2
1,3-Гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксан	—123	5,50	28
Три(ацетоксиметил)триметилциклотрисилоксан	—80	8,60	23

циклотрисилоксана указывает на то, что ответственными за релаксационную поляризацию являются ацетатные группы.

Были исследованы также свойства линейных соединений, которые содержат на концах цепи молекул триметилсилильные группы, а у других атомов кремния — фениламинометильные, *о*-хлорфениламинометильные, этилфениламинометильные и диэтиламинометильные группы. Объектами исследования явились 1,3-гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксан (I); 1,4-гексаметил-2,3-ди(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан (II); 1,5-гексаметил-2, 3, 4-три(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан (III); 1,3-гексаметил-2-(*о*-хлорфениламинометил)-2-метилтрисилоксан (IV); 1,4-гексаметил-2,3-ди(*о*-хлорфениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан (V); 1,3-гексаметил-2-этилфениламинометил-2-метилтрисилоксан (VI); 1,4-гексаметил-2,3-ди(этилфениламинометил)-2-диметилтетрасилоксан (VII); 1,5-гексаметил-2,3,4-три(этилфениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан (VIII); 1,3-гексаметил-2-(диэтиламинометил)-2-метилтрисилоксан (IX); 1 4-гексаметил-2, 3-ди(диэтиламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан (X) и 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксан (XI). Эти исследования показали, что величина диэлектрической проницаемости 1,*п*-гексаметил(полифениламинометилметил)силоксанов при 20° C и в состоянии стеклования, а также максимальное значение диэлектрической проницаемости возрастают с увеличением содержания фениламинометильных групп в молекуле при переходе от соединения I к III (табл. 23).

Из таблицы видно, что с ростом молекулы крутизна изменения диэлектрической проницаемости от температуры уменьшается. Это же можно проследить по остроте пиков кривых зависимости $\lg \delta$ от температуры (рис. 27), где дана зависимость ϵ и $\lg \delta$ от температуры для 1,5-гексаметил-2,3,4-три(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксана. Ход кривых для остальных соединений аналогичен данной кривой. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления ($\lg \rho$) от температуры для этого соединения приведена на рис. 28.

Изменение крутизны кривой диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь происходит, по-видимому, вследствие того, что в колебаниях электрического поля участвуют не только отдельные молекулы, но и их ассоциаты. Соединение, содержащее две фениламинометильные группы, образует более разнообразные ассоциаты, чем

Электрические свойства 1, *n*-гексаметилсилоксанов

Соединение	Диэлектрическая проницаемость при 1000 эц			Температура для ϵ_{\max} , °C	Интервал области релаксации, °C	Крутизна $\Delta\epsilon/\Delta T^*$	Дипольный момент по Он-засгру · 10 ¹⁸
	при 20° C	максимальная	в твердом состоянии				
I	4,00	5,10	2,70	-75	25	0,50	2,09
II	4,85	5,65	2,90	-25	27	0,17	2,81
III	5,20	6,10	3,15	-22	32	0,26	3,33
IV	4,20	5,50	2,80	-85	25	0,33	2,33
V	4,70	6,25	3,00	-75	23	0,30	2,84
VI	4,00	5,40	2,70	-86	25	0,40	2,14
VII	4,60	5,40	2,70	-52	28	0,20	2,81
VIII	5,08	5,55	3,00	-26	36	0,18	3,32
IX	2,50	2,93	2,40	-124	18	0,054	1,23
X	2,47	3,20	2,55	-110	23	0,033	1,40
XI	2,44	2,76	2,48	-102	20	0,022	1,00

* Крутизна подъема диэлектрической проницаемости от температуры характеризует скорость развития ориентационных явлений в жидкости. Ее определяли из наклона касательной к кривой $\epsilon = \phi(t)$ в точке, где $\lg \delta$ имеет максимальное значение.

соединение с одной такой группой. Различие в характере ассоциатов ведет к появлению нескольких отличающихся времен релаксации, что и определяет меньшую крутизну температурного хода кривой.

Для кристаллизующихся жидких полимеров изменение диэлектрической проницаемости для всех исследованных частот в момент кристаллизации очень велико, так как ϵ меняется скачкообразно. Это отмечалось для гексаметилдипилоксана и октаметилциклотетрасилоксана [19], а также наблюдалось при измерении $\lg \delta$ и ϵ для тетратриметилсилокситана.

В предельном случае следует ожидать более слабого изменения ϵ с температурой для полимеров, которые могут иметь большое число разнообразных сегментов, участвующих в колебаниях в электрическом поле. Это видно на примере зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры для полифенилметилсилоксана с малоразветвленной структурой молекул и полифенилдипиметилсилоксана с резко выраженной разветвленной спиральной структурой (рис. 29).

Абсолютные максимальные величины $\lg \delta$ у 1, *n*-гексаметилполифенил-ампнометилметилсилоксанов составляют соответственно 0,22; 0,14 и 0,20, а минимальные перед началом роста за счет потерь проводимости соответственно 0,002; 0,008 и 0,006. Такое большое значение тангенса угла диэлектрических потерь в максимуме объясняется большой величиной дипольного момента, так как известно, что максимальное значение $\lg \delta$ пропорционально квадрату дипольного момента и концентрации диполей.

Рост коэффициента преломления у жидких полимеров, несмотря на снижение числа молекул в единице объема при удлинении цепи, объясняется увеличением поляризуемости молекул. Относительно высокое значение n_D^{20} объясняется наличием фенильных радикалов. Об этом же свидетельствует большая величина дисперсии.

Дипольные моменты у жидких полимеров возрастают при переходе от I к III (табл. 23), причем дипольный момент 1,4-гексаметил-2,3-ди(фенил-

амьнометил)-2,3-диметилтетрасилоксана увеличивается на 0,72 D по сравнению с I, а у 1,5-гексаметил-2,3,4-три(фениламинметил)-2,3,4-триметилпентасилоксана — на 0,52 D по отношению к II, т. е. в меньшей степени, чем при переходе от I к II.

Энергии активации, найденные по времени релаксации, составляют 24,2; 33,7 и 28,5 ккал/моль в интервалах температур соответственно от — 80 до — 55°; 38 — 11° и от — 36 до — 4° С. Энергия активации,

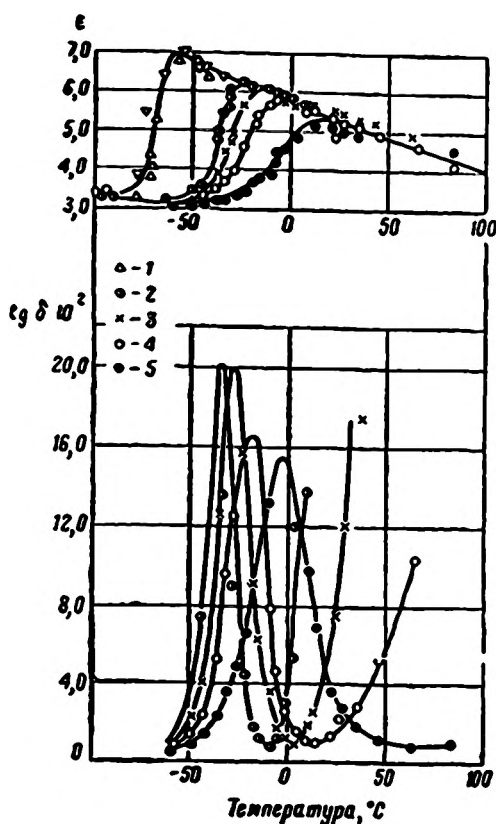


Рис. 27. Зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ 1,5-гексаметил-2,3,4-трифениламинметил-2,3,4-триметилпентасилоксана от температуры при различных частотах:

1 — 200 Гц; 2 — 1000 Гц; 3 — $1 \cdot 10^4$ Гц; 4 — $5 \cdot 10^4$ Гц; 5 — $1,5 \cdot 10^5$ Гц

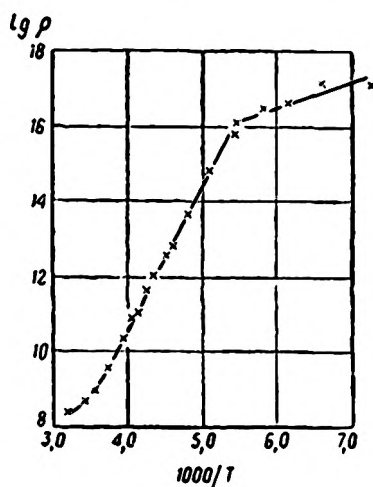


Рис. 28. Зависимость $\lg \rho$ от $1/T$ для 1,5-гексаметил-2,3,4-трифениламинметил-2,3,4-триметилпентасилоксана.

найденная из зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ в том же диапазоне температур для соединения I равна 18,35 ккал/моль, для II — 31,0 ккал/моль и для III — 27,4 ккал/моль, т. е. близка к значениям, найденным из времени релаксации. Кривая $\lg \rho$ от $1/T$ имеет подъем в области температур, близких к температуре стеклования. Однако для стеклообразного состояния наклон кривой к оси $1/T$ (рис. 22) значительно меньше, чем для жидкого состояния.

В отличие от соединений I, II и III 1,5-гексаметилполихлорфениламинметилсилосан (соединения IV и V) содержат в фенильном радикале атом хлора в орто-положении. Введение хлора в фенильный радикал приводит к повышению значения диэлектрической проницаемости соединения IV по сравнению с I (см. табл. 24), к сдвигу в области релаксации в сторону низких температур на 13—14° С и к незначительному уменьшению крутизны подъема диэлектрической проницаемости в области релаксации. Для соединения IV поляризуемость, дисперсия и дипольный момент выше, чем для I. Энергия активации IV, найденная из зависимости времени релаксации от $1/T$ выше, чем у I, и составляет 27,6 ккал/моль. Увеличение степени полимеризации (при переходе к соединению V) приводит к закономерному росту дипольного момента и других характеристик по сравнению

с соединением IV. Сравнение V с II указывает на большую близость их характеристик, чем у IV с I.

Электрические характеристики 1,п-гексаметил (полиэтилфениламино-метилметил)силоксанов возрастают с ростом величины молекулы, подобно тому как это имеет место у 1,п-гексаметил (полифениламинометилметил)-силоксанов. Энергия активации этих соединений, определяемая из $\lg \tau$ от $1/T$, ниже, чем у соединений I—III. Замещение водорода у атома азота на

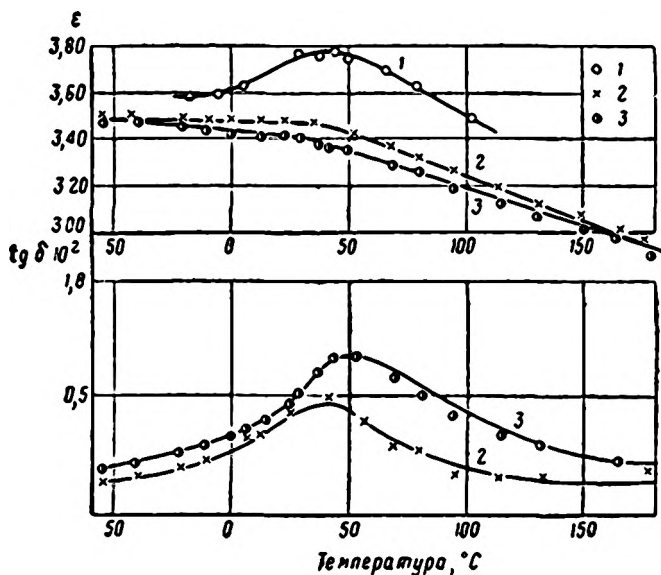


Рис. 29. Зависимость ϵ и $\lg \delta$ полиметилфенилсилоксанов от температуры; сверху — малоразветвленная; внизу — сшитая структура:

1 — 200 ац, 2 — 200 ац, 3 — $1,5 \cdot 10^6$ ац

этильный радикал приводит к тому, что температурная область проявления релаксационных явлений у 1,п-гексаметил(полиэтилфениламино-метилметил)силоксанов лежит при более низкой температуре, чем у 1,п-гексаметил(полифениламинометилметил)силоксанов. Остальные характеристики соединений VI—VIII очень близки к характеристикам I—III особенно по дипольным моментам, величины которых почти совпадают. Следует лишь отметить большую величину относительной дисперсии и ее рост с увеличением длины молекулы. Это говорит о значительном перемещении области поглощения этих соединений в близкую ультрафиолетовую область.

В 1,п-гексаметил(полидиэтиламинометилметил)силоксанах соединения IX и X вместо фенильного радикала с аминогруппой связан этильный радикал. Отсутствие фенильного ядра резко снижает величины диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления, поляризуемости, плотности, ориентационной части удельной и общей поляризации. Это ясно видно из сравнения свойств соединений IX и X с 1,п-гексаметил(полиэтилфениламинометилметил)силоксанами (соединения VI—VIII).

Область проявления релаксационных свойств у IX и X более значительно сдвинута в сторону низких температур, чем у соединений VI—VIII, а ширина ее меньше. Крутизна изменения диэлектрической проницаемости в области релаксации на порядок ниже. Значения $\lg \delta$ в максимуме не превышают 0,05, а в минимумах составляют величину порядка 0,0002.

Область малых значений $\lg \delta$ очень широка. Заметное возрастание $\lg \delta$ у жидкости X наблюдается только при температурах выше 150°C . Отношение максимального $\lg \delta$ для соединения IX к максимальным $\lg \delta$ для соединений I, IV и VI и соответствующие отношения тангенсов угла диэлектрических потерь соединения X к II, V и VII составляют величину примерно 3,5—4,0, т. е. равны отношению квадратов дипольных моментов этих соединений. Энергии активации для IX и X, найденные из зависимости $\lg \tau$ от $1/T$, составляют соответственно 17,1 и 15,5 ккал/моль. Рост величины молекулы вызывает перемещение области релаксации в сторону более высоких температур на $15\text{--}20^\circ \text{C}$, причем крутизна роста ϵ в области максимальных значений $\lg \delta$ уменьшается от IX к X. В результате отсутствия фенильного радикала дисперсия IX и X значительно ниже и близка к дисперсии гексаметилдисилоксана, равной 20,8. Малое значение имеют вязкость и энергия активации вязкого течения, а дипольные моменты IX и X составляют соответственно 1,23 и 1,40 D.

Для выяснения влияния фениламинометильной группы представляет определенный интерес сравнение электрических свойств 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксана (XI), у которого вместо фениламинометильного радикала, соединенного с атомом кремния, имеется фенильный радикал. Сравнивая это соединение с I, можно видеть, что XI имеет меньший коэффициент преломления, меньшую поляризуемость, плотность, дисперсию, дипольный момент, диэлектрическую проницаемость и меньшую крутизну изменения ϵ . Однако область релаксации для соединения XI лежит ниже, чем для I, и имеет более узкую полосу ($\sim 20^\circ \text{C}$) чем у I ($\sim 25^\circ$). Значение $\lg \delta$ в максимуме для XI небольшое — порядка 0,04. Возрастание же $\lg \delta$ в области потерь проводимости начинается примерно при 20°C , т. е. значительно раньше, чем у соединения IX. Продолжая сравнения с соединением IX, можно указать, что поляризуемость IX несколько больше, чем у XI, больше дипольный момент, большее значение приобретает диэлектрическая проницаемость в максимуме, дисперсия же соединения IX ниже вследствие отсутствия сопряженных связей, присущих фенильному радикалу соединения XI.

Полиорганосилоксаны обладают малым температурным коэффициентом вязкости и у них мало изменяются эластические свойства в зависимости от температуры [22].

Так, например, изменение вязкости жидких линейных полиорганосилоксанов в сравнимом интервале температур составляет $1/_{50}$ изменения вязкости нефтяных масел.

Модуль упругости у полидиметилсилоксанового эластомера в температурном интервале $0\text{--}80^\circ \text{C}$ изменяется в 1,8 раза, а у натурального каучука в интервале $25\text{--}64^\circ \text{C}$ в 100 раз.

Жидкие полидиметилсилоксаны с вязкостью от 0,65 до 1000 сст сжимаются при 1000 кг/см^2 на 7,3—10%, в то время как углеводороды (додекан) на 6,02%.

Необычные свойства линейных полиорганосилоксанов связаны с химической структурой, формой и объемом молекулы. Большой объем атома кремния в сравнении с атомом углерода обеспечивает большую подвижность связанных с ним органических групп и гибкость цепи молекулы полимера.

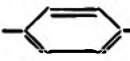


При замещении кислорода в органосилоксанах на другие атомы или группы изменяются силы, действующие внутри молекул, что приводит к получению соединений с другими физическими свойствами, как это видно из табл. 24.

Замена кислорода на группы —NH—, —CH₂—, —S— и т. д. резко повышает точку кипения и увеличивает вязкость продуктов.

Структура цепей молекул влияет и на другие физические свойства. Так, например, полидиметилсилоксаны и полидиметилметиленилсиланы

Таблица 24

Зависимость физических свойств соединений типа $(CH_3)_3Si-A-Si(CH_3)_3$ от их структуры

А	Температура кипения, °С	Температура замораживания, °С	Вязкость при 25° С, сст	Энергия активации вязкого течения, кал/моль
—O—	100	—67	0,65	2115
—NH—	114	13	—	—
—CH ₂ —	134	—70	0,89	2640
—S—	166	—	—	—
	240	—88	—	—
	240	—26	2,535	3530
	240	—72	—	—

с молекулярным весом 1200 имеют поверхностное натяжение при 25° С соответственно 20,2 и 26,0 дин/см.

Боковые группы также оказывают влияние на свойства полимера. В табл. 25 показаны свойства линейного декаметилтетрасилоксана и его этильного и хлорметильного аналогов [23].

Таблица 25

Физические свойства полимеров различной структуры

Структура полимера	Вязкость при 25° С, сст	Энергия активации вязкого течения, кал/моль	Температура замораживания, °С
$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_2OSi(CH_3)_3$	1,53	2510	—76
$(CH_3)_2Si(C_2H_5)[OSi(CH_3)_2]_2OSi(CH_3)_3$	2,35	2500	—120
$(CH_3)_2Si(CH_2Cl)[OSi(CH_3)_2]_2OSi(CH_3)_3$	3,5	3120	—94
$(CH_3)_3Si\left[O\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si \\ \\ CH_2Cl \end{array}\right]_2OSi(CH_3)_3$	3,60	3295	—77

Межмолекулярные силы, определенные по изменению набухания различных полимеров и выраженные в виде плотности энергии когезии, приведены ниже [24]:

	Плотность энергии коге- зии, кал/см ³
Полидиметилсилоксановый эластомер	54
Полиизобутилен	60
Полиэтилен	62
Натуральный каучук	64
Полистирол	80
Поливинилхлорид	90

Исследование сжатия пленок полидиметилсилоксановых полимеров на поверхности воды показало, что кислород, связанный с кремнием, ориентируется по направлению к воде. Подсчеты показывают, что объем звена $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, принимаемого условно за параллелепипед, составляет 132 Å. Толщина пленки составляет 5,0 Å, а площадь основания звена 22,9 Å. При сжатии пленка утолщается до 12,7 Å. Эти данные позволяют предположить, что молекулы полидиметилсилоксанов имеют форму спирали, каждый виток которой состоит из шести звеньев, а ось спирали расположена параллельно плоскости воды [25].

Исследования полиорганосилоксановых пленок на поверхности воды, а также монослоев полиорганосилоксанов на стекле и керамике дали возможность установить, что молекулы полимеров располагаются так, что кислород силоксановой группы направлен к поверхности стекла, а углеводородные радикалы ориентированы в противоположную сторону. Этим и объясняется высокий (90—100° С) краевой угол смачивания [26, 27] такой поверхности водой. Подобная ориентация, вероятно, имеет место и на целлюлозных волокнах [28].

На основании измерений поверхностного натяжения полиорганосилоксанов на границе с воздухом и водой вычислена энергия адгезии их к воде. Полиорганосилоксаны имеют близкую к углеводородам энергию адгезии к воде (большую, чем углеводороды только на 15%) и вследствие этого не очень сильно адсорбируются на водной поверхности. Энергия адгезии имеет максимум, когда молекула полидиметилсилоксана своей длинной осью расположена параллельно поверхности воды. Она имеет минимум, когда часть атомов кремния и кислорода молекулы уже не адсорбированы водой. Несколько повышенная по сравнению с углеводородами адсорбция полидиметилсилоксанов водой связана с полярностью связи Si — O.

Весьма важной особенностью молекул полидиметилсилоксанов является их способность в монослоях свертываться в спирали и вновь обратимо разворачиваться. Этим явлением может быть объяснен низкий температурный коэффициент вязкости полиорганосилоксанов, который обусловлен противоположным действием двух факторов:

- 1) уменьшением вязкости с увеличением температуры вследствие увеличения расстояний между молекулами;
- 2) увеличением вязкости с повышением температуры вследствие раскручивания спирали и удлинения молекулы полиорганосилоксана.

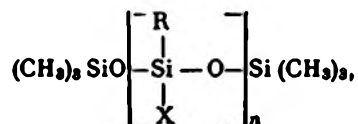
Первый фактор действует во всех жидкостях, в то время как второй проявляется только в длинных цепочечных молекулах, способных свертываться в спирали и не имеющих к этому стерических препятствий.

Полиметилсилоксаны в сравнении со всеми другими полиорганосилоксанами обладают наибольшей способностью к свертыванию главных цепей полимерных молекул в спирали.

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полиорганосилоксаны обладают невысокой механической прочностью, вследствие малой величины сил межмолекулярного взаимодействия. Для устранения этого недостатка применяют различные методы. Одним из

таких методов является введение полярных групп в органический радикал у атома кремния. В этом случае изменяется полярность отдельных звеньев полимерной цепи молекулы, что приводит к увеличению сил межмолекулярного взаимодействия. В литературе имеются подробные экспериментальные данные по влиянию различных полярных групп в органических радикалах на механические свойства полимеров. В числе таких групп были изучены хлор, аминный азот, простая и сложная эфирные группы [29—31]. При изучении влияния указанных групп на физические свойства низкомолекулярных кремнийорганических соединений объектом исследования служили вещества общей формулы

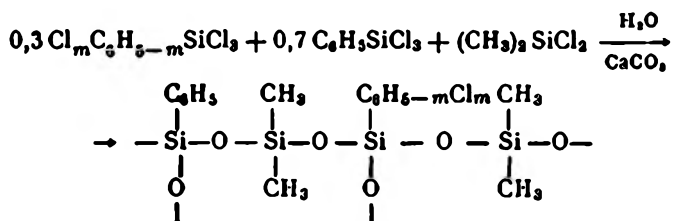


где $n = 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{ClC}_6\text{H}_4, \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{Cl}_4\text{C}_6, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCCH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NCH}_2, \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCCH}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2, \text{CH}_2\text{COOCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$.

Сравнение свойств этих соединений, имеющих степень полимеризации $n = 2$, показало, что чем больше полярность группы, тем больше энергия активации вязкого течения, характеризующая силы межмолекулярного взаимодействия. Эти данные позволяют расположить исследованные группы по активности их влияния на силы межмолекулярного взаимодействия в следующий ряд:



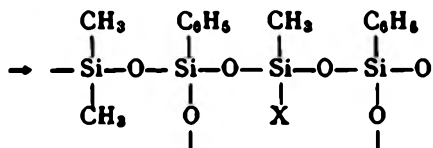
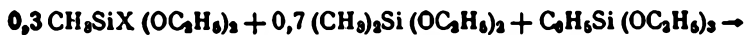
Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры подтверждают полярный характер указанных выше соединений. Для выяснения влияния полярных групп на механические свойства высокомолекулярных кремнийорганических соединений были получены полимеры методом гидролиза ди- и трифункциональных соединений в молярном соотношении 1 : 1. При этом 15% звеньев цепи полимера содержало радикалы с полярными группами, что устанавливалось не только по соотношению исходных веществ, но и анализом на содержание полярной группы в полимере. Выбор такого соотношения был обусловлен такими обстоятельствами, при которых полученные полимеры содержали достаточное количество полярных групп, и пленка полимера при этом не была бы хрупкой. Полимеры, имеющие у атома кремния группы $\text{ClC}_6\text{H}_4, \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$ и $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}$, получали по следующей реакции:



Совместный гидролиз проводили при 50—60°C в присутствии толуола и карбоната кальция для связывания выделяющегося HCl. После окончания гидролиза толуольный раствор продуктов реакции отделяли, промывали и отгоняли толуол. Полученный продукт реакции конденсировали при комнатной температуре в присутствии 0,1—0,05% едкого калия до

относительной вязкости 10%-ного толуольного раствора полимера 2,5 — 2,6. Продукт конденсации разбавляли толуолом до 50%-ной концентрации и щелочь нейтрализовали соляной кислотой. Полученные растворы использовали для получения пленок.

Полимеры, содержащие группы $C_6H_5NHCH_2$, $C_2H_5C_6H_4NCH_2$, $ClC_6H_4NHCH_2$, $C_2H_5OCH_2$, CH_3COOCH_2 , получали совместным гидролизом алкоксипроизводных по схеме:



Гидролиз проводили при описанных выше условиях, но только без акцептора. В случае, когда $X = CH_2OCOCH_3$ или $CH_2OC_2H_5$, гидролиз проводили в слабокислой среде, и продукт гидролиза после удаления толуола конденсировали со щелочью до относительной вязкости 10%-ного толуольного раствора полимера 2,0—2,2. В случае, когда $X = C_6H_5NHCH_2$, $ClC_6H_4NHCH_2$ или $C_6H_5C_2H_4NCH_2$, гидролиз проводили в присутствии 0,1 N раствора щелочи, и полимер использовали без предварительной щелочной конденсации.

С целью изучения физико-механических свойств из полученных полимеров были приготовлены пленки. Для этого толуольный раствор полимера наносили на оловянную фольгу, нагревали при 200°С до полного высыхания пленки, и фольгу растворяли в ртути. В пленках определяли прочность на разрыв, относительное удлинение и модуль сдвига при различных температурах. Температуру, соответствующую началу резкого повышения модуля сдвига (или упругости) считали температурой стеклования. Экспериментальные данные для полимеров, содержащих группы ClC_6H_4 , $Cl_2C_6H_3$, $Cl_3C_6H_2$ или $C_6H_5NHCH_2$ у атома кремния в трифункциональном компоненте, приведены в табл. 26. Как видно из таблицы, введение в цепь полимера полярных звеньев увеличивает прочность пленки на разрыв по сравнению с чистым полиметилфенилсилоксаном. Увеличение числа атомов хлора в фенильном радикале повышает прочность полимера на разрыв. Так, у полимера, содержащего один атом хлора, прочность на разрыв в 1,5 раза больше, а у полимера, содержащего, 2—4 атома хлора, в 2—3 раза больше, чем у чистого полиметилфенилсилоксана. Фениламинометильная группа ($C_6H_5NHCH_2$) оказывает большее влияние на механическую прочность полимера, чем тетрагидрофенильная группа.

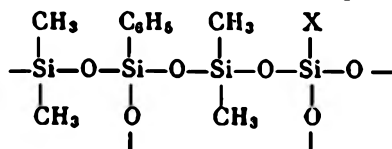
В табл. 27 приведены данные для полимеров, содержащих группы $C_6H_5NHCH_2$, $C_6H_5C_2H_4NCH_2$, $ClC_6H_4NHCH_2$ и CH_3COOCH_2 , в дифункциональном компоненте.

Введение в полимерную цепь молекулы звеньев с такими полярными группами вместо диметилсилоксановых звеньев резко увеличивает механическую прочность и модуль сдвига полимеров, за исключением ацетоксиметильной группы, которая оказывает незначительное влияние. Фениламинометильная группа в дифункциональном компоненте оказывает меньшее влияние на механическую прочность, чем фенилэтиламинометильная группа.

В табл. 28 приведены свойства полимеров такого же состава, как и полимеров, представленных в табл. 27, но полученных совместным гидролизом замещенных аминометилметилдиатоксисиланов, диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана в присутствии карбоната натрия.

Таблица 26

Механические характеристики полимеров состава



Темпера- тура, °C	C_6H_5-	ClC_6H_4-	$Cl_2C_6H_3-$	$Cl_3C_6H_2-$	Cl_4C_6H-	$C_6H_5NHCH_2-$
----------------------	-----------	-------------	---------------	---------------	-------------	-----------------

Прочность на разрыв, кг/см²

0	100,0	166	208	—	186	270
21,5	62,5	100	130	137	182	142
51	18	93	48	83	103	117
65	18	74	—	42	—	—
85	17	—	35	25	26	69
108	—	34	17	19	14	52

Относительное удлинение, %

0	3—5	5	3,7	—	3	4
21,5	8	8	8,5	11	11	5
51	31	11	11	19	10	9
65	44	13	—	—	—	—
85	45(74°)	—	33	35	20	7,5
108	—	17	35	33	25	5

Модуль сдвига, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$

0	2500	3900	6030	—	5580	6260
21,5	735	1130	2450	1200	1655	2840
51	72	880	425	440	985	1270
65	30	580	—	—	—	—
85	33(74°)	—	160	100	140	925
108	—	200	40	63	83	1000

Эти полимеры, несмотря на то, что они получены другим методом, обладают близкими механическими свойствами в сравнении с полимерами с теми же полярными группами, рассмотренными в табл. 27.

Введение в полимерную цепь органосилоксановых звеньев с полярными группами резко увеличивает механическую прочность на разрыв и модуль сдвига.

Исследованные полярные группы по влиянию на механические свойства полиорганосилоксанов можно расположить в следующий убывающий ряд:

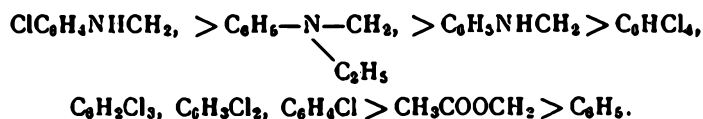
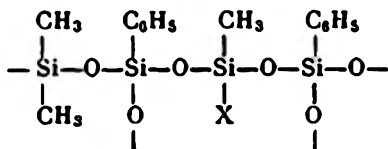


Таблица 27

Механические характеристики полимеров состава



Температура, °C	CH ₃ -	C ₆ H ₅ NHCH ₃ -	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ NCH ₃ -	ClC ₆ H ₄ NHCH ₃ -	CH ₃ COOCH ₃ -
Прочность на разрыв, кг/см ²					
0	100	—	250	250	—
22	62,5	123	170	180	107
51	18	103	108	90	—
82	17	—	91	35	—
108	—	73	64	8	—
Относительное удлинение, %					
0	3,5	—	6	1	—
22	8	5	6	13	12
51	31	8	11	9	—
82	45	—	16	40	—
108	—	16	16,5	19	—
Модуль сдвига, кг/см ²					
0	2500	—	3650	25462	—
22	735	2390	1330	1530	700
51	72	1250	920	1350	—
82	33	—	500	200	—
108	—	456	500	37	—

7. СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ И ИХ СВОЙСТВА

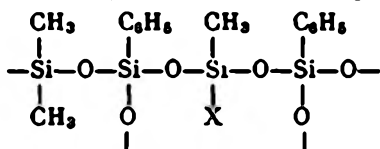
При развитии работ по синтезу и изучению свойств полиорганометаллосилоксанов было найдено, что они обладают рядом интересных свойств [32], которые, как будет показано ниже, обусловлены структурой молекул полиорганометаллосилоксанов.

Хорошо известно, что существует определенная зависимость между структурой главных цепей органических полимерных молекул и их некоторыми важнейшими свойствами. Такие свойства полимеров, как их способность растворяться в органических растворителях и плавиться при нагревании, обычно взаимно связаны и зависят главным образом от структуры полимерных молекул. Полимеры, главные цепи молекул у которых имеют линейное или разветвленное строение, как правило, растворяются в органических растворителях и плавятся при нагревании. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых имеют штитовую или пространственную структуру, обычно не плавятся при нагревании и не растворяются в растворителях.

Такую взаимную связь между структурой главных цепей больших молекул, их растворимостью и плавлением можно наблюдать на примерах превращения многих классов органических полимеров — полиэфиров,

Таблица 28

Механические характеристики полимеров состава



Температура, °C	CH ₃ —	C ₆ H ₅ NHCH ₂ —	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ NCH ₂ —	SiC ₆ H ₅ NHCH ₂ —
Прочность на разрыв, кг/см ²				
0	100	279	303	240
22	62,5	166	194	155
51	18	96	90	66
82	17	87	43	10
109	—	59	34	6,2
Относительное удлинение, %				
0	3,5	7,5	4	2,3
22	8	14	7	14
51	31	15	11	37
82	45	17	8	24
109	—	17	16	19
Модуль сдвига, кг/см ²				
0	2500	3370	7270	10500
22	735	1170	4210	1100
51	72	891	840	500
82	33	800	550	40
109	—	500	250	35

фенольно-мочевинно- и меламиноформальдегидных смол, эпоксидных и других полимеров. Все эти вещества обладают способностью растворяться и плавиться в начальной стадии, когда полимерные молекулы имеют линейную или разветвленную структуру. При дальнейших превращениях, которые обычно протекают с незначительным изменением химического состава, и главным образом в результате сшивания полимерных линейных молекул в пространственные, они обязательно теряют растворимость и способность к плавлению при нагревании.

В случае непредельных высокомолекулярных соединений (непредельные полиэфиры, сополимеры, получаемые сополимеризацией ди- и трифункциональных непредельных соединений и т. п.) также получают полимеры, которые в начале хорошо растворяются и плавятся, но при дальнейших химических превращениях теряют растворимость и плавкость. Это происходит за счет полимеризации двойных связей без изменения химического состава, причем изменяется только структура главных цепей полимерных молекул, которые переходят из линейных в сшитые и пространственные.

Значительное влияние на указанные свойства линейных полимеров оказывают водородные связи (плохая растворимость некоторых полимеров) или жесткость молекул и плотность упаковки цепей (политетрафторэтилен, полиэтилен). Однако в этих случаях связь между плавлением,

растворимостью и структурой цепей полимерных молекул сохраняется. При изучении свойств полимеров с неорганическими цепями молекул, где полимерные цепи построены из атомов кремния кислорода и металлов (таких как алюминий, титан), было найдено, что у них нет взаимной связи между растворимостью и плавлением.

Так, например, полученные из трифункциональных кремнийорганических соединений полналооорганосилоксаны, молекулы которых содержат группировки $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ в главных цепях молекул, или полтитаноорганосилоксаны, содержащие группы $\text{Si} - \text{O} - \text{Ti}$, обладают очень хорошей растворимостью даже в неполярных органических растворителях, таких как бензол или толуол, но в то же время они не плавятся до температуры 700°C . При этом химический состав органического радикала (фенил или этил), который находится в обрамлении главной цепи полимерной молекулы, не оказывает значительного влияния на указанные свойства.

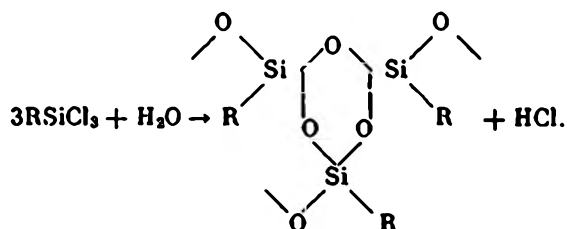
Полиалюмоэтилсилоксаны и полиалюмофенилсилоксаны ведут себя аналогично. Подобными свойствами обладают также полититаноэтилсилоксаны и полититанофенилсилоксаны. Такая особенность свойств полиалюмоорганосилоксанов и полититаноорганосилоксанов связана со своеобразной структурой главных цепей полимерных молекул.

При синтезе полимеров с неорганическими цепями молекул методом гидролиза, уже при получении полиорганосилоксанов наблюдается тенденция к образованию циклических продуктов.

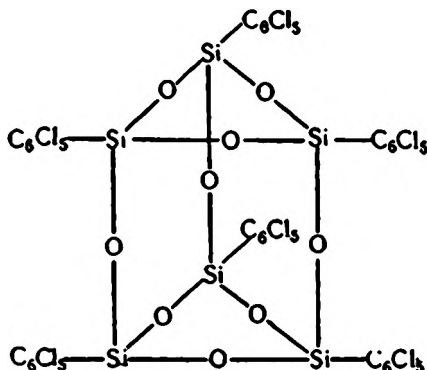
Так, например, при гидролизе дифункциональных кремнийорганических соединений образуются преимущественно циклические продукты [33]:



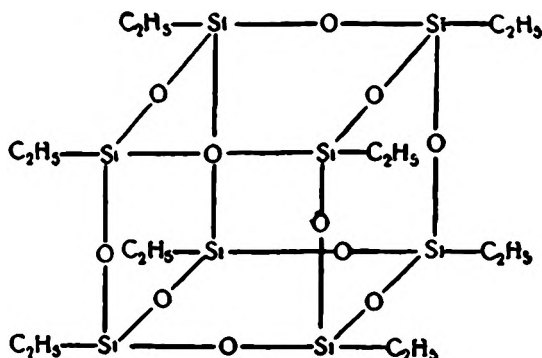
Такая же тенденция наблюдается при гидролизе трифункциональных мономерных соединений [34]:



При гидролизе пентахлорфенилтрихлорсилана были выделены циклы такой структуры [29]:



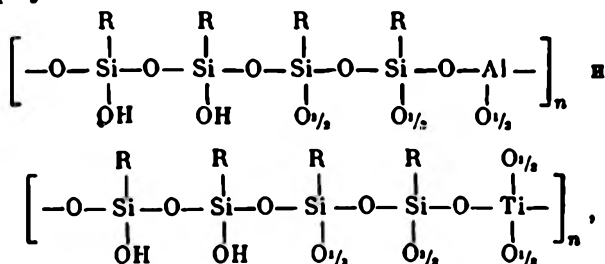
При гидролизе этилтрихлорсилана были получены «кубические» циклы [35]:



В результате гидролиза такого трифункционального мономера, как фенилтрихлорсилан, получаются полимеры, обладающие хорошей растворимостью и плавящиеся при нагревании. Это указывает на циклическую структуру образующихся полифенилсилоксанов.

При синтезе полиметаллоорганосилоксанов методом согидролиза алкил- или арилтрихлорсиланов с хлористым алюминием или четыреххлористым титаном получаются полимеры, обладающие хорошей растворимостью, но не плавящиеся при нагревании.

Полиалюмоорганосилоксан и полтитаноорганосилоксан, полученные методом согидролиза алкил- или арилтрихлорсиланов с хлористым алюминием или с четыреххлористым титаном, имеют химический состав, соответствующий формулам



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ или C_6H_5 .

Фракционирование полиалюмофенилсилоксана и полиалюмоэтилсилоксана показало, что полиалюмофенилсилоксан представляет собой однородный продукт, в котором атомное отношение Si/Al постоянно как в исходном образце, так и во всех фракциях (табл. 29). Полидисперсность

Таблица 29

Фракционирование полиалюмоорганосилоксана

Образец	Выход		Молекулярный вес		Элементарный состав, %				Содержание OH-групп, %	Атомное отношение Si/Al
	г	%	абсолютное количество в бензоле	численное в бензоле	C	H	Si	Al		
Исходный полимер . .	—	—	5990	2415	49,30	4,45	18,29	4,31	4,29	4,0
Фракция I	4,30	21,5	2770	1241	49,27	4,62	18,14	3,93	5,15	4,4
Фракция II	2,68	13,4	4330	3114	49,60	4,58	18,19	4,24	4,95	4,1
Фракция III	3,84	19,2	7880	3385	49,20	4,40	18,51	4,26	5,53	4,1
Фракция V	3,59	17,95	11800	4193	48,98	4,32	17,28	4,73	5,04	3,5

полньюмофенилсилоксана показана на рис. 30. Растворимость полньюмоэтилсилоксана со средним молекулярным весом 40 000 и атомным отношением $\text{Si}/\text{Al} = 4$, полньюмофенилсилоксана со средним молекулярным весом 7 200 и отношением $\text{Si}/\text{Al} = 4$, а также полтитаноэтилсилоксана ($\text{Si}/\text{Ti} = 4$) приведена в табл. 30.

Как видно из таблицы, все полимеры до нагревания хорошо растворяются в толуоле, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде и т. п., однако при нагревании эти полимеры не плавятся. Исследование термомеханических свойств растворимых полимеров и этих же продуктов, переведенных при нагревании в нерастворимое состояние, показало, что растворимые полимеры не имеют необратимых деформаций и в целом ведут себя так же, как и пространственно структурированные «нерастворимые» полимеры. Термомеханические характеристики полтитанофенилсилоксана с молекулярным весом 7 500 и атомным отношением $\text{Si}/\text{Ti} = 4$ приведены на рис. 31.

Термомеханические характеристики и растворимость полньюмоэтилсилоксана, полньюмофенилсилоксана и полтитанофенилсилоксана показывают, что текучесть у полимеров при введении в них пластификаторов, а также растворимость их в растворителях может появляться только в неструктурированных системах. Неплавкость этих растворимых полимеров обусловлена высокими температурами стеклования, лежащими выше области исследованных температур (до 700°C).

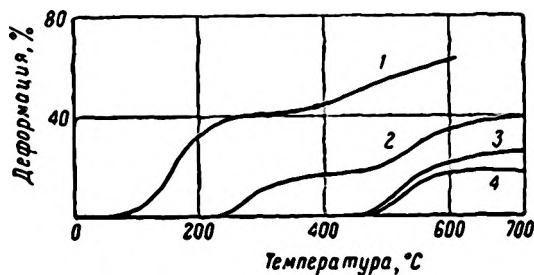


Рис. 31. Термомеханические свойства:

1 — исходный полтитанофенилсилоксан; 2 — то же после нагревания при 200°C в течение 15 час.; 3 — то же после нагревания при 300°C в течение 15 мин.; 4 — то же после нагревания при 400°C в течение 15 мин.

и полньюмоэтилсилоксанами в интервале $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$ можно обнаружить для полтитанофенилсилоксана новую полосу при 918 см^{-1} , а для полтитаноэтилсилоксана при 914 см^{-1} . Эти частоты относятся к связи $\text{Ti}—\text{O}$ в группе $\text{Ti}—\text{O}—\text{Si}$.

В спектрах полньюмоэтилсилоксана и полньюмофенилсилоксана в том же интервале ($1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$) заметно повышение интенсивности полосы $1100\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, которое уменьшается с уменьшением содержания

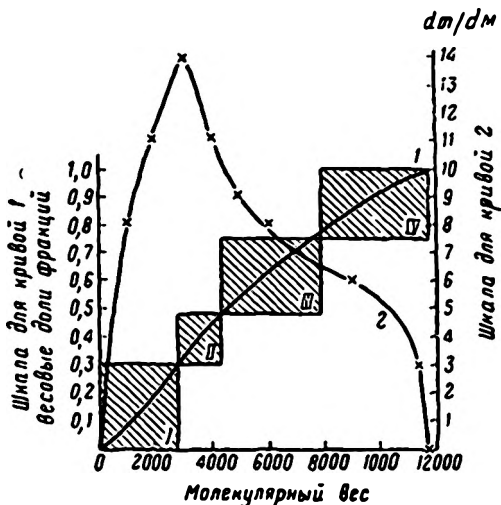


Рис. 30. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения полньюмофенилсилоксана.

инфракрасные спектры поглощения полньюмоэтилсилоксана, полтитаноэтилсилоксана и полиэтилсилоксана показывают, что они идентичны в области $3100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$.

Полньюмофенилсилоксан, полтитанофенилсилоксан и полифенилсилоксан имеют в тех же областях одинаковые спектры. Для всех перечисленных полимеров различие в спектрах наблюдается только в области $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

При сравнении спектров полтитаноорганических силиконов с полньюмоорганическими силиконами и

Растворимость полвалюмоорганосилоксанов

Растворитель	Полвалюмоэтилсилоксан				
	без нагревания	150°, 10 час	200°, 4 часа	300°, 0,25 часа	400°, 0,25 часа
Бензол	100	10	4	0,25	Нерастворим
Толуол	—	—	—	—	—
Ацетон	100	100	4	10	—
Хлорбензол	—	—	—	—	—
Четыреххлористый углерод	—	—	—	—	—
Этанол	100	90	3	—	7

алюминия в этих полимерах. Это поглощение мы относим к связи $Al - O$ в группе $Al - O - Si$.

В спектрах мономерных алюмосилоксановых соединений — *трис*-(триметилсилокси)алюминия и *трис*-(триэтилсилокси)алюминия частота колебаний связи $- Si - O -$ находится вблизи 1060 см^{-1} , а для полифенилсилоксана, полвалюмофенилсилоксана, полититанофенилсилоксана наблюдаются две полосы: очень интенсивная при 1099 см^{-1} и слабая при 1059 см^{-1} . Максимум интенсивной полосы смещен, по-видимому, еще больше в сторону увеличения, и точность его определения затруднена наложением полосы поглощения фенильного радикала у атома кремния при 1127 см^{-1} . Для полиэтилсилоксана, полвалюмоэтилсилоксана и полититаноэтилсилоксана наблюдаются частоты 1109 и 1036 см^{-1} (слабая).

Высокие частоты колебания связи $Si - O -$ у полифенилсилоксана, полвалюмофенилсилоксана, полититанофенилсилоксана, а также у полиэтилсилоксана, полвалюмоэтилсилоксана и полититаноэтилсилоксана могут быть результатом наличия тетрамерных силоксановых циклов, так как для циклотетрасилоксанов, независимо от органических радикалов у кремния, наблюдаются наиболее высокие частоты колебания связи $Si - O$ при $1080-1090\text{ см}^{-1}$ [36, 37]. Наблюдаемое для полифенилсилоксана, полвалюмофенилсилоксана и полититанофенилсилоксана расщепление полосы поглощения на две с частотами 1099 см^{-1} (сильная) и 1059 см^{-1} (слабая) и для полиэтилсилоксана, полвалюмоэтилсилоксана и полититаноэтилсилоксана с частотами 1109 см^{-1} (сильная) и 1036 см^{-1} (слабая) можно объяснить взаимной ориентацией силоксановых циклов в молекуле полимера.

Интересно отметить, что в одной из работ [38] при исследовании инфракрасного спектра поглощения 16-фениллоктаксиспиротитаната было также обнаружено расщепление полосы поглощения $Si - O$ -связи на две с частотами 1098 и 1066 см^{-1} . Повышенную частоту (1098 см^{-1}) авторы считают признаком тетрамерных силоксановых циклов, а расщепление полосы поглощения $Si - O -$ на две они объясняют взаимноперпендикулярным расположением циклов в пространстве.

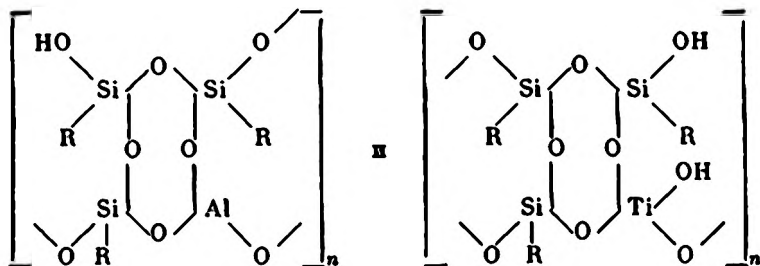
Анализ экспериментально полученных аналитических, физических и термомеханических характеристик полвалюмоорганосилоксанов и полититаноорганосилоксанов и изучение их инфракрасных спектров позволяет считать, что исследованные полиметаллоорганосилоксаны имеют струк-

Таблица 30

в полтитанофенилсилоксана (в %)

Полиалюмофенилсилоксан					Полтитанофенилсилоксан		
без на- гревания	150°; 10 час	200°; 4 часа	300°; 0,25 часа	400°; 0,25 часа	200°; 15 час.	300°; 0,25 часа	400, 0,25 часа
—	—	—	—	—	100	80	Нераство- рим
100	100	4	2	Нераство- рим	—	—	—
100	100	100	85	3	100	92	Нераство- рим
100	100	7	5	Нераство- рим	—	—	—
—	—	—	—	—	100	46,6	Нераство- рим
100	100	91	31	2	—	—	—

туру, в которой отдельные циклы связаны между собой через кислород в сложноциклические полимерные молекулы такого строения



Число циклов в молекуле может значительно изменяться. У полиалюмоэтилсилоксана при молекулярном весе 40 000 оно достигает 130, а у полтитаноэтилсилоксана с молекулярным весом 7000 число циклов в молекуле составляет ~ 25.

Такие сложные циклолинейные структуры молекул полиметаллоорганосилоксанов, обрамленные органическими группами C_2H_5 , C_6H_5 , хорошо растворяются в органических растворителях, но температура их стеклования лежит выше исследованной области температур до 700° С.

8. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Большой теоретический и технический интерес представляет изучение гидролитической стабильности молекулярных цепей, построенных из кремния, кислорода и различных элементов — алюминия, титана, бора, олова и др. Все эти молекулярные цепи образованы из элементов, связи которых имеют заметно выраженный ионный характер, и должны проявлять значительную чувствительность к воде. Между тем на гидролитическую устойчивость связей кремний — кислород — элемент большое влияние оказывает сочетание различных элементов в полимерной цепи и органическое их обрамление.

Была изучена гидролитическая стабильность соединений общей формулы $[(C_2H_5)_3SiO]_n Me$, где символ Me обозначает атом алюминия, титана или олова. Эти соединения представляют интерес как модели по отноше-

вию к полимерам с неорганическими цепями молекул, обрамленными триалкилсилоксановыми группами.

Предварительные качественные данные показали, что гидролиз указанных соединений протекает значительно медленнее, чем гидролиз соответствующих алкоксильных производных алюминия, титана и олова [39]. Так, например, 10%-ный раствор тетраэоксититана при введении 3 молей

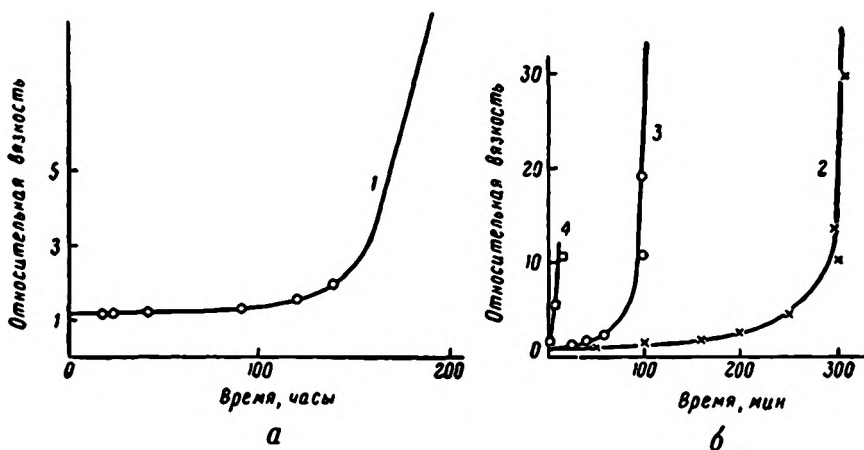


Рис. 32. Гидролиз *трис*-(триэтилсилокс)алюминия:

а: 1 — 2,33 моля воды на 1 моль $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$, б. Различные количества воды на 1 моль $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$: 2 — 2,80 молл; 3 — 3,27 молл; 4 — 3,74 молл.

воды на 1 моль исследуемого вещества превращается в гель в течение нескольких секунд; при гидролизе изопропилата алюминия в этих же условиях выпадает нерастворимый полимер, в то время как *тетракис*-(триэтилсилокс)титан и *трис*-(триэтилсилокс)алюминий гидролизуются в этих условиях очень медленно. Для количественной оценки скорости гидролиза было изучено изменение вязкости 10%-ного раствора указанных веществ при действии различного количества воды. На рис. 32, а и б представлено изменение вязкости 10%-ного раствора *трис*-(триэтилсилокс)алюминия при действии 2,33; 2,80; 3,27 и 3,74 моля воды на 1 моль гидролизуемого вещества. На рис. 33, а, б и в приведены аналогичные данные по гидролизу *тетракис*-(триэтилсилокс)олова и на рис. 34 — по гидролизу *тетракис*-(триэтилсилокс)титана.

Из сопоставления приводимых данных видно, что с наибольшей скоростью гидролизует *тетракис*-(триэтилсилокс)олово, затем *трис*-(триэтилсилокс)алюминий и с наименьшей скоростью — *тетракис*-(триэтилсилокс)титан.

Для количественной оценки скорости гидролиза исследованных соединений можно рассмотреть рис. 32, 33 и 34, на которых приведено изменение вязкости *трис*-(триэтилсилокс)алюминия, *тетракис*-(триэтилсилокс)олова и *тетракис*-(триэтилсилокс)титана при действии 2,33 моля воды на 1 моль вещества. В начальной стадии гидролиза реакция будет направлена главным образом в сторону образования линейных полимеров. Эта стадия изображена на рис. 32, 33, 34 прямолинейным участком кривой. Из двух процессов, одновременно протекающих в системе, реакция гидролиза будет идти медленнее, чем поликонденсация; таким образом, скорость реакции гидролиза будет в первом приближении однозначно определяться вязкостью образующегося раствора полимера, пропорциональной количеству гидролизованых молекул.

Исходя из этих соображений и основываясь на данных, приведенных на рис. 32, 33 и 34, можно вычислить выражение $d\eta/dT$ для прямолинейного участка кривых. Выражение $d\eta/dT = v$ дает величину скорости

гидролиза исследованных соединений, которая может быть вычислена как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой к оси T . Значения ν для исследованных соединений, вычисленные после приведения данных к одному масштабу, показаны в табл. 31.

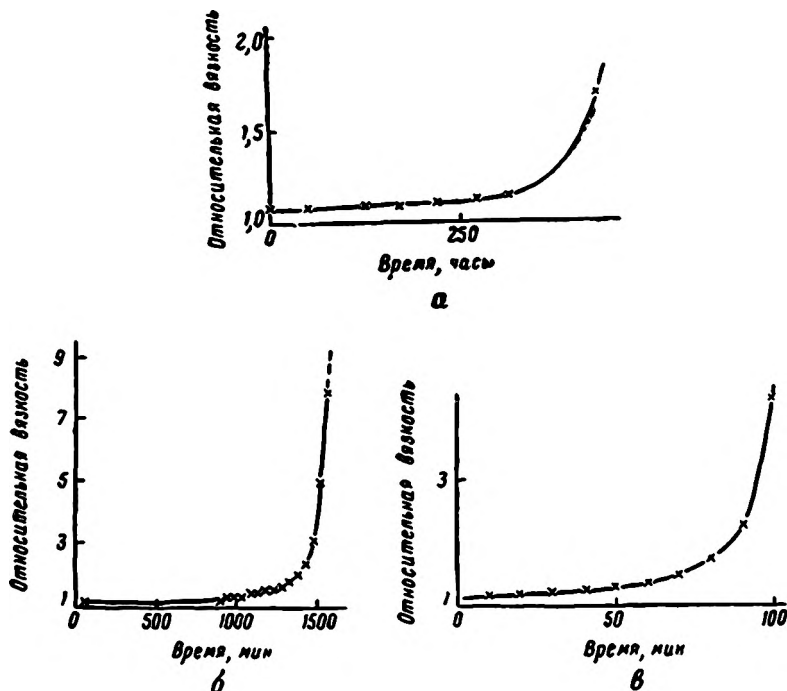


Рис. 33. Гидролиз тетракис-(триэтилсилокси)олова
Различные количества воды на 1 моль $\text{Sn}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$: а — 1,5 моля; б — 2 моля;
в — 2,33 моля.

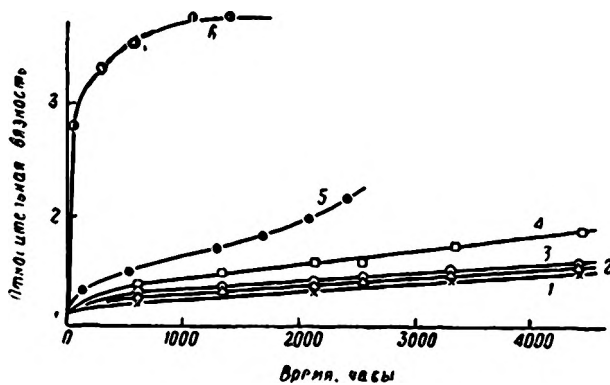


Рис. 34. Гидролиз тетракис-(триэтилсилокси)титана
Различные количества воды на 1 моль $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$: 1 — 2,33 моля;
2 — 2,8 моля; 3 — 3,27 моля; 4 — 3,74 моля; 5 — 7,5 моля;
6 — 15,0 моля.

Полученные данные дают возможность сравнивать скорости гидролиза исследованных веществ. Если принять скорость гидролиза тетракис-(триэтилсилокси)титана за 1, то для остальных соединений она будет иметь значения, приведенные в табл. 32. Из этих данных видно, что с наибольшей скоростью гидролизуются тетракис-(триэтилсилокси)олово, затем трис-(триэтилсилокси)алюминий и наиболее трудно — тетракис-(триэтилсилокси)титан.

Рассмотрим теперь изменение скорости гидролиза с изменением концентрации воды в реакционной среде для всего времени реакции, вплоть до желатинизации раствора или до достижения определенной вязкости.

Таблица 31

Скорость гидролиза

Соединение	$v, \text{ час}^{-1}$	Относительная скорость гидролиза
$\text{Sn}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	$200 \cdot 10^{-3}$	2220
$\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	27,2
$\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	$0,09 \cdot 10^{-3}$	1

Если время желатинизации раствора (или время достижения определенной вязкости) при концентрации воды M равно T , то скорость изменения времени желатинизации с изменением количества взятой воды будет пропорциональна времени желатинизации T . Если обозначить скорость изменения времени желатинизации в зависимости от

количества взятой воды через $dT/d[M]$, то (учитывая, что с увеличением концентрации воды время желатинизации уменьшается) можно составить следующее уравнение:

$$-\frac{dT}{d[M]} = KT. \quad (1)$$

После необходимых преобразований и интегрирования получаем

$$\ln T = -K[M] + C,$$

$$\lg T = A - \frac{K}{2,3}[M] = A - B[M].$$

На рис. 35 представлена зависимость логарифма времени желатинизации от количества взятой в реакцию воды. Как можно видеть из рис. 35, эта зависимость прямолинейна для всех исследованных соединений.

Значение $K = 2,3 \cdot B$ — коэффициента пропорциональности в уравнении (2) — характеризует изменение времени желатинизации с изменением количества взятой воды, или, иначе говоря, является величиной, выражающей изменение скорости гидролиза.

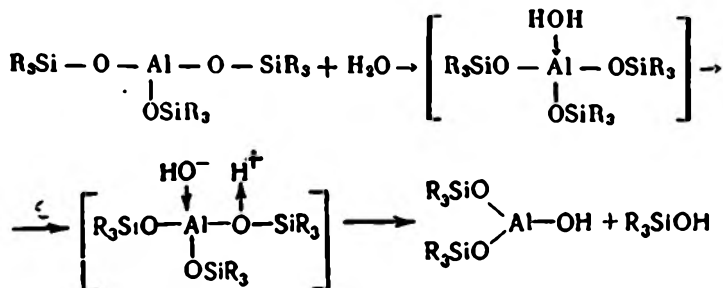
Ниже приведены значения коэффициента K , вычисленные из данных рис. 35.

	Значение K
$\text{Sn}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	8,51
$\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	5,52
$\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$	1,33

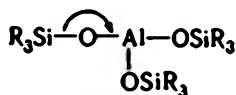
Следует отметить, что для *тетракис*-(триэтилсилокси)титана, для которого в связи с исключительно медленно протекающим гидролизом

время желатинизации не могло быть установлено, все расчеты были проведены для времени, необходимого для достижения удельной вязкости 0,4.

По нашему мнению, механизм гидролиза исследованных соединений заключается в образовании координационного соединения между молекулой воды и молекулой гидролизующего вещества с последующим распадом образовавшегося комплекса по схеме



Значительно более высокая гидролитическая устойчивость исследованных соединений по сравнению с гидролитической устойчивостью алкоксильных производных обусловлена нагнетающим действием положительно поляризованного атома кремния по схеме



в связи с чем образование донорно-акцепторной связи с молекулой воды будет затруднено.

В алкоксильных производных (благодаря амфотерности углерода) смещение электропной плотности имеет противоположный характер,

как это показано на схеме $\text{RCH}_2-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}-\text{Al}-\underset{\text{OR}}{\text{OR}}$. В результате координа-

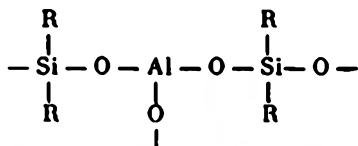
ционное присоединение воды к алкоксильным производным будет происходить значительно легче. Кроме того, способность к образованию промежуточного комплекса будет проявляться тем легче, чем больше радиус атома центрального элемента и чем резче выражен его электроположительный характер.

Таким образом, экспериментально наблюдаемую последовательность в скорости гидролиза, выражаемую убывающим рядом $\text{Sn} > \text{Al} > \text{Ti}$, можно объяснить указанными выше соображениями, а также наличием пространственных затруднений при малом радиусе центрального атома, возникающих из-за присутствия сильно разветвленных триэтилсилоксановых групп.

При изучении гидролитической стабильности различных кремнийорганических соединений было установлено, что связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

при действии кислых реагентов способны расщепляться. Так, связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в гексаметилдисилоксане расщепляется при действии 20%-ного олеума или смеси серной кислоты с хлористым или фтористым аммонием.

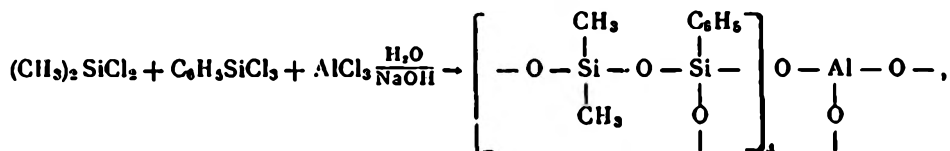
Полиалюмоорганосилоксаны имеют полимерные цепи следующего строения:



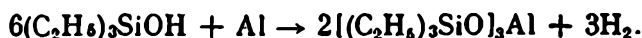
Существование связей $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$ в полимерных цепях полиалюмоорганосилоксанов заметно влияет на их гидролитическую устойчивость.

В литературе имеются данные, что связь $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$ даже в таких сложных соединениях, как алюмосиликаты, разлагается при действии соляной и других кислот. В полиалюмоорганосилоксанах связь $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$ отличается от связи в алюмосиликатах тем, что кислород в этих соединениях связан с кремнием, у которого одна, две или три валентности замещены органическими радикалами. Это, естественно, должно сказаться на стойкости к кислотному расщеплению связи $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$.

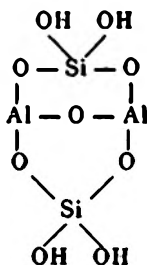
Гидролитическая стабильность полиалюмоорганосилоксанов была изучена при действии на полимеры водных растворов соляной кислоты. Для исследования был взят полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксан), полученный совместным гидролизом диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и хлористого алюминия в щелочной среде по схеме



Трис-(триэтилсилокси)алюминий был получен взаимодействием алюминия с триэтилгидроксисилоном по схеме



Исследование реакции расщепления связей $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$ при действии соляной кислоты проводилось в сравнении с каолином, который, по данным Вернадского [40], имеет следующую формулу:



Из литературы известно, что при нагревании каолина с 10%-ной соляной кислотой в течение 10 час. на кипящей водяной бане удастся разрушить связь $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$. В описываемых опытах расщепление связей

>Si-O-Al< в *трис*-(триэтилсилокси)алюминии, полпалюмокси-тетра(диметилфенилдисилоксане) и каолине проводилось [41, 42] соляной кислотой с концентрацией 10, 20 и 30% при температуре 96° С. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 36, а, б и в, показывают,

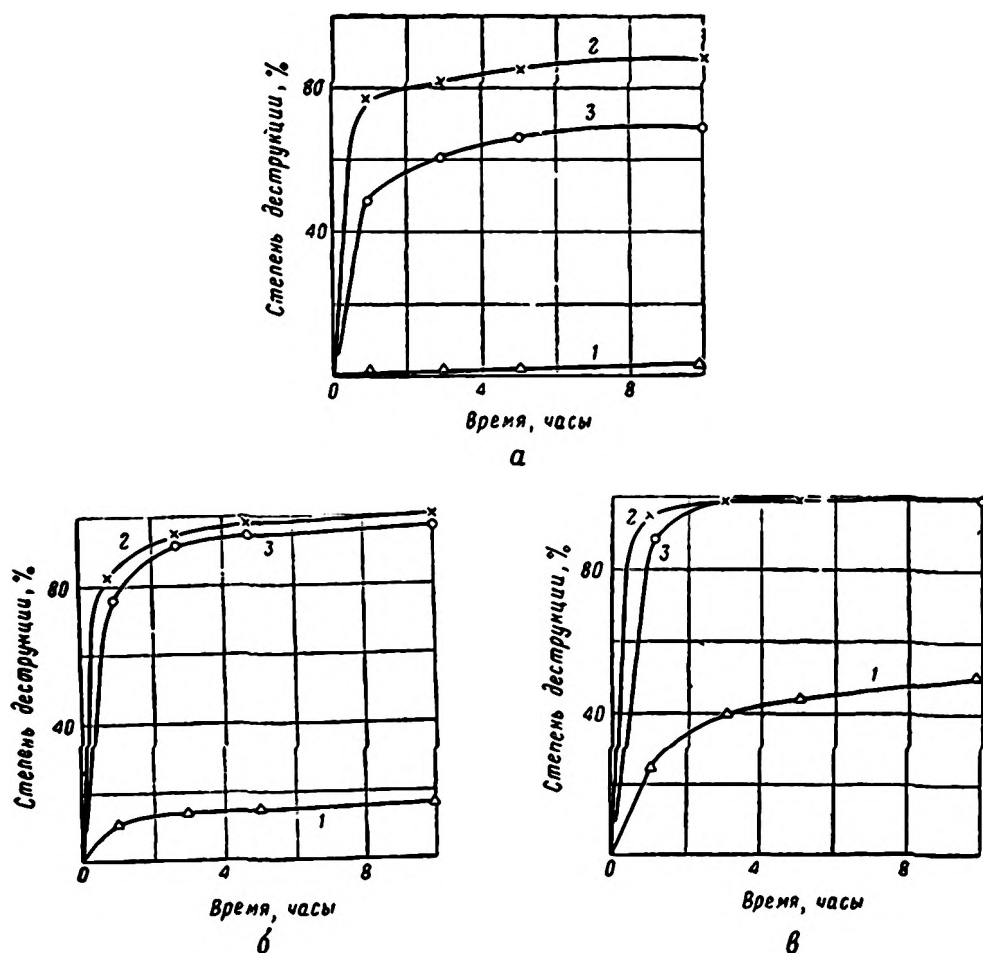


Рис. 36. Расщепление связей Si-O-Ti и Si-O-Al в полпалюмофенилсилоксане (1), полпалюмофенилсилоксане (2), полпалюмоэтилсилоксане (3).

Концентрация соляной кислоты: а — 10%; б — 20%; в — 30%.

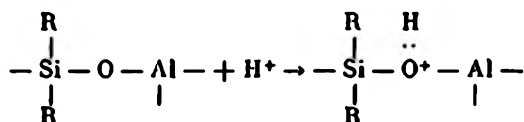
что при действии 10%-ной соляной кислоты в течение 1 часа связь >Si-O-Al< в полпалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 54,4%, в *трис*-(триэтилсилокси)алюминии — на 79% и в каолине — на 90,8%. После 5 час. действия 10%-ной соляной кислоты эта связь разрушается на 65, 90,5 и 100% соответственно, а после действия кислоты в течение 10 час. в полпалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) связь разрушается на 70% и в *трис*-(триэтилсилоксан)алюминии — на 91%. Длительное действие кислоты в течение 22 час. разрушает связь >Si-O-Al< в полпалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) только на 79%.

При действии 20%-ной соляной кислоты в течение 1 часа связь

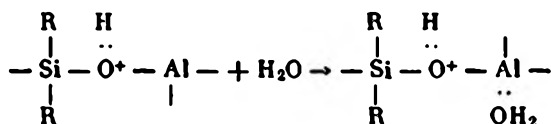
>Si-O-Al< в полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 59,9%, в *трис*-(триэтилсилокси)алюминии — на 86,5% и в каолине — на 87,5%. После 5 час. действия 20%-ной соляной кислоты эта связь разрушается на 69,0; 98,7 и 100% соответственно, а после действия кислоты в течение 10 час. в полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) связь разрушается на 72,0% и в *трис*-(триэтилсилокси)алюминии — на 99,2%. При действии 30%-ной соляной кислоты в течение 1 часа связь

>Si-O-Al< в полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 67,2%, в *трис*-(триэтилсилокси)алюминии — на 93,1% и в каолине на 100%. После 10 час. действия 30%-ной соляной кислоты эта связь разрушается на 72 и 100% соответственно. Разрыв связи >Si-O-Al<

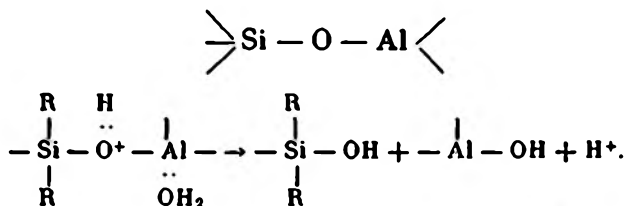
в полиметаллоорганосилоксанах протекает по следующему механизму: в начальной стадии протон кислоты взаимодействует с кислородом алюмосилоксановой связи с образованием оксониевого соединения, в котором алюминий обладает повышенной электрофильной активностью



Оксониевое соединение реагирует с водой с образованием переходного комплекса по схеме



Образовавшийся переходный комплекс далее распадается с разрывом связи



Полученные результаты показывают, что связь >Si-O-Al< в полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксане) более стойка к действию соляной кислоты, чем в каолине и *трис*-(триэтилсилокси)алюминии. Это объясняется тем, что при действии кислоты на полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксан) имеют место две реакции: первая — реакция разрыва связи >Si-O-Al< и вторая — реакция междумолекулярной конденсации образовавшихся гидроксильных групп у атома кремния. Вторая реакция приводит к образованию сложных полимерных молекул из осколков цепей полиалюмоокситетра(диметилфенилдисилоксана), которые создают пространственные трудности для развития процесса кислотного гидролиза связей >Si-O-Al< .

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. М., Металлургия, 1952.
2. L. Pauling. The Nature of the Chemical bond. N. Y., 1949, p. 53.
3. H. Gilman, G. Dann. Chem. Rev., 52, 77 (1953).
4. G. Swain, R. Steve, R. Jones. J. Am. Chem. Soc., 71, 965 (1949).
5. E. Rochow. Chemistry of the Silicones. N. Y., 1946.
6. R. Kriebble, J. Elliot. J. Am. Chem. Soc., 67, 1811 (1945).
7. N. Wright, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
8. D. Atkins, C. Murphy, C. Saunders. Ind. Eng. Chem., 39, 1395 (1947).
9. C. Murphy, C. Saunders, D. Smith. Ind. Eng. Chem., 42, 2462 (1950).
10. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз, 1949, стр. 228.
11. W. Patnode, D. Wilcock. J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
12. К. А. Андрианов и Н. Н. Соколов. ЖПХ, № 6, 9 (1955).
13. A. Barry. J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
14. H. Fox, P. Taylor. Ind. Eng. Chem., 39, 1401 (1947).
15. E. Barker, A. Barry, M. Hunter. Ind. Eng. Chem., 38, 1117 (1946).
16. L. Bass, T. Kauppi. Proc. Instn. Radio Engrs., 33, 441 (1945).
17. O. Young, C. Dickerman. Ind. Eng. Chem., 46, 364 (1954).
18. E. Warrick, M. Hunter, A. Barry. Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
19. К. А. Андрианов и Г. Е. Голубков. ЖТФ, 26, 1688 (1956).
20. Г. Е. Голубков, К. А. Андрианов. Высокомол. соедин., 1, 1274 (1959).
21. Y. Hoffman. J. Am. Chem. Soc., 75, 6313 (1953).
22. Г. Е. Голубков, К. А. Андрианов. Высокомол. соедин., 1, 1276 (1959).
23. A. Barry. J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
24. M. Hunter, E. Warrick, J. Hyde, C. Currie. J. Am. Chem. Soc., 68, 2284 (1946).
25. J. Spreier. J. Am. Chem. Soc., 71, 273 (1949).
26. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. М. Чернякова. Вестник электропром., № 6, 10 (1945); Электричество, № 4, 39 (1946).
27. M. Hunter, M. Gordon, A. Barry, J. Hyde, R. Heidenreich. Ind. Eng. Chem., 39, 1389 (1947).
28. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова. Кремнийорганические полимерные продукты для промышленности, ч. II. М., ЦБТИ, Госэнергоиздат, 1946, стр. 86.
29. К. А. Андрианов, В. А. Одынец. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 684 (1957).
30. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 941 (1958).
31. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 569 (1957).
32. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович. ДАН СССР, 118, 1124 (1958).
33. R. Kriebble, J. Elliot. J. Am. Chem. Soc., 68, 2291 (1946).
34. К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1033 (1954).
35. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 3996 (1955).
36. C. Joung, P. Servais, C. Currie, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
37. N. Wright, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
38. V. Zeitler, C. Brown. J. Am. Chem. Soc., 79, 4618 (1957); J. Phys. chem., 61, 1174 (1957).
39. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Высокомол. соедин., 1, 894 (1959).
40. В. И. Вернадский, С. М. Курбатов. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л. — М., ОНТИ, 1937.
41. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 74 (1956).
42. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович. Высокомол. соедин., 1, 743 (1959).

Глава III

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Полиорганосилоксаны представляют собой огромную по числу и важную по научному и техническому значению группу высокомолекулярных соединений. К этой группе принадлежат такие полимеры, молекулярные цепи которых построены из атомов кремния и кислорода и обрамлены различными органическими группами. Полиорганосилоксаны могут иметь линейные или разветвленные (сшитые и пространственные) главные цепи молекул.

Полиорганосилоксаны получают различными способами, из которых важнейшими являются: 1) гидролитическая поликонденсация; 2) гетерофункциональная поликонденсация; 3) реакция обменного разложения; 4) реакция каталитической полимеризации циклов; 5) действие на кремнийорганические мономеры кислот, альдегидов и кетонов.

1. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (ГИДРОЛИЗ)

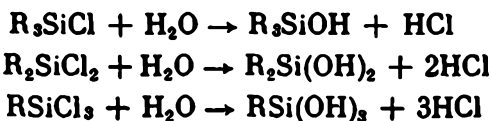
Реакция гидролитической поликонденсации основана на отщеплении функциональных групп у атома кремния под действием воды. Как уже указывалось выше, электроотрицательность кремния меньше, чем углерода, а поляризуемость его электронной оболочки больше. Поэтому связи кремния с некоторыми элементами и группами в значительной степени поляризованы и легко разрываются при действии воды. Особенно легко гидролизуются соединения, содержащие связанные с кремнием атомы галлоидов, или группы OR, OCOR, NH_2 , HNK , SR, OSO_3H и т. д.

Таким образом, гидролиз многих мономерных кремнийорганических соединений является важным методом синтеза полиорганосилоксанов.

Реакция образования полиорганосилоксанов очень часто проходит через стадию частичного гидролиза с последующей поликонденсацией или полимеризацией получаемых при гидролизе продуктов.

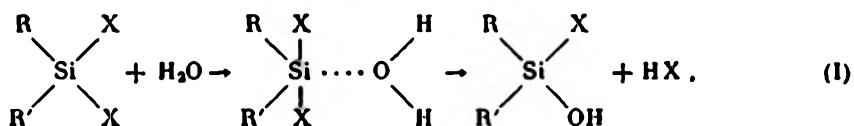
Одной из важнейших принципиальных проблем при гидролизе ди- и трифункциональных кремнийорганических мономеров является большая склонность продуктов гидролиза к циклизации. Эта особенность осложняет процесс получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Для синтеза полиорганосилоксанов методом гидролитической поликонденсации широко используются алкил- и арилгалогенсиланы или алкил- и арилзамещенные эфиры ортокремневой кислоты.

При действии воды на алкил- или арилхлорсиланы происходит гидролитическое отщепление атомов хлора и образование нестойких промежуточных продуктов гидролиза — триалкил-(арил)-гидроксисиланов, диалкил-(арил)-дигидроксисиланов и алкил-(арил)-тригидроксисиланов; в мономерном виде известны триалкилгидроксисиланы, диалкил- и диарилгидроксисиланы и арилтригидроксисиланы:



В присутствии соляной кислоты гидролиз всегда приводит к образованию конденсированных продуктов: в первом случае дисилоксанов, во втором — линейных или циклических соединений и в третьем — разветвленных полиорганосилоксанов.

Наиболее удобным способом изучения процессов, происходящих при образовании полиорганосилоксанов в процессе гидролиза алкил-(арил)хлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты, является проведение гидролиза в условиях, при которых вода берется в количестве, недостаточном для завершения реакции. Такой метод, впервые примененный в 1938 г. для изучения механизма гидролиза алкилтриэтоксисиланов [1] и впоследствии для диалкилдиэтоксисиланов, позволил установить что при взаимодействии кремнийорганического соединения с недостаточным количеством воды в первый момент происходит следующая реакция:

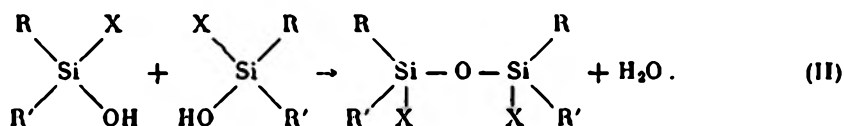


где R — радикал;

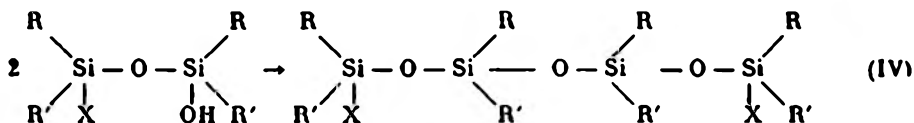
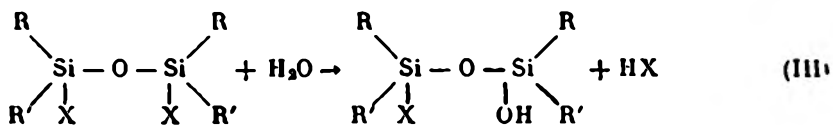
R' — радикал, алкоксильная или другая группа;

X — функциональная (алкоксильная) группа или атом галогена.

Гидролиз сопровождается конденсацией с образованием силоксановой связи:



Продолжение процесса частичного гидролиза и ступенчатой конденсации приводит к образованию полиорганосилоксана преимущественно линейной структуры:

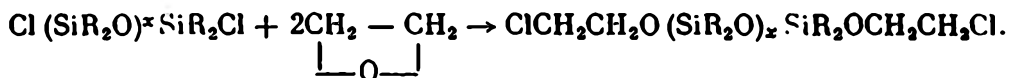


Таким образом, продуктом ступенчатой реакции частичного гидролиза и конденсации является смесь полиорганосилоксанов — полимергомологов общей формулы $\text{X}(\text{RR}'\text{SiO})_x\text{SiRR}'\text{X}$ с функциональными группами на концах цепи.

Рассмотренный выше механизм частичного гидролиза диалкилдиэтоксисиланов и алкилтриэтоксисиланов полностью подтверждается при исследовании процесса гидролиза диметилдиэтоксисилана и метилтриэтоксисилана [2], а также диметилдихлорсилана [3], четыреххлористого кремния [4] и эфиров ортокремневой кислоты [5]. При взаимодействии 1 моля диметилдиэтоксисилана с 0,75 молями воды в щелочной среде

продуктом реакции является смесь полидиметилсилоксанов, имеющих общую формулу $C_2H_5O[Si(CH_3)_2O]_xC_2H_5$.

Функциональные группы в продуктах частичного гидролиза сохраняют свои химические свойства. Например, атомы хлора в α, ω -дихлорполидиорганосилоксане легко заменяются на хлоратоксигруппу при действии окиси этилена:

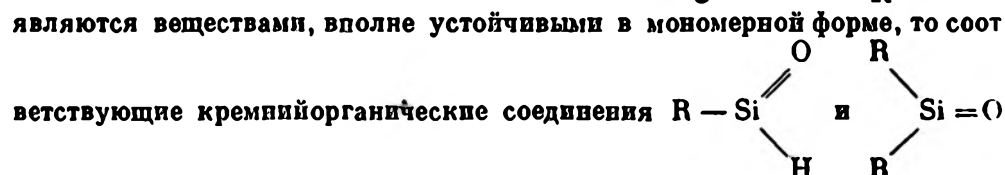


Так же как и для соответствующих алкилхлорсиланов, этот процесс в случае α, ω -дихлорполидиорганосилоксана полностью заканчивается при температуре 50—60° С.

При исследовании скорости гидролиза алкилгалогенсиланов в избытке воды посредством определения теплового эффекта реакции было установлено [6], что при гидролизе в избытке воды уже в начале процесса имеет место полное замещение галогенов на гидроксильные группы и образование гидроксильных производных, которые легко конденсируются с выделением воды



Сопоставление свойств некоторых классов органических и кремнийорганических соединений, содержащих кислород, показывает, что кремнийорганические соединения отличаются несравненно большей склон-



При изучении масс-спектрограмм [7], полученных при анализе продуктов распада октаметилциклотетрасилоксана и полидиметилсилоксана, было установлено, что в ионизационной камере масс-спектрометра образуются значительные количества диметилсиланона $[(CH_3)_2SiO]^+$ и димера формулы $[(CH_3)_2SiO]_2^+$, что косвенно подтверждает возможность их существования. Не приводя здесь перечня всех наблюдавшихся в камере частиц, укажем лишь те, которые характеризуют распад силоксановой связи полимера. Количества их даны в процентах к общему количеству продуктов распада.

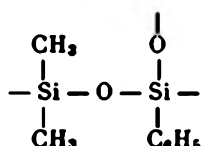
Частицы, наблюдавшиеся при распаде октаметилциклотетрасилоксана	Содержание частиц в продуктах распада, %
$[(CH_3)_2SiO]^+$	5,6
$[(CH_3)_2SiO]_2^+$	5,2
$[(CH_3)_2SiO]_3^+$	5,6
$[(CH_3)_2SiO]_4^+$	6,2

Кроме того, в камере были обнаружены в различной степени дегидрогенизированные осколки октаметилциклотетрасилоксана. Полидиметилсилоксан был взят для исследования в виде эластомера и в виде вулканизированной резины с наполнителем. При исследовании деструкции резины на масс-спектрометре было установлено присутствие следующих частиц:

	Содержание частиц при 150° С	Содержание частиц при 250° С
$[(CH_3)_2SiO]^+$	4,9	3,6
$[(CH_3)_2SiO]_2^+$	3,7	4,2

Исследование эластомера дало примерно ту же картину. Эти данные показывают, что распад октаметилциклотетрасилоксана и полидиметилсилоксана происходит по звеньям основной структурной единицы цепи полимера, причем в полидиметилсилоксане отрывается от 1 до 4 диметилсилоксановых звеньев.

При масс-спектрометрическом исследовании при 200° С полидиметилфенилсилоксановой смолы, молекулы которой состоят из звеньев



удалось обнаружить следующие частицы состава $[(CH_3)_2SiO]^+$ в количестве 4,2% и частицы состава $[C_6H_5SiO]_2^+$ в количестве 4,6%.

При распаде полидиэтилсилоксана образуются частицы с массой, равной диэтилсиланону $[(C_2H_5)_2SiO]^+$, при распаде полидибутилсилоксана — частицы, эквивалентные дибутилсиланону $[(C_4H_9)_2SiO]^+$, и при распаде диамилсилоксана — частицы, соответствующие по массе диамилсиланону $[(C_8H_{17})_2SiO]^+$.

Гидроксилсодержащие соединения углерода, имеющие одну связанную с атомом углерода гидроксильную группу, например спирты, — устойчивые вещества. Соответствующие кремнийорганические соединения — гидроксисиланы (например триалкилгидроксисиланы) — неустойчивые соединения, которые легко конденсируются в дисилоксаны непосредственно в момент образования.

Получить соединения с двумя и тремя гидроксильными группами у одного атома углерода за редкими исключениями не удастся, так как такие органические соединения неустойчивы и немедленно вступают в реакцию внутримолекулярной дегидратации с образованием устойчивого альдегида или кетона.

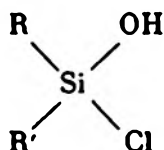
Кремний в противоположность углероду способен удерживать две, три и четыре гидроксильные группы. Так, например, получены и выделены в индивидуальном состоянии многие диалкил-(диарил)-дигидроксисиланы и соединения с тремя гидроксильными группами у кремния, например фенилтригидроксисилан и дихлорфенилтригидроксисилан. Известны также условия существования мономерной ортокремневой кислоты в водных растворах. В отличие от органических соединений при отщеплении воды из молекул диалкил-(арил)-дигидроксисиланов образуются не мономерные, а полимерные продукты — полиорганосилоксаны.

Органические соединения, содержащие два или три гидроксильных у одного атома углерода, отщепляют воду с образованием мономерных альдегидов и кетонов или кислот (исключение представляет хлоральгидрат $Cl_2CCH(OH)_2$). Алкилтригидроксисиланы обладают еще большей (чем

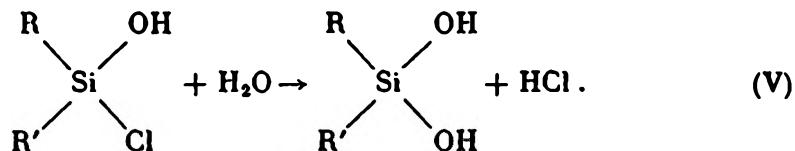
моно- и дигидроксисоединения) склонностью к междумолекулярному отщеплению воды и образованию сложных полимерных молекул.

Учитывая, что при распаде полиорганосилоксанов наблюдается образование частиц состава $[R_2SiO]^+$, а также принимая во внимание образование циклических соединений при деструкции полидиметилсилоксанов в вакууме и другие экспериментальные данные, можно высказать следующие основные положения, определяющие механизм гидролиза кремнийорганических мономеров и превращения их в высокомолекулярные соединения.

Образующийся в начальный момент гидролиза диалкилдигалогендсилан диалкилхлоргидроксисилан или диалкилалкоксигидроксисилан



(см. реакцию I на стр. 107) может далее реагировать или по схеме ступенчатой конденсации (II) или по схеме полного гидролиза (V) [8]



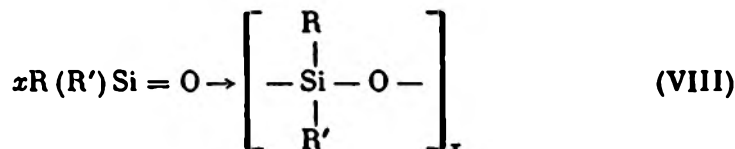
Нестойкий промежуточный продукт реакции — диалкилдигидроксисилан — может вступать в реакцию ступенчатой поликонденсации с образованием дигидроксиполморганосилоксана:



$OSi(R)(R')OSi(R)(R')OH + H_2O$ и т. д. или в реакцию внутримолекулярной дегидратации: (VII)



Образующийся нестойкий мономер немедленно полимеризуется, давая смесь циклических низкомолекулярных и высокомолекулярных полидиалкилсилоксанов



Таким образом, фактически могут иметь место два конкурирующих направления реакции:

А) ступенчатая конденсация продуктов полного или частичного гидролиза, которая приводит к образованию полимеров с преобладанием соединений линейной структуры (реакции II—VI);

Б) внутримолекулярная дегидратация продуктов полного гидролиза с образованием нестойких мономерных диалкил-(диарил)-силанов, которые немедленно полимеризуются и образуют смесь циклических низкомолекулярных, а также высокомолекулярных полиорганосилоксанов (реакция VII—VIII).

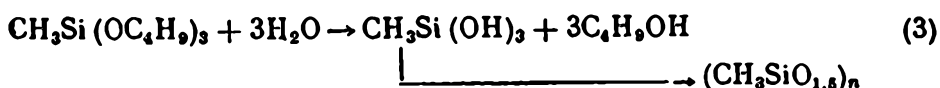
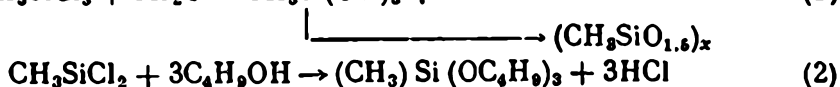
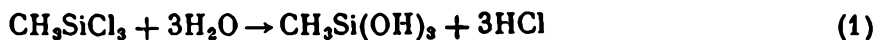
В условиях частичного гидролиза, как правило, реакция идет преимущественно по направлению А. При полном гидролизе имеют место оба

конкурирующих направления реакции (А и Б), причем, в зависимости от условий, процесс может быть направлен в основном или по схеме А, и тогда циклизация сводится к минимуму, или в основном по схеме Б, в тогда получаются преимущественно циклические полимеры. Примеры, иллюстрирующие влияние условий проведения реакции на преобладание того или иного направления, разбираются ниже. Экспериментальные данные по гидролизу различных кремнийорганических соединений соответствуют приведенным схемам, однако окончательно выявление механизма процесса связано с рядом серьезных затруднений, обусловленных исключительной активностью мономерных кремнийорганических кислородсодержащих соединений в реакциях поликонденсации и полимеризации.

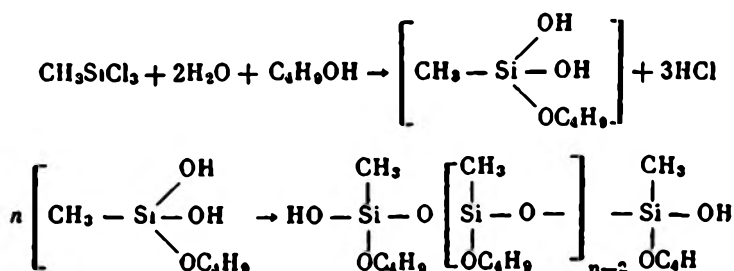
Так, например, скорость гидролиза алкилхлорсиланов настолько велика, что продукты частичного гидролиза и конденсации диалкилхлорсиланов могут быть получены только при проведении реакции с недостаточным количеством воды по уравнению



Состав и свойства образующихся в результате гидролиза полимерных продуктов в значительной степени зависят от условий реакции, кислотности среды, присутствия растворителя, его полярности и т. д. Так, например, при гидролизе метилтрихлорсилана ледяной водой или водяным паром в присутствии растворителя образуется неплавкое аморфное вещество эмпирического состава $(CH_3SiO_{1.5})_x$. Если гидролиз метилтрихлорсилана проводить путем постепенного приливания его в эмульсию воды и бутилового спирта при хорошем перемешивании, образуется растворимое в органических растворителях вязкое смолообразное вещество, которое при непродолжительном нагревании при $150^\circ C$ теряет способность плавиться и растворяется в органических растворителях. Такое различие в свойствах продуктов, образующихся в результате почти одинаковых химических процессов, можно объяснить тем, что при введении метилтрихлорсилана в водно-спиртовую эмульсию, в системе вода — метилтрихлорсилан — бутиловый спирт протекают одновременно три конкурирующих между собой процесса, скорости которых существенно отличаются друг от друга:

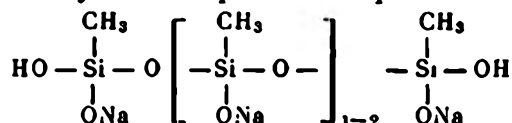


В то время как скорости первых двух реакций велики, третья реакция идет значительно медленнее. В результате этого процесс протекает по следующей схеме:



Количество бутоксильных групп в полимере определяется соотношением между взятыми в реакцию метилтрихлорсиланом, водой и бутаноловым спиртом. Практически их содержание в полимере колеблется от 0,1 до 0,3 на каждый атом кремния. Однако принципиальное их значение состоит в том, что, блокируя часть точек, где могут образоваться гидроксильные группы, бутоксильные группы затрудняют возможность роста молекулы в поперечном направлении.

Аналогичные явления имеют место при гидролизе метилтрихлорсилана водным раствором щелочи, взятым в избытке (например 4 моля на 1 моль метилтрихлорсилана.) При этой реакции блокирующими являются ионы натрия, которые образуют в полимере силанолатные группы, препятствующие росту молекул в поперечном направлении:



Влияние полярности растворителя на процесс гидролиза алкилгалогидсиланов исследовано лишь в общем виде. При гидролизе метилтригалогидсиланов водой при комнатной или повышенной температуре в отсутствие активных растворителей — эфира, диоксиана или спиртов — образуются неплавкие и нерастворимые полимерные продукты в виде аморфных осадков. Присутствие инертных растворителей — бензола, толуола и т. п. — не оказывает влияния на свойства полученного продукта. Так как первичные продукты гидролиза — метилтригидроксисиланы — являются веществами, хорошо растворимыми в воде, спиртах, эфирах, процесс конденсации мономерных молекул в отсутствие активных растворителей протекает с большей скоростью в водной фазе, причем образующийся полимер выпадает в осадок.

При наличии активных органических растворителей, растворяющих как мономерные, так и полимерные продукты, конденсация протекает в органической фазе, в гомогенной среде, исключающей возможность выпадения осадков. Для практических целей при гидролизе алкилтригалогидсиланов используются смеси активных растворителей — спиртов или эфиров с неактивными ароматическими углеводородами. Свойства полимеров зависят также и от функциональности конденсирующейся системы.

Реакция гидролиза замещенных эфиров ортокремневой кислоты одой проходит по схеме, которую в общем виде можно написать так:



Промежуточные продукты гидролиза и конденсации замещенных эфиров ортокремневой кислоты были выделены и исследованы [9]. Скорость гидролиза замещенных эфиров ортокремневой кислоты меньше, чем у алкил- и арилгалогидсиланов, и зависит от структуры мономера, размера и числа органических радикалов, связанных с атомом кремния. Увеличение числа радикалов замедляет скорости гидролиза алкоксигрупп и конденсации продуктов гидролиза, причем тем в большей степени, чем больше число радикалов и их величина. Особенно большое влияние на скорость гидролиза и конденсации оказывает присутствие больших или разветвленных радикалов; при гидролизе замещенных эфиров такого типа существенную роль играет уже пространственный фактор.

Характер полимерных продуктов, образующихся при гидролизе и поликонденсации, определяется также функциональностью системы. Функциональность смесей является промежуточной величиной между функциональностями отдельных компонентов. Например, функциональность смеси, состоящей из 1 моля диэтилдиэтоксисилана и 1 моля триэтил-

этоксисилана, равна 1,5; в общем же случае функциональность системы может быть найдена по формуле

$$j = \frac{M + 2D + 3T + 4Q}{M + D + T + Q},$$

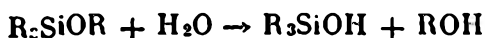
где M , D , T и Q — число молей моно-, ди-, три- и тетрафункциональных компонентов в смеси.

Чем выше функциональность системы, тем больше молекулярный вес продукта гидролиза (для систем с одинаковыми органическими радикалами) и тем ближе по своей структуре и свойствам он приближается к продукту гидролиза эфиров ортокремневой кислоты — спликагелю.

При изучении механизма образования кремнийорганических полимеров — полиорганосилоксанов — необходимо рассмотреть особенности, которые характерны для процессов гидролиза соединений различной функциональности. Поэтому далее мы описываем процессы гидролиза и совместного гидролиза алкил- и арилгалондсиланов и замещенных эфиров ортокремневой кислоты с различной функциональностью — дифункциональных и трифункциональных соединений и смесей с различной функциональностью.

2. ГИДРОЛИЗ АЛКИЛ(АРИЛ)ГАЛОИДСИЛАНОВ И ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ МЕНЬШЕ ДВУХ

При действии воды на монофункциональные замещенные эфиры ортокремневой кислоты образуется только гексаалкилдисилоксан:



Промежуточные продукты гидролиза — триалкилгидроэтоксисиланы, вероятно, могут быть выделены при проведении процесса в слабощелочной среде, однако в литературе описано получение триалкилгидроксисиланов только из триалкил-(арил)-хлорсиланов или их триалкил-(арил)-силанолатов. Трудности получения триалкилгидроксисиланов из замещенных эфиров связаны, вероятно, с тем, что наличие трех органических радикалов у атомов кремния значительно уменьшает подвижность алкоксигруппы, и для проведения гидролиза требуется применение катализаторов — кислот или щелочей. Присутствие кислот и щелочей резко ускоряет процесс конденсации, в связи с чем основным продуктом реакции является гексаалкилдисилоксан.

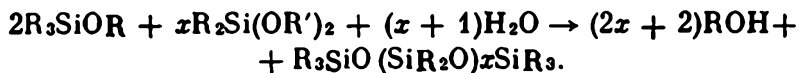
Метильные радикалы ослабляют реакционную способность алкоксильной группы в процессе гидролиза в минимальной степени, однако скорость конденсации триметилгидроксисилана велика, и при гидролизе триметилэтоксисилана водой в присутствии соляной или серной кислот продуктом реакции является только гексаметилдисилоксан.

Практическое значение монофункциональных соединений обусловлено применением их для замыкания цепей полиорганосилоксанов. Процесс получения полимеров, в молекулах которых концы силоксановых цепей замкнуты монофункциональными группами, может быть осуществлен при каталитической перегруппировке смеси гексаалкилдисилоксанов и продуктов гидролиза дифункциональных соединений, или согидролизом смеси монофункциональных соединений с ди- и трифункциональными соединениями, т. е. такой смеси, среднее значение функциональности которой находится в пределах от 1 до 2.

Варьируя соотношения между монофункциональными соединениями и соединениями с большей функциональностью (вплоть до

тетрафункциональных), можно получать жидкие полиорганосилоксаны, имеющие большую или меньшую длину силоксановой цепи и обладающие как линейной, так и разветвленной структурой.

Полимеры линейной структуры получают гидролизом смеси триалкилалкоксиланов и диалкилдиалкоксиланов:



При изменении соотношения между моно- и дифункциональными замещенными эфирами общая функциональность системы может варьировать в пределах между 1 и 2; при этом соответственно изменяется средняя длина силоксановой цепи образующегося соединения.

Следует учитывать, что гидролиз смеси двух соединений с разной функциональностью не может быть точно отображен какой-либо одной химической реакцией, например приведенной выше. Во всех случаях в результате гидролиза образуются сложные смеси, в состав которых входят линейные соединения с различной длиной силоксановой цепи. Однако в качестве основного продукта реакции получается полимер, в котором число атомов кремния определяется соотношением между количеством моно- и дифункциональных соединений. Число атомов кремния в основном соединении может быть рассчитано. Для составления уравнения используем следующее рассуждение.

Представим себе, что молекула полимера $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_3$, полученного по приведенной выше реакции, разделена на две равные части. Количество дифункциональных структурных единиц в каждой части, равное отношению между количеством ди- и монофункциональных структурных единиц в молекуле, будет равно отношению числа молей дифункционального компонента к числу молей монофункционального компонента $\left(\frac{D}{M}\right)$; при том количество структурных единиц в каждой части полимера будет, очевидно, на единицу больше, а общее число силоксанных звеньев в цепи полимера (число атомов кремния) составит:

$$x = 2\left(\frac{D}{M} + 1\right), \quad (1)$$

где D — число молей дифункционального компонента; M — число молей монофункционального компонента.

В рассматриваемом случае уравнение для подсчета средней функциональности системы, состоящей из смеси моно- и дифункциональных соединений, принимает вид:

$$\Phi = \frac{M + 2D}{M + D} \text{ или } \Phi = \frac{1 + \frac{2D}{M}}{1 + \frac{D}{M}}. \quad (2)$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), можно получить зависимость числа звеньев силоксановой цепи от средней функциональности системы:

$$x = \frac{2}{2 - \Phi}. \quad (3)$$

Для монофункциональных соединений ($\Phi = 1$) решение уравнения приводит к тому, что число атомов кремния в цепи должно равняться двум: это соответствует образованию дисилоксана. При увеличении функциональности среднее число силоксановых звеньев в цепи возрастает, и при $\Phi = 2$ теоретически равно бесконечности. Как указывалось выше, фактически продуктом реакции является полидисперсная смесь, содержащая также циклические полимеры, в связи с чем при функциональности

системы, близкой к двум, фактическая средняя длина цепи оказывается ниже расчетной.

Приведем пример получения полимеров с относительно небольшим средним молекулярным весом [10] методом гидролиза смеси с функциональностью менее двух. Смесь, состоящую из 1393 г диметилдиэтоксисилана и 1110 г триметилэтоксисилана ($\Phi = 1,5$) обрабатывают раствором 7,5 г едкого натра в 254 г воды в течение 1 часа, перемешивая при температуре 40—65°С. Затем к смеси добавляют 50 мл воды и нагревают 2 часа с обратным холодильником при температуре кипения. При ректификации продуктов реакции выделяют ряд индивидуальных полиметилсилоксанов, имеющих общую формулу $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, где $x = 2, 3, 4$ и 5.

Свойства полученных продуктов приведены в табл. 32.

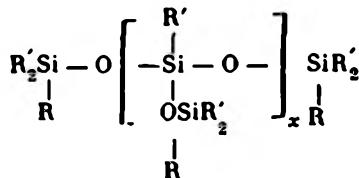
Таблица 32

Физические свойства линейных полиметилсилоксанов
 $(\text{CH}_3)_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Число атомов кремния (x)	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Вязкость (η), сантипуазы	d_4^{20}	n_D^{20}
3	152	—86	1,04	0,8182	1,3822
4	192	—76	1,53	0,8510	1,3872
5	—	—84	—	—	1,3902
6	—	—59	—	—	1,3922
7	—	—63	—	—	1,3952

Приведенная таблица иллюстрирует возможность получения кремний-органических полимеров с заданными физическими свойствами (вязкостью, температурой кипения и т. п.) путем изменения функциональности системы. Описанные реакции позволяют получать жидкие кремнийорганические полимеры, содержащие разнообразные органические радикалы и имеющие различную вязкость.

Системы с функциональностью менее двух могут представлять собой не только смесь моно- и дифункциональных соединений, но также смеси моно- и трифункциональных и даже моно- и тетрафункциональных соединений с преобладанием монофункциональных компонентов. Продуктом гидролиза и поликонденсации таких смесей являются полиорганосилоксаны с разветвленной структурой, как правило, имеющие очень низкие температуры замерзания. Так, например, предложено получать жидкости путем согидролиза диметилфенилэтоксисилана и метилтриэтоксисилана. Продукты реакции представляют собой жидкие полиорганосилоксаны, молекулы которых имеют разветвление в каждой структурной единице:



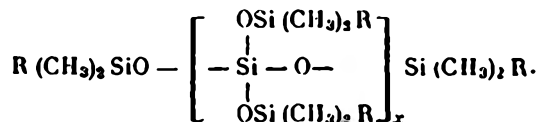
В случае, если наряду с моно- и трифункциональными мономерами в смеси присутствуют также дифункциональные компоненты, образующиеся полиорганосилоксаны имеют разветвления не в каждом звене цепи.

Таблица 33

Оптические свойства некоторых тетра(тривалентных)силанов
 $[\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_n$

Радикал (R)	Температура кипения, °C/мм	Температура плавления, °C	n_{D}^{20} _{15,6}	n_{D}^{50}
CH ₃	91/9	—53	0,875	1,3865
C ₂ H ₅	102/2	—45	0,895	1,4112
C ₆ H ₅	222/5	—62	1,049	1,5178

При согидролизе эфира ортокремневой кислоты со значительными количествами монофункциональных соединений (функциональность смеси менее двух) в присутствии кислоты или щелочи были получены соединения общей формулы $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_n$, свойства которых приведены в табл. 33. Продукты гидролиза, наряду с указанными выше соединениями, содержат также полимеры общей формулы



По литературным данным, образующиеся соединения содержат до 40 атомов кремния в цепи. Они обладают очень малой упругостью пара — до 0,1 мм рт. ст. при 300° C.

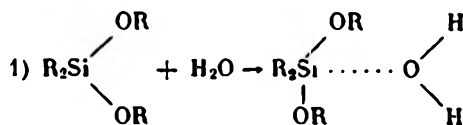
Наиболее существенным фактором при проведении гидролиза смеси различных кремнийорганических соединений является нахождение оптимальных условий, при которых имеет место действительный совместный гидролиз, и продукт реакции содержит в одной молекуле структурные единицы различных мономеров. Если скорости гидролиза и конденсации различных соединений, входящих в состав смеси, приблизительно одинаковы, проведение согидролиза не представляет затруднений. Если же в условиях реакции эти скорости резко различаются, продуктом гидролиза и конденсации является не сополимер, а смесь различных полимеров, не обладающая свойствами, присущими сополимеру.

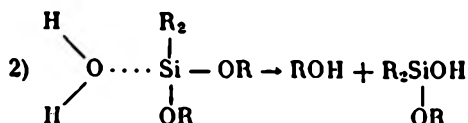
3. ГИДРОЛИЗ И СОГИДРОЛИЗ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СМЕСЕЙ

Если процесс гидролитической поликонденсации монофункциональных замещенных эфиров ортокремневой кислоты или алкил- и арилгалогенсиланов можно описать химическим уравнением, достаточно точно отражающим действительное течение реакции, то взаимодействие воды с диалкилдиалкоксисиланами протекает по значительно более сложной схеме.

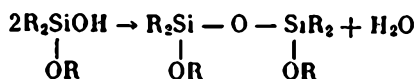
Подробное исследование механизма реакций позволило установить, что гидролиз диалкилдиалкоксисиланов при малом количестве воды сопровождается конденсацией получающихся гидроксипроизводных с образованием высокомолекулярных полиалкилсилоксанов.

При добавлении незначительного количества воды к диалкилдиалкоксисилану имеет место гидролиз одной алкоксигруппы:

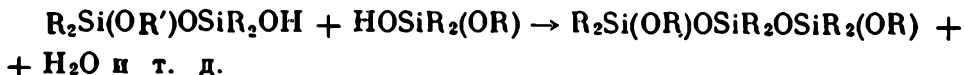
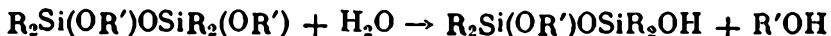




В последующем происходит конденсация продуктов гидролиза



При дальнейшем действии воды процесс протекает по схеме



Таким образом, промежуточными продуктами гидролиза и конденсации являются линейные полидиалкилсилоксаны общей формулы $\text{R}'\text{O}(\text{SiR}_2\text{O})_x\text{R}'$ с концевыми алкоксигруппами [11].

При использовании различных количеств воды в качестве основных продуктов реакции были выделены соединения, приведенные в табл. 34.

Скорость гидролиза показана на рис. 37.

Длина цепи основного продукта реакции (средняя длина цепи полимера) зависит от количества вводимой в реакцию воды и может быть рассчитана по формуле [12].

Примем следующие обозначения: N — число молей гидролизующего продукта; N_1 — число молей введенной в систему воды, равное числу образующихся силоксановых связей.

В результате гидролиза число молей кремнийорганического соединения уменьшится и будет равно разности

$$N - N_1.$$

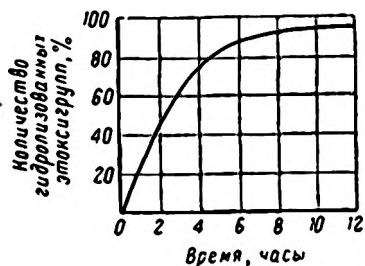


Рис. 37. Зависимость степени гидролиза от его продолжительности.

Таблица 34

Физические свойства выделенных полидиэтилдиэтоксисилоксанов



Число молей воды на 1 моль диэтилдиэтоксисилана	Число атомов кремния в силоксановой цепи (x)	Температура кипения, °С/мм	Содержание этоксильных групп, %
0,75	4	165—172/0,003	18,8
0,85	7	204—212/0,003	11,3
0,87	8	194—202/0,001	10,0
0,90	10	225—232/0,001	8,4

Среднее число атомов кремния в цепи образующегося органосилоксана равно отношению числа молекул до гидролиза к числу молекул после гидролиза, т. е.

$$x = \frac{N}{N - N_1}.$$

Разделив числитель и знаменатель на N и обозначив выражение $\frac{N_1}{N}$

через n_a , получим:

$$x = \frac{1}{1 - n_a},$$

где n_a представляет собой молярную долю воды, взятой в реакцию гидролиза.

Уравнение это, как указывалось, выведено для идеального случая, т. е. для бесконечно малой скорости введения воды и равномерного ее распределения. Практически оказывается, что уравнение справедливо для систем с отношением до 0,9 моля воды на 1 моль кремнийорганического соединения. При больших количествах воды имеет место расхождение между расчетными и экспериментальными данными, связанное с неравномерным ходом реакции в различных зонах, а также с образованием наряду с линейными органосилоксанами некоторого количества циклических силоксанов.

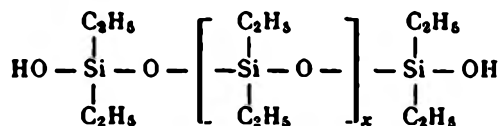
Исследование главных фракций, выделенных фракционированием в глубоком вакууме, показало, что при гидролизе малыми количествами воды полученные продукты представляют собой бесцветные вязкие жидкости. Вязкость их тем больше, чем выше степень конденсации продукта. Все они хорошо растворимы в бензоле, спирте, ацетоне, толуоле и других органических растворителях.

При многократной перегонке главных фракций даже после шестикратного фракционирования не наблюдается изменения температур кипения. Полученные продукты при охлаждении не кристаллизуются, а постепенно затвердевают и превращаются в стеклообразные вещества, что указывает на вероятное присутствие в них незначительных количеств гомологов, затрудняющих процессы кристаллизации.

Молекулы полученных соединений имеют открытую цепь. Доказательством служит хорошее совпадение данных по содержанию этоксильных групп, подтверждающее наличие двух этоксильных групп в молекуле. Линейные полимеры образуются в результате ступенчатого гидролиза диэтилдиэтоксисилана в нейтральной среде при недостатке воды.

Гидролиз при избытке воды и в присутствии соляной кислоты

При гидролизе в избытке воды получают не только линейные, но и циклические полимеры. Так, например, гидролиз диэтилдиэтоксисилана разбавленной соляной кислотой приводит к образованию жидких продуктов, из которых многократным фракционированием в вакууме были выделены циклические пентамер $[(C_2H_5)_2SiO]_5$, октамер $[(C_2H_5)_2SiO]_8$ и линейные полимеры, содержащие гидроксильные группы:



Как было указано выше, продуктом гидролиза алкилалкоксисиланов всегда является полидисперсная смесь полиалкилсилоксанов. Состав полидисперсной смеси может быть рассчитан при условии одинаковой активности алкоксильных групп, присоединенных к атому кремния, и отсутствия образования циклических полимеров. Оба эти условия выполняются в системах со средней степенью полимеризации около 10, получающихся при наличии в системе 0,9 моля воды на 1 моль диалкилдиэтоксисилана. Распределение полимергомологов для таких смесей может быть рассчитано по статистическому уравнению [13]

$$n_x = n_a^{x-1} (1 - n_a),$$

здесь n — молярная доля полиорганосилоксанов со степенью полимеризации x (где x — число атомов кремния в полиорганосилоксане); n_0 — молярная доля воды, взятой для гидролиза.

Гидролиз диметилдиэтоксисилана проходит полностью по схеме, рассмотренной выше на примере диэтилдиэтоксисилана. При взаимодействии диметилдиэтоксисилана с недостаточным для полного гидролиза количеством воды продуктом реакции являются линейные полидиметилсилоксаны состава $C_2H_5O[Si(CH_3)_2O]_xC_2H_5$ с концевыми этоксигруппами. Выделены и исследованы индивидуальные продукты этого типа, содержащие до 11 атомов кремния в молекуле (табл. 35).

Таблица 35

Физические свойства полидиметилсилоксанов общей формулы



Число атомов кремния (x)	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Вязкость при 25° C, пуазы	d_4^{20}	n_D^{20}	Молярная рефракция	Парахор
1	114	—87	0,70	0,0395	1,3805	40,89	369
2	161	—134	0,97	0,8777	1,3880	59,61	532
3	196	—126	1,35	0,9024	1,3922	78,14	687
4	227	—124	1,78	0,9157	1,3950	96,87	850
5	257	—123	2,24	0,9207	1,3964	115,98	1020
6	274	—118	2,75	0,9317	1,3980	134,19	1170
7	292	—112	3,28	0,9364	1,3991	152,92	1330
8	311	—110	3,86	0,9406	1,3992	171,44	1500
9	—	—53	4,50	0,9442	1,4002	190,41	1660
10	—	—100	5,17	0,9471	1,4009	209,13	1810
11	—	—	5,89	0,9495	1,4012	—	—

Гидролиз диметилдиэтоксисилана. К 8051 г (54,4 моля) диметилдиэтоксисилана в течение 2 час. добавляют при перемешивании и температуре до 70° C раствор 21,8 г едкого натра в 733 г воды. После этого смесь кипятят 1 час и разгоняют полученные продукты.

На рис. 38 приведена кривая распределения полимергомологов в продуктах реакции для описанного опыта. Кривая имеет ясно выраженный максимум при числе атомов кремния в цепи, равном четырем. Это указывает, что основным продуктом реакции является октаметилдиэтокситетрасилоксан. Такой результат полностью совпадает с расчетом по приведенной выше формуле:

$$x = \frac{1}{1 - n_0} = \frac{1}{1 - \frac{40,7}{54,5}} \approx 4.$$

Другие полимергомологи получаются в статистических количествах, причем наряду с ними образуется также некоторое количество циклических продуктов — октаметилциклотетрасилоксана и декаметилциклопентасилоксана. Присутствия других циклических соединений в продуктах гидролиза не установлено.

Влияние изменения функциональности системы на скорость гидролиза этоксисиланов показано на рис. 39. При действии избытка воды в спиртовом растворе гидролиз тетраэтоксисилана и этилтриэтоксисилана за 1 час при температуре 60° C проходит более чем на 90% (кривые 1 и 3), тогда

как диэтилдиэтоксисилан (кривая 2) при температуре 90°C гидролизуется на 98% лишь после шестичасового нагревания.

Статистическое распределение полимергомологов в полидисперсной смеси продуктов частичного гидролиза дифункциональных соединений является экспериментальным подтверждением того, что скорость отщепления алкоксигруппы не зависит от длины силоксановой цепочки полимера.

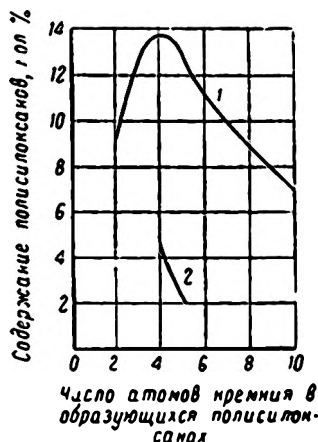


Рис. 38 Распределение полимергомологов, образующихся при гидролизе диметилдиэтоксисилана.

1 — $C_2H_5O [Si(CH_3)_2O]_x C_2H_5$,
2 — $[Si(CH_3)_2SiO]_x$

Трудность гидролитического отщепления остающихся алкоксигрупп не противоречит этому обстоятельству, так как основным фактором, обуславливающим снижение скорости гидролиза в этом случае, является уменьшение концентрации алкоксигрупп. Кроме того, существенным обстоятельством, тормозящим гидролиз, является также увеличение вязкости полимера.

Интересно отметить, что наличие второго органического радикала в исходном, продукте меньше сказывается на скорости реакции конденсации, чем на скорости гидролиза. Поэтому в отличие от трифункциональных соединений скорость процесса конденсации продуктов гидролиза дифункциональных соединений почти не отстает от скорости их гидролиза.

Изучение влияния количества вводимой в реакцию воды на свойства получаемых полимеров показало, что с увеличением количества вводимой в реакцию воды увеличивается количество неперегоняющейся фракции (рис. 40) и уменьшается количество этоксильных групп как в отогнанных, так и в неотгоняющихся

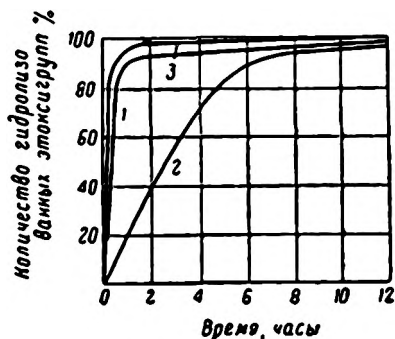


Рис. 39. Зависимость скорости гидролиза этилэтоксисиланов от их функциональности:

1 — $C_2H_5Si(OC_2H_5)_2$,
2 — $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, 3 — $Si(OC_2H_5)_4$

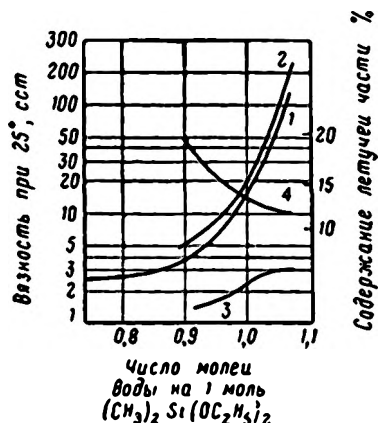


Рис. 40. Влияние количества воды, взятой для гидролиза диметилдиэтоксисилана, на вязкость продуктов гидролиза и на процентное содержание летучей части в продукте гидролиза

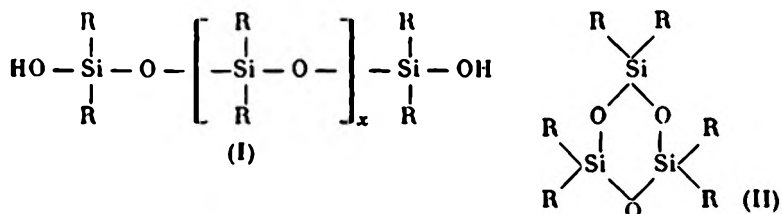
1 — вязкость продукта гидролиза,
2 — вязкость нелетучей части, 3 — вязкость летучей части, 4 — процентное содержание летучей части

фракциях. В результате более глубокого завершения реакции гидролиза увеличиваются молекулярный вес кубового остатка, а также его плотность и коэффициент рефракции.

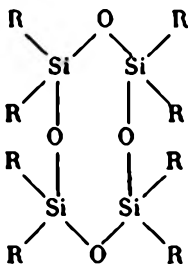
Гидролиз диалкилдихлорсиланов в избытке воды

При гидролизе диалкилдихлорсиланов начальными продуктами реакции являются диалкилдигидроксиланы. В избытке воды и в кислой среде процесс образования полиорганосилоксанов может протекать не только по схеме реакции конденсации, но и по схеме реакций полимеризации. Такое предположение основывается на результатах исследования процессов образования полидиметилсилоксановых эластомеров из диметилдихлорсилана. Следовательно, в кислой среде полиорганосилоксаны могут образовываться не только в результате ступенчатой конденсации, но и одновременно вследствие полимеризации образующихся молекул диалкилдигидроксиланов. Преобладание той или другой реакции при получении полиорганосилоксанов зависит от реагентов, взятых в реакцию, и условий процесса. У диалкилдигидроксиланов, вероятно, преобладает реакция полимеризации.

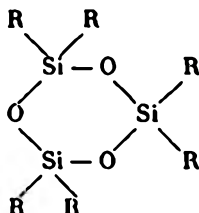
Так как молекулы диалкилдигидроксиланов и диалкилсиланона имеют два реакционноспособных центра, процесс конденсации и полимеризации может протекать в двух направлениях — с образованием линейных (I) или циклических (II) полимерных соединений:



Легкость образования циклических соединений при гидролизе диалкилдихлорсиланов является их характерной особенностью. В то время как в органической химии наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные углеродные кольца, в ряду кремнийорганических циклических полимеров, по-видимому, наиболее устойчивым является восьмичленное кольцо:



В шестичленном кольце



имеются значительные напряжения. Это подтверждается тем фактом, что в одинаковых условиях реакции выход полидиметилсилоксанов с шестичленными циклами всегда ниже, чем с восьмичленными циклами.

Образованию углеродных циклов посвящено большое число работ [14]. Первоначальные исследования в той области привели к ошибочному

утверждению о возможности существования только лишь пяти- и шестичленных колец. Дальнейшими работами была доказана возможность получения колец с 15—20 углеродными атомами в цикле.

При исследовании процесса образования циклических полиэфиров из дикарбоновых кислот и двухатомных спиртов было сделано заключение, что введение атома кислорода в углеродный цикл является средством снижения напряжения в циклическом соединении [15].

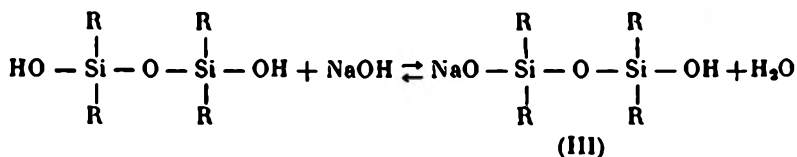
Опыт, накопленный при исследовании процессов образования углеродных циклов, можно использовать при изучении химии циклических кремнийорганических соединений. Одновременно следует отметить, что теория напряжения приложима только к плоскостным кольцам, как, например кольцо бензола или гексаметилциклотрисилоксана. Данные, полученные при изучении циклических полиорганосилоксанов с помощью дифракции рентгеновских лучей, показывают, что шестнадцатичленное кольцо октамера $[(CCH_3)_2SiO]_8$ не является плоскостным [16]. Отсюда следует заключить, что геометрически вычисленная величина валентного угла в цикле не является единственным фактором, определяющим легкость или трудность замыкания цикла.

При изучении обратимости процессов изомеризации был исследован процесс образования циклических соединений с точки зрения химической термодинамики [17]. Известно, что на практике наблюдается переход менее напряженных циклов в более напряженные, что находится в прямом противоречии с теорией напряжения. Однако из термодинамики химических реакций известно, что всякая обратимая химическая система при определенных условиях, например при внесении энергии извне, может быть переведена в систему с большим запасом свободной энергии. Таким образом, возможность создания более напряженных колец зависит в основном от условий проведения реакции [18].

Процессы образования напряженных циклов протекают обычно в условиях высоких температур, давлений или вакуума, применения энергично действующих химических реагентов, катализаторов [19]. В таких условиях напряжение в цикле (как фактор, направляющий процесс) не имеет решающего значения. Изложенные выше положения хорошо подтверждаются на примере циклических кремнийорганических полимеров.

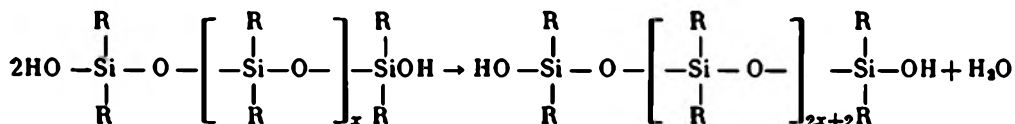
Так, например, при гидролизе диметилдихлорсилана в кислой среде основным продуктом реакции являются циклические полимеры состава $[(CH_3)_2SiO]_n$ (со значением n от 3 до 9), причем выход циклического тетрамера является максимальным и составляет 42% от теоретического. Циклический тример в этих условиях образуется в количестве 0,5%. В том случае, когда циклические полимеры образуются при термической деполимеризации линейных полидиметилсилоксанов, в вакууме наблюдается обратная картина. При этой реакции выход циклического тримера составляет 44%, в то время как выход тетрамера снижается до 24%.

При гидролизе диэтилдихлорсилана в кислой среде образуются циклические полимеры с преимущественным выходом тетрамера. Щелочная среда при гидролизе способствует образованию линейных полимеров. Это можно объяснить тем, что при конденсации диалкилдигидроксисиланов в слабощелочной среде возможно образование равновесной системы типа:



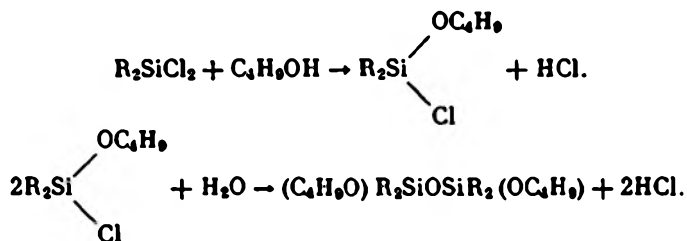
Гидроксиспанолятная структура (III) имеет преимущественную возможность роста в одном направлении вследствие того, что одна из

двух гидроксильных групп блокирована ионом натрия. По этой причине образование циклических соединений затрудняется. Разрыв же силоксановой связи в условиях слабощелочного гидролиза под действием разбавленного водного раствора едкого натра невозможен. Тем не менее вследствие обратимости этой реакции некоторое количество циклических соединений (~ 20%) образуется при гидролизе в присутствии щелочи. Кроме циклических органохлорсиланов, в продуктах гидролиза диалкилдихлорсиланов всегда присутствуют линейные полимеры, содержащие концевые гидроксильные группы. Присутствие линейных гидроксилсодержащих полимеров подтверждается тем, что при нагревании циклических органохлорсиланов всегда выделяется некоторое количество воды. Ее образование можно объяснить только дальнейшей конденсацией α, ω -дигидроксиполидиалкилсилоксанов

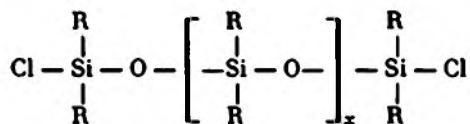


Склонность линейных дигидроксиполидиалкилсилоксанов к дальнейшей поликонденсации определяется числом элементарных групп в полимере (x). При этом чем больше число x , тем менее склонен полимер к дальнейшей поликонденсации.

Если процесс поликонденсации образовавшихся при гидролизе диалкилдигидроксисиланов протекает в среде с высокой концентрацией реагирующих веществ, где частота взаимного столкновения молекул больше, чем скорость внутримолекулярного замыкания кольца, то поликонденсация направлена в сторону образования линейных высокомолекулярных полимеров. В случае поликонденсации в разбавленных растворах, где возможность столкновения отдельных молекул друг с другом уменьшена, преобладает процесс образования циклических соединений. Однако присутствие активных растворителей, также блокирующих часть гидроксильных групп, может направить процесс конденсации в сторону образования линейных соединений, например, по схеме:

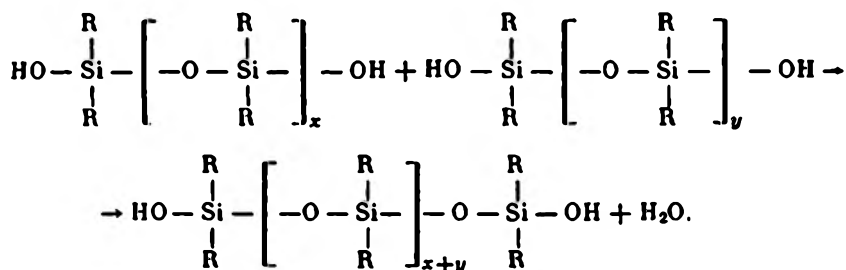


Дальнейший гидролиз тетраалкилдибутоксидисилоксана приводит к образованию главным образом линейных полимеров. Частичный гидролиз диалкилдихлорсиланов также приводит к образованию полимеров линейного строения



Образованию дихлорполидиалкилсилоксанов благоприятствует гомогенная среда при гидролизе и медленное введение воды в раствор диалкилдихлорсилана. Первичные продукты гидролиза диалкилдихлорсиланов можно превратить в высокополимерные вещества путем после-

дующего нагревания. В этих условиях увеличение длины полимерных цепей происходит за счет поликонденсации отдельных молекул по концевым гидроксильным группам:

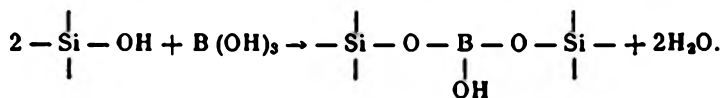


В процессе поликонденсации концентрация реагирующих групп непрерывно снижается. Соответственно снижается и скорость реакции. Вода, выделяющаяся в результате поликонденсации, также замедляет течение реакции. Для ускорения процесса поликонденсации его проводят обычно при температурах 150—200° С с одновременным продуванием реакционной массы током инертного газа или воздуха, который облегчает удаление образующейся воды. По этой же причине большинство соединений, обладающих способностью связывать выделяющуюся при поликонденсации воду, способствуют ускорению процесса поликонденсации кремнийорганических полимеров. Такими соединениями являются серная кислота, безводные галогениды железа, сурьмы, олова, сульфат натрия, триэтаполамин, эфиры борной кислоты, а также перекись бензоила и другие окислители [20, 23].

Ускорение поликонденсации при действии катализаторов вызывается процессами, которые можно разделить на четыре основные группы:

1. Собственно конденсация, приводящая к образованию силоксановой связи в результате взаимодействия двух концевых гидроксильных групп. Катализатором этого процесса являются водоотнимающие вещества.

2. Гетерополиконденсация, сопровождающаяся совместной поликонденсацией вещества, имеющего значительное число гидроксильных групп (например, $\text{B}(\text{OH})_3$), с гидроксилсодержащим кремнийорганическим полимером по схеме

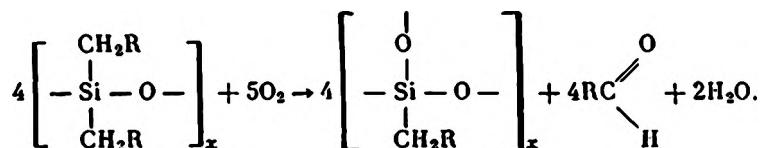


3. Деструктивная поликонденсация, протекающая в результате отщепления органических радикалов и образования дополнительной силоксановой связи под действием окисляющих веществ — перекиси бензоила, кислорода, воздуха при повышенных температурах.

4. Перегруппировка, сопровождающаяся расщеплением циклических соединений и превращением их в линейные высокополимеры (при действии серной и хлорной кислот, пятихлористой сурьмы, щелочи).

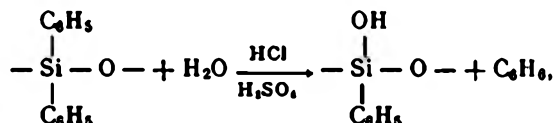
При осуществлении процесса поликонденсации на практике наиболее часто используют два последних метода — продувание полимера воздухом или обработка продуктов гидролиза щелочами или кислотами. При обработке полимерных продуктов воздухом при повышенной температуре наблюдается частичное отщепление органических радикалов, связанных с атомом кремния. Эта реакция легче протекает у полимеров, имеющих алифатические и ароматические радикалы. В результате реакции обра-

зуется альдегид по схеме



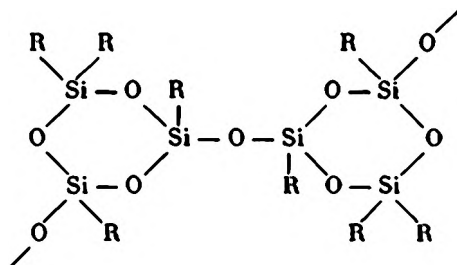
Циклические низкомолекулярные полиорганосилоксаны, по нашему мнению, лучше всего превращать в линейные полимеры с большим молекулярным весом действием сухой или концентрированной щелочи с последующей нейтрализацией щелочи сухим хлористым водородом или водными растворами кислот. В этом случае достигается максимальный молекулярный вес полимера.

Для кремнийорганических полимеров, содержащих ароматические группы, характерно, что при продувании полимера током влажного воздуха при 170—200° С в присутствии каталитических количеств соляной кислоты наблюдается отщепление фенильных групп с образованием бензола

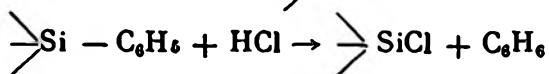


где R — углеводородный радикал или атом водорода.

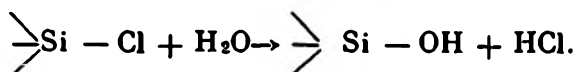
На месте отщепившегося органического радикала появляется дополнительная силоксановая связь, соединяющая поперечным мостиком линейные молекулы. Пропуская воздух через полимер, можно также поликонденсировать низкомолекулярные циклические продукты. Структура полимера, образующегося в этом случае, выражается следующей формулой:



Отщепление ароматического радикала при действии хлористого водорода сопровождается образованием связи $\text{>Si}-\text{Cl}$ по схеме



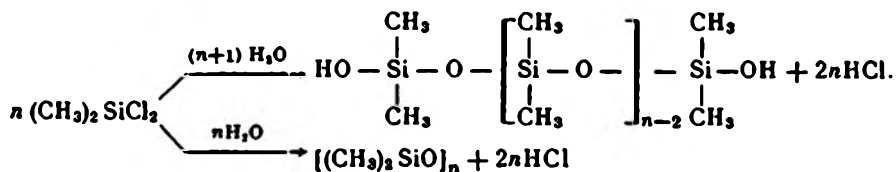
Связь $\text{>Si}-\text{Cl}$ легко гидролизруется влагой воздуха



Хлористый водород в этих реакциях непрерывно регенерируется, и, таким образом, является катализатором процесса.

Первый представитель класса дифункциональных соединений — диметилдихлорсилан — энергично реагирует с водой с образованием

хлористого водорода и полимерных циклических и линейных продуктов



Гидролиз диметилдихлорсилана водой. 4250 г диметилдихлорсилана постепенно приливают при сильном перемешивании к 12 000 г воды. Температура смеси в процессе приливания диметилдихлорсилана поддерживается в пределах 15—20° С. Маслообразный верхний слой отделяют от водного слоя, отмывают от соляной кислоты и легкокипящие циклические соединения отгоняют сначала при атмосферном давлении (до 175° С), а затем в вакууме при 20 мм рт. ст. Выход отгоняющейся фракции составляет 50,8% от веса продуктов гидролиза. Эта фракция представляет собой смесь циклических тримера, тетрамера, пентамера и гексамера, выход которых (в % от теорет.) составляет:

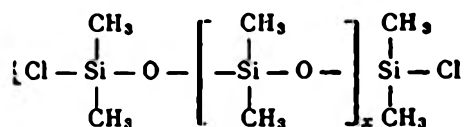
$(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_3$	0,5	$(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_5$	6,7
$(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_4$	42	$(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_6$	1,6

Остальные 49,2% составляет неперегоняющийся кубовой остаток, из которого можно выделить незначительные количества циклических гептамера, октамера, нонамера. Возможно также, что кубовый остаток после отгонки наиболее высококипящего циклического соединения — нонамера $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_9$ — содержит еще более высокомолекулярные циклы, выделить которые путем фракционной перегонки даже в глубоком вакууме не представляется возможным.

При гидролизе диметилдихлорсилана в растворе диэтилового эфира, в сильно кислой среде, выходы низкомолекулярных циклических продуктов составляют 95—98% от веса продуктов гидролиза.

Гидролиз диметилдихлорсилана в диэтиловом эфире. Растворяют 250 г диметилдихлорсилана в 40 мл диэтилового эфира. Полученный раствор медленно приливают при энергичном перемешивании к 400 мл воды. Температура в течение всего процесса гидролиза поддерживается в пределах 10—20° С. Максимальная концентрация выделяющейся соляной кислоты составляет примерно 6 молей в 1 л (20%) при условии равномерного распределения соляной кислоты между водой и эфиром. Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, и эфир отгоняют. Продукт гидролиза содержит 98% перегоняющихся в вакууме (при давлении 1 мм рт. ст. и максимальной температуре 200° С) циклических соединений, содержащих от 3 до 7 атомов кремния в цикле.

При частичном гидролизе диметилдихлорсилана образуются дихлорполидиметилсилоксаны



Эту реакцию целесообразно проводить в присутствии растворителя, одинаково хорошо растворяющего как воду, так и диметилдихлорсилан. Подходящим для этой цели растворителем является диоксан.

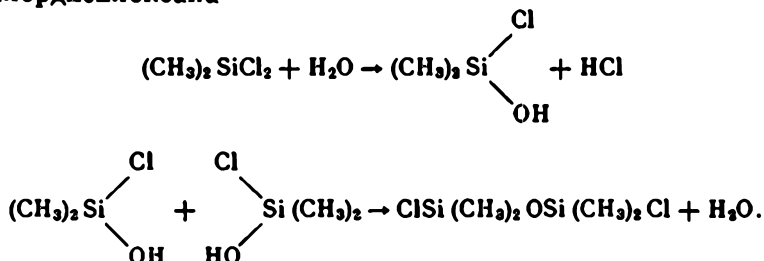
Гидролиз диметилдихлорсилана в диоксане. 16,6 моля диметилдихлорсилана растворяют в 2000 мл эфира. В полученный раствор, при сильном перемешивании и внешнем охлаждении, медленно прибавляют раствор 8,3 моля воды в 150 мл диоксана. При реакции выделяется газообразный хлористый водород, который частично увлекает пары диметилдихлорсилана и растворителя. Для предотвращения улетучивания продуктов реакцию в колбу соединяют с обратным холодильником, охлаждаемым раствором твердой углекислоты в ацетоне [24]. По окончании гидролиза реакционную смесь фракционируют. Приводим состав полученных продуктов гидролиза (в %):

Непрореагировавший $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	22
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	28
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	24
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	15
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	6
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	3
Неперегоняющийся остаток	2

В том случае, если частичный гидролиз диметилдихлорсилана проводят в отсутствие растворителя, состав продуктов гидролиза резко изменяется, причем выход линейных дихлорполидиметилсилоксанов значительно снижается. Одновременно среди продуктов гидролиза можно обнаружить циклические тетрамер и пентамер, а также большое количество неперегоняющегося остатка. В этом случае состав продуктов реакции (в %) следующий:

Непрореагировавший $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	62
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	6
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	2
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	11
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	2
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	1
Неперегоняющийся остаток	16

Приведенные данные показывают, что процесс частичного гидролиза диметилдихлорсилана в гомогенной среде имеет ступенчатый характер. В первой стадии реакции образуется диметилхлоргидроксисилан, который реагирует с молекулой диметилдихлорсилана с образованием тетраметилдихлордисилоксана



Преимущественное образование тетраметилдихлордисилоксана легко обосновать теоретически, пользуясь уравнением, выведенным для ступенчатых процессов гидролиза и конденсации алкилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты [25].

В случае частичного гидролиза диметилдихлорсилана при молярном отношении воды и диметилдихлорсилана, равном 8,3 : 16,6, степень

полимеризации составляет:

$$A = \frac{n}{n-m} = \frac{16,6}{16,6-8,3} = 2$$

я, следовательно, тетраметилдихлордисилоксан должен являться основным продуктом реакции. При гетерогенном гидролизе процесс не имеет ступенчатого характера, и в результате реакции (наряду с большим количеством непрореагировавшего диметилдихлорсилана) смесь содержит до 30% полностью гидролизованных продуктов.

Физические свойства циклических кремнийорганических соединений, особенно диметилдихлорполисилоксанов, изучены очень подробно. Структура гексадекаметилциклооктасилоксана исследовалась с помощью рентгенографического анализа. Гексадекаметилциклооктасилоксан образует прозрачные кристаллы. Элементарная ячейка кристалла состоит из двух молекул $[(CH_3)_2SiO]_8$. Молекула $[(CH_3)_2SiO]_8$ имеет кольчатую симметричную структуру и не является плоскостной. Кристаллы обладают пьезоэлектрическим эффектом, но оптически неактивны [26, 27].

Для циклических полидиметилсилоксанов известен ряд эмпирических формул, связывающих их физические свойства с числом атомов кремния в цикле. Так например, скрытая теплота испарения (в ккал/моль) выражается уравнением

$$H = 5,45 + 1,35x,$$

где x — число атомов кремния в цикле.

Упругость пара выражается уравнением

$$\lg p = 7,07 - \frac{1190}{T} + \left[0,265 - \frac{294}{T} \right] x, \quad (2)$$

где p — давление в (мм рт. ст.);

T — абсолютная температура ($^{\circ}C$);

x — число атомов кремния в цикле.

Существует эмпирическое уравнение, связывающее вязкость циклических полидиметилсилоксанов с молекулярным весом:

$$\lg \eta = -1,44 + 2,741 \lg x, \quad (3)$$

где η — вязкость в сантипуазах при $38^{\circ}C$;

x — число атомов кремния в цикле.

Зависимость вязкости от температуры может быть выражена с помощью уравнения Аррениуса в следующей форме:

$$\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (4)$$

где E — энергия активации вязкого течения.

Так как энергия активации вязкого течения является линейной функцией логарифма числа атомов кремния в полимере и выражается для циклических полидиметилсилоксанов уравнением

$$E = 0,98 + 3,96 \lg x, \quad (5)$$

то, исходя из формул (3), (4) и (5), можно вывести общее уравнение для вязкости циклических полидиметилсилоксанов в интервале температур от 38 до $100^{\circ}C$:

$$\lg \eta = -2,13 + \frac{214}{T} - \left[0,04 - \frac{866}{T} \right] \lg x.$$

Линейные и циклические полидиметилсилоксаны являются химически стабильными веществами. Циклические полимеры (до гексамера

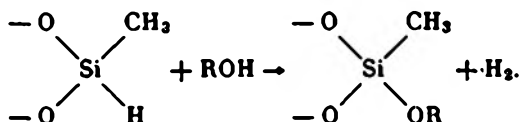
включительно) могут перегоняться при атмосферном давлении без заметных признаков разложения.

Методам гидролиза различных кремнийорганических соединений с целью получения полимеров посвящено большое число работ, которые будут кратко рассмотрены ниже.

Гидролиз и согидролиз диалкил-, алкил(арил)дихлорсиланов и диалкилдиэтоксисиланов

В зависимости от характера гидролизующихся веществ и средней функциональности, взятой для гидролиза смеси алкилгалогеносиланов, реакцию проводят в определенных условиях, способствующих образованию полимеров желаемой структуры.

Жидкие полимеры состава $R_3SiO(R_2SiO)_n SiR_3$ получают совместным гидролизом смеси R_3SiCl и R_2SiCl_2 в кислой среде [28]. Для предупреждения вредного влияния хлористого водорода гидролиз соединений $RHSiCl_2$ предложено проводить при $0-5^\circ C$ в среде инертного растворителя в присутствии веществ, связывающих HCl , например $CaCO_3$ [29]. Эти полимеры можно обрабатывать спиртами, фенолами или карбоновыми кислотами в присутствии $ZnCl_2$ или BF_3 [30]. При этом происходит замещение атомов водорода, связанных с кремнием на алкокси-, арилокси- или ацилоксигруппы по схеме



При гидролизе органофторсиланов в мягких условиях [31] образуются полимеры с элементарным звеном формулы $[-Si(R)(F)O-]$. Аналогично гидролиз метилхлорсиланов формулы $(CH_3)_2SiX_2$ в присутствии NH_4OH (для строгого регулирования нейтральности среды) приводит к образованию 1,3-диокситетраметилдисилоксана и низших полимеров с концевыми гидроксильными группами [32].

Описан гидролиз смеси метилхлорсиланов водяным паром [33] или водой [34—36] с использованием в качестве растворителя диэтилового эфира [37—39], метиленхлорида [40, 41], смеси диэтилового эфира и толуола [42] и в отсутствие растворителя [42]. Аналогичным образом проводят гидролиз смеси диэтилдихлорсилана с этилтрихлорсиланом [43], бензилхлорсиланов [44], фенилметилдихлорсилана [45] и смеси метил- и фенилхлорсиланов [46—49]. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют также смесь алкил- или арилхлорсиланов и соединений формулы $(CH_3)_3SiCH_2SiCl_3$ или $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2SiCl_3$, которые благодаря наличию разветвленных радикалов придают полимеру большую эластичность [50—52].

При гидролизе монопенилгалогеносиланов были получены полисилоксаны, содержащие в качестве органических радикалов ядра тиофена [53].

Описаны также способы непрерывного гидролиза органохлорсиланов, осязательные по принципу противотока [54, 55].

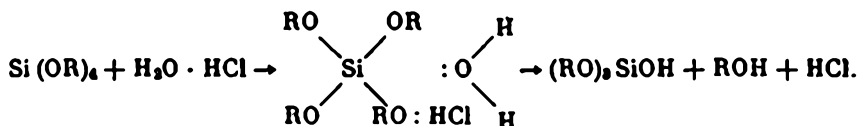
Замещенные эфиры ортокремневой кислоты формулы $R_nSi(OR)_{4-n}$ гидролизуются значительно медленнее алкилхлорсиланов, в связи с чем этот процесс можно легко регулировать.

Полимеры, образующиеся при гидролизе замещенных эфиров, в большинстве случаев содержат алкоксильные группы, которые снижают молекулярный вес полимера. Гидролиз смеси метилхлорсиланов смесью спирта и воды (1 : 2 по объему) позволяет получить частично алкоксил-

рованные полимеры за счет реакции этерификации, идущей одновременно с гидролизом [56].

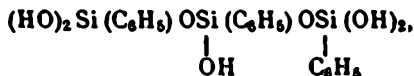
Для получения полиметилсилоксанов с элементарным звеном формулы $[-(\text{CH}_3)\text{HSiO}-]_n$ целесообразно исходный метилдихлорсилан частично этерифицировать низшим спиртом и затем гидролизовать полученный метилэтоксисилан [57, 58]. При работе по описанному методу разрушающее действие соляной кислоты на связь $\text{Si}-\text{H}$ в значительной мере снижается. Аналогичным способом можно гидролизовать частично этерифицированные алкил- или арилхлорсиланы [59, 60].

Гидролиз эфиров ортокремневой кислоты идет по схеме [61]

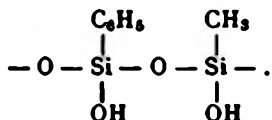


При гидролизе алкилгалондсиланов в избытке воды в кислой среде, т. е. в присутствии минеральных кислот, наблюдается образование преимущественно циклических продуктов. Здесь сказывается влияние ионов водорода на процессы циклообразования.

Существенное влияние ионов водорода на процессы циклообразования можно проследить при исследовании процесса гидролиза алкилацетоксисиланов [62]. Образование в качестве побочного продукта слабой уксусной кислоты не способствует реакции внутримолекулярной дегидратации, благодаря чему образование циклов в этих условиях выражено значительно менее резко. Так, например, при гидролизе фенилтриацетоксисилана можно выделить сложный линейный тример состава



а при совместном гидролизе метил- и фенилтриацетоксисилана образующийся полимер довольно точно соответствует элементарному звену



В практическом отношении образование в полимере циклических структур приводит к снижению технических свойств материалов и осложняет их практическое использование, в связи с чем в этой области продолжают поиски методов превращения мономерных кремнийорганических соединений в полимеры преимущественно линейного строения. К числу таких новых методов относится процесс гетерополиконденсации, выражающийся следующей схемой [63]:

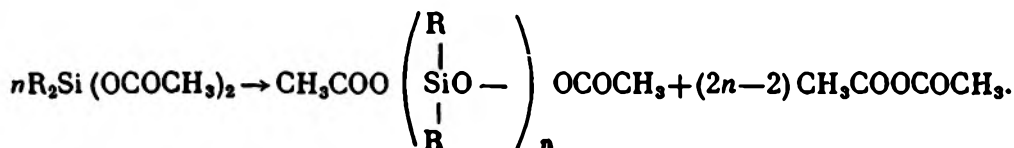


Этот процесс катализируется галогенидами металлов — AlCl_3 , SbCl_3 , FeCl_3 и подобными соединениями. Смешанные диалкилалкоксилорсиланы реагируют по аналогичной схеме



Образование циклов в этом процессе происходит в значительно меньшей степени в сравнении с обычными методами гидролиза. Алкилацетокси-

силаны конденсируются по схеме



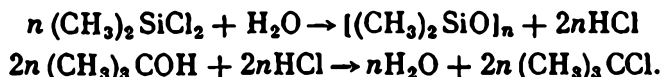
Эта реакция у метилфенилдиэтоксисилана легко протекает при нагревании мономера до 200° С и выше [64].

Низкомолекулярные жидкие полидиметилсилоксаны циклического строения были получены гидролизом диметилдиэтоксисилана водой в присутствии соляной кислоты [65]. Для повышения стабильности полимера гидролизат перегоняют, обрабатывают дистилят соляной кислотой для удаления оставшихся этоксигрупп и вновь фракционируют.

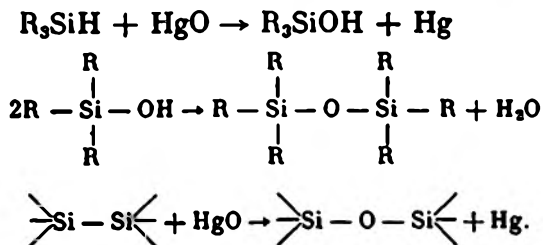
При гидролизе метилвинилдиэтоксисилана 6 *N* HCl были получены циклические полиметилвинилсилоксаны, содержащие до 30% циклического тетрамера [66]. Фенилвинилдиэтоксисилан при гидролизе в мягких условиях насыщенным раствором NaCl при 0° С образует линейный димер с концевыми гидроксильными группами, способный к дальнейшей поликонденсации с образованием полимеров [67]. Описан также гидролиз алкилалкоксисиланов [68] и совместный гидролиз метилдихлорсилана с диметилдихлорсиланом [69]. Полученные в последней реакции жидкие полимеры обрабатывали тiogликолевой кислотой, которая присоединялась по двойной связи полимера.

Описан [70—72] оригинальный метод гидролиза смеси алкилхлорсиланов водным золев кремневой кислоты или золев нерастворимых полиорганосилоксанов. Вероятно в этом случае имеют место взаимодействие алкилхлорсиланов с гидроксильными группами пептизированных частиц и рост полимерных цепей на поверхности частицы.

Помимо описанных выше методов гидролиза алкилхлорсиланов действием воды, представляют интерес методы гидролиза «скрытой» водой, выделяющейся в процессе реакции. Примером «скрытого» гидролиза может служить реакция между диметилдихлорсиланом и *трет*-бутиловым спиртом

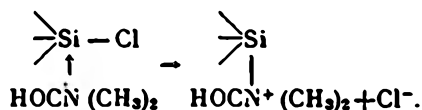


Практически эта реакция осуществлялась нагреванием алкилхлорсиланов с *трет*-бутиловым спиртом [73], также в присутствии воды [74]. Подобную реакцию используют для удаления следов хлористого водорода из полнорганосилоксанов [75]. Связи >Si-H и $\text{>Si-Si}<$ реагируют по следующим схемам [76]:

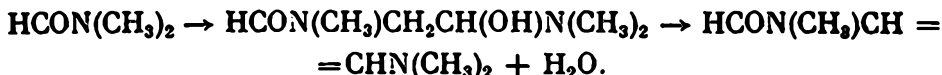


Нагревание алкилхлорсиланов с диметилформамидом, формамидом, ацетамидом, диметилацетамидом и бензамидом приводит к образованию

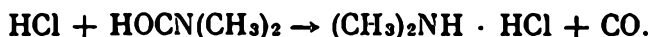
полимеров [77]. По мнению авторов, механизм процесса связан с сольво-литической понижацией алкилхлорсиланов в среде диметилформамида и выражается следующей схемой:



Элементы воды в реакции образуются по схеме

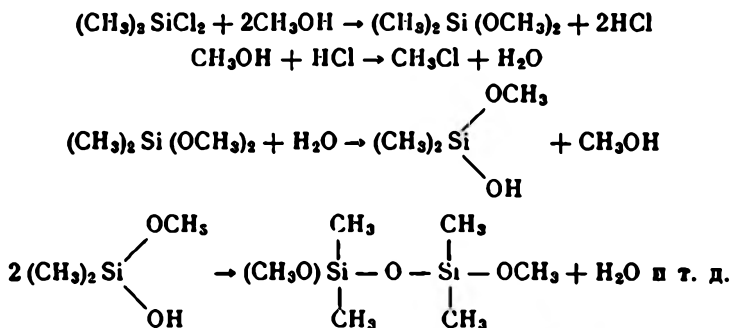


Выделяющийся хлористый водород далее взаимодействует с диметилформамидом



Следует ожидать, что благодаря специфичности условий гидролиза образующиеся полимеры должны иметь структуру и свойства, отличные от полимеров, полученных обычными методами.

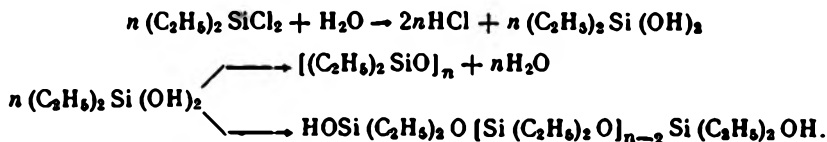
При действии метилового спирта на диалкилдихлорсиланы реакция гидролиза протекает по схемам [78]



Перечисленные выше методы гидролитической поликонденсации алкилгалогосиланов и замещенных эфиров кремневой кислоты позволили получить широкую гамму кремнийорганических полимеров, в числе которых описаны полиалкилсилоксаны [79—83], поливинилфенилсилоксаны [84, 85], полиалкилалкоксилосиланы [86—88], политрифторметилфенилсилоксаны [89], полиметилхлорфенилсилоксаны с триметилсилильными концевыми группами [90] и полихлорметилсилоксаны [91], получаемые хлорированием полиметилсилоксанов в среде растворителей хлором в ультрафиолетовом свете.

Гидролизующее и конденсирующее действие на замещенные эфиры ортокремневой кислоты оказывают различные кислоты, например щавелевая или серная кислота [92] или фталевый ангидрид [93].

При гидролизе диэтилдихлорсилана образуются вязкие маслообразные продукты частичной конденсации как линейного, так и циклического строения



Образованию циклических полимеров, так же как и в случае полидиметилсилоксанов, способствует кислая среда и присутствие неактивного растворителя при гидролизе.

Циклические полидиэтилсилоксаны представляют собой жидкости, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в эфирах и ароматических углеводородах [95]. При гидролизе диэтилдихлорсилана чистота исходного продукта оказывает существенное влияние на свойства получаемого полимера [96].

Диэтилдихлорсилан различной степени очистки был подвергнут гидролизу. Зависимость молекулярного веса полимера, полученного после гидролиза (определен криоскопическим методом), от степени очистки диэтилдихлорсилана видна из приводимых данных:

		Молекуляр- ный вес поли- мера
Диэтилдихлорсилан:		
однократно перегнанный		815
двукратно перегнанный		600
трехкратно перегнанный		410
перекристаллизованный при $-96,5^{\circ}\text{C}$		250

Чем чище исходный диэтилдихлорсилан, тем ниже молекулярный вес полученного из него полимера. Это может быть объяснено наличием в исходном диэтилдихлорсилане примесей этилтрихлорсилана, образующего более высокомолекулярный трехмерный полимер.

Таблица 36

Влияние чистоты исходного диэтилдихлорсилана на свойства полимера

Диэтилдихлорсилан	Время поликон- денсации при 200°C , часы	Молекулярный вес полимера (криоскопиче- ски)	Удельная вяз- кость 2%-ного раствора поли- мера в толуоле	Потери при конденсации, %
Однократно перегнанный	0	815	0,021	—
	24	1450	0,032	7
	48	2040	0,057	9,8
	72	4850	Нерастворим	16,1
Трехкратно перегнанный	0	410	0,015	—
	24	665	0,049	40,4
	48	1120	0,240	50,7
	72	2040	Нерастворим	54,7

Как видно из табл. 36, для однократно очищенного диэтилдихлорсилана характерно незначительное изменение вязкости по сравнению с изменением молекулярного веса. Это свидетельствует о том, что образующийся полимер имеет разветвленную структуру, так как при равном молекулярном весе вязкость линейного полимера выше, чем разветвленного. У полимера, полученного из трехкратно перегнанного диэтилдихлорсилана, линейная структура становится уже ясно выраженной. Прирост удельной вязкости на одну элементарную ячейку за тот же период времени (24—48 час.) составляет для однократно перегнанного

диэтилдихлорсилана

$$\Delta\eta_{sp}(C_2H_5)_2SiO = \frac{\Delta\eta_{sp}}{\Delta M} = \frac{\Delta\eta M_{nc}}{\Delta M} = 0,432 \times 10^{-2},$$

где $\eta_{sp} = \eta_{отп} - 1$; M — молекулярный вес звена цепи, в то время как для трехкратно перегнанного диэтилдихлорсилана значение $\Delta\eta_{sp}(C_2H_5)_2SiO$ примерно в 10 раз больше и составляет $4,28 \times 10^{-2}$.

Значительное количество летучих веществ, отгоняющихся при поликонденсации продуктов гидролиза трехкратно очищенного диэтилдихлорсилана, связано с тем, что при гидролизе и поликонденсации протекают

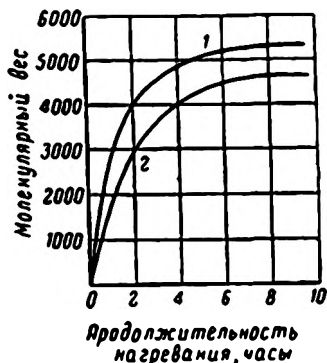


Рис. 41. Зависимость молекулярного веса полимера от продолжительности нагревания и природы исходного соединения:

1 — полимер из $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$,
2 — полимер из $(C_2H_5)_2SiCl_2$

две равновероятные реакции: образование линейного полимера с гидроксильными концевыми группами и циклического полимера с низким молекулярным весом и низкой температурой кипения, для которого возможность дальнейшей конденсации уже потеряна. В случае диэтилдихлорсилана, содержащего примеси этилтрихлорсилана, образующиеся циклические продукты содержат в себе трифункциональные звенья и, таким образом, способны принимать участие в дальнейшей конденсации с образованием высокополимерных нелетучих продуктов [97].

Нами был исследован процесс гидролиза диэтилдихлорсилана избыточным количеством воды (3 г-моля воды на 1 г-моль диэтилдихлорсилана) и поликонденсации продуктов, получающихся при гидролизе (рис. 41). При поликонденсации молекулярный вес полимера, определенный вискозиметрическим методом, резко возрастает в течение первых 2 час. нагревания. При дальнейшем нагревании возрастание молекулярного веса замедляется, и после 10 час. нагревания молекулярный вес практически больше не изменяется.

Высшие диалкилдихлорсиланы гидролизуются по тем же схемам реакций, как и диэтилдихлорсилан. Скорость гидролиза диалкилдихлорсиланов и поликонденсации высших полидиалкилсилоксанов в значительной степени зависит от природы органического радикала, связанного с кремнием.

Так, например, *трет*-дибутилдихлорсилан не гидролизруется водой, и содержание хлора в нем не может быть определено титрованием щелочью. Это объясняется тем, что разветвленные органические радикалы вызывают пространственные затруднения при гидролизе *ди-трет*-бутилдихлорсилана [98].

Подробно исследована реакция гидролиза фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана [99, 100]. Гидролиз дифенилдихлорсилана и конденсация начального продукта гидролиза — дифенилдигидроксисилана — протекает настолько медленно, что все промежуточные продукты в процессе перехода от дифенилдихлорсилана к полидифенилсилоксанам были выделены, и механизм этого процесса явился одним из примеров для объяснения механизма реакций гидролиза и конденсации диалкилдихлорсиланов. При гидролизе дифенилдихлорсилана в щелочной среде образуются натровые соли дифенилдигидроксисилана, из которых можно выделить дифенилдигидроксисилан путем осторожного подкисления смеси кислотой.

Дифенилдигидроксисилан получается также с хорошим выходом при гидролизе дифенилдихлорсилана в кислой среде в присутствии растворителя [101].

При обработке дифенилдигидроксисилана кислотами или щелочами легко образуются циклические полимеры. Гексафенилциклотрисилоксан

получается при нагревании дифенилдигидроксисилана в присутствии кислоты.

Полидифенилциклоксилосаны представляют собой твердые кристаллические вещества. Октафенилциклотетрасилоксан известен в двух кристаллических модификациях. При кристаллизации из горячего ацетона образуются длинные тонкие иглы моноклинической формы, в то время как на холоду выпадают прямоугольные пластинки триклинической формы [102]. Температура перехода нестабильной триклинической формы в стабильную моноклиническую находится около 100°C . При нагревании до этой температуры кристаллы нестабильной формы становятся матовыми. Свойства циклических полидифенилсилоксанов приведены ниже:

	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$
Гексафенилциклотрисилоксан . . .	190	290—300/1
Октафенилциклотетрасилоксан . .	201—202	330—340/1

При частичном гидролизе дифенилдихлорсилана образуются линейные α , ω -дихлорполидифенилдисилоксаны. В этом случае гидролиз проводят в гомогенной среде — в растворителе, общем для воды и дифенилдихлорсилана. α , ω -Дихлоргексафенилтрисилоксан при фракционировании обычно бывает загрязнен гексафенилциклотрисилоксаном, имеющим близкую к нему температуру кипения. Разделение этих двух продуктов производят экстракцией дихлоргексафенилтрисилоксана *n*-гептаном. Остаток после фракционирования, вероятно, содержит более высокомолекулярные дихлорполидифенилсилоксаны. При увеличении молярного соотношения между водой и дифенилдихлорсиланом до 1 : 1,5 выход дихлоргексафенилтрисилоксана увеличивается, в то время как выход дихлортетрафенилдисилоксана уменьшается. При молярном отношении воды к дифенилдихлорсилану 1 : 1 или 1 : 0,67 продукт реакции состоит почти исключительно из гексафенилциклотрисилоксана [103].

При гидролизе дихлорполидифенилсилоксанов образуются соответствующие линейные полимеры с гидроксильными группами на концах цепи. Гидролиз дихлорполидифенилсилоксанов протекает значительно медленнее. Для очистки дигидроксиполидифенилсилоксанов их перекристаллизовывают из смеси бензола и *n*-гептана.

При гидролизе дифенилдихлорсилана током влажного воздуха, пропускаемого через раствор дифенилдихлорсилана в хлорбензоле, наблюдается образование полимерных продуктов циклического и линейного характера [100].

Контроль процесса осуществляется по изменению кислотного числа реакционной массы (рис. 42). После 80-часовой обработки раствора дифенилдихлорсилана при 50°C током влажного воздуха кислотное число снижается до 11,6 мг КОН. Это означает, что гидролиз проходит на 97,8%. Аналогичные опыты по гидролизу раствора дифенилдихлорсилана влажным воздухом при 150°C показывают, что кислотные числа реакционной массы понижаются постепенно. После 80 час. кислотное число реакционной массы составляет 30,7 мг КОН, что соответствует степени гидролиза 94,2% (рис. 42).

Относительная вязкость продуктов гидролиза значительно увеличивается в течение первых 40—50 час.; в дальнейшем вязкость изменяется медленно. Ход кривой вязкости свидетельствует о том, что одновременно с процессом гидролиза растет длина полимерной цепи (рис. 43). Полимер после отгонки растворителя представляет собой густую неоднородную смолообразную массу, содержащую включения кристаллов, представляющих собой, вероятно, гексафенилциклотрисилоксан. При дальнейшем нагревании продукта при 150 — 200°C в течение 40 час. свойства

полимера мало изменяются. При нагревании продукт постепенно превращается в твердую смолу с т. пл. 56° С.

При гидролизе органохлорсиланов, содержащих алкильный и арильный радикалы у одного атома кремния, действием воды в кислой среде образуются вязкие продукты, из которых можно выделить циклические

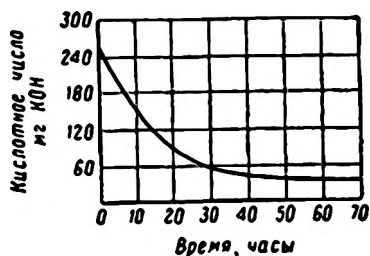


Рис. 42. Влияние пропускания влажного воздуха через дифенилди­хлорсилан на кислотное число образующегося поли­мера.

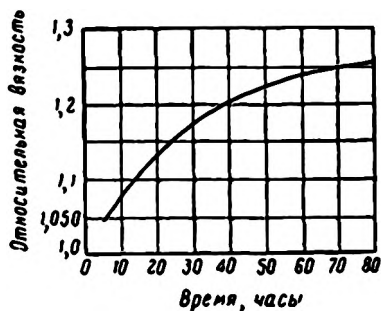
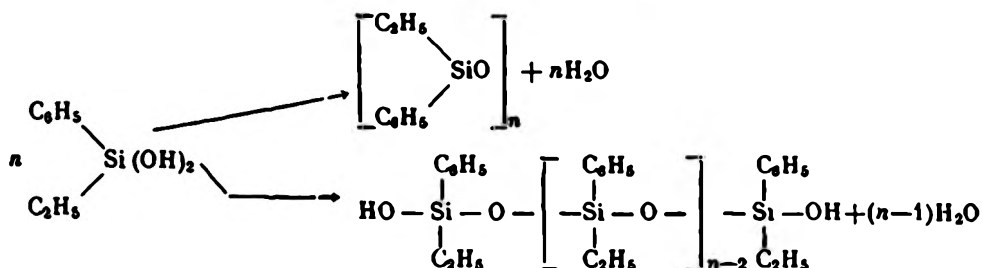
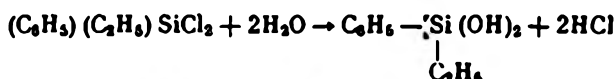


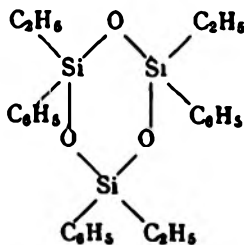
Рис. 43. Влияние пропускания влажного воздуха через дифе­нилди­хлорсилан на вязкость полимера.

и линейные соединения. Фенилэтилдихлорсилан при гидролизе водой превращается в фенилэтилдигидрокси­силан, который затем конденса­руется в полифенилэтил­силоксан



Обе реакции идут, по-видимому, последовательно, но они могут проте­кать и одновременно.

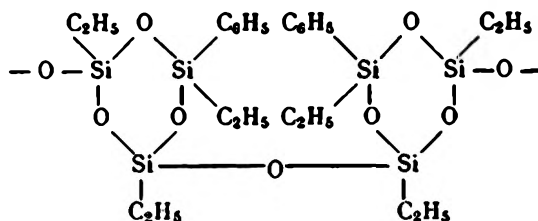
Исследования показали, что образующиеся при гидролизе полифенил­этил­силоксаны содержат значительное количество тримера следующего строения:



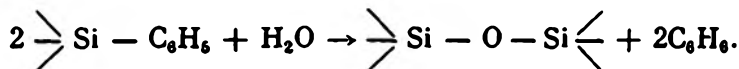
При нагревании продукта гидролиза фенилэтилдихлорсилана при 190° С с одновременным медленным продуванием воздуха в течение 24 час. получается вязкий и клейкий полимер. В отходящих газах при этом обнаруживается уксусный альдегид. Нагревание продукта гидролиза при

180° С с одновременным прибавлением по каплям водной соляной кислоты в течение 24 час. также приводит к образованию вязкого и клейкого продукта.

Через 48 час. оба образца превращаются в эластичный гель, нерастворимый в толуоле. Полученный гель содержит 49,6% двуокиси кремния и имеет средний молекулярный вес 1310, что соответствует приблизительно такому соединению:



При обработке полимера водной соляной кислотой наблюдается отщепление фенильных групп и выделение бензола в количестве 67% от теоретического. Процесс протекает по схеме



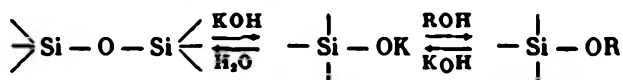
Продувание воздуха через жидкий продукт гидролиза метилфенилди-хлорсилана при 250° С приводит к получению растворимой вязкой липкой смолы с одновременным выделением формальдегида. Смола содержит 46,4% двуокиси кремния. В том случае, если продукт гидролиза фенилметилдихлорсилана обрабатывается водной соляной кислотой при 170°С, продукт конденсации содержит 47,7% SiO₂.

Содержание SiO₂ в коагулировавшем образце составляет 55,6%, что свидетельствует о продолжающемся отщеплении фенильных групп при действии на продукт водной соляной кислоты при 170° С.

Получены и исследованы циклические и линейные полиметилфенил-сплоксаны и их превращение под действием высокой температуры и катализаторов. Для этой цели метилфенилди-хлорсилан гидролизуют смесью воды и льда в отсутствие растворителя. Полученное при гидролизе масло нагревают под вакуумом при 2 мм рт. ст. до температуры 460° С. В этих условиях возможна перегруппировка силоксановых связей. При фракционной перегонке полученного масла можно выделить циклический тример, который, как это было установлено, существует в двух стереоизомерных формах. *цис*-Изомер плавится при 99,5° С, *транс*-изомер — при 39,5° С.

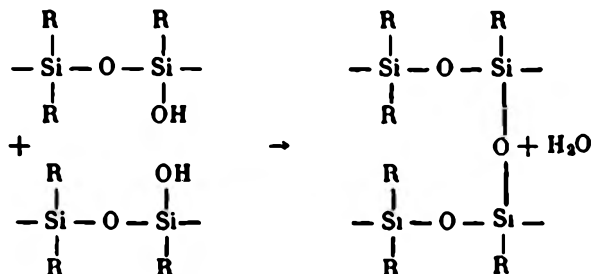
Циклические полиметилфенилсилоксаны можно было бы превратить в линейные, как обычно, действием серной кислоты в присутствии гексаметилдисилоксана. Однако известно, что под действием серной кислоты отщепляются фенильные группы, связанные с атомом кремния, поэтому этот метод неудобен. Оказалось, что циклические полиметилфенил-силоксаны могут превращаться в линейные при действии раствора едкого кали в среде изопропилового спирта. Для замыкания цепи в этом случае можно применять тетраметилдифенилдисилоксан. В случае же применения гексаметилдисилоксана следует добавлять в качестве растворителя толуол, так как гексаметилдисилоксан лишь в ограниченных пределах смешивается с изопропиловым спиртом и с полиметилфенилсилоксанами. При реакции между *симм*-тетраметилдифенилдисилоксаном и полиметилфенилсилоксанами в присутствии щелочи получают также диметилфенилгидроксисилан и диметилфенилизопропоксисилан. Можно

предполагать, что в этой реакции имеет место следующее равновесие:



4. ГИДРОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ И СМЕСЕЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ ВЫШЕ ДВУХ

Структура соединений, образующихся при гидролизе и конденсации смесей, функциональность которых выше двух, резко усложняется. Наличие трифункциональных соединений при недостатке монофункциональных соединений создает возможность сшивания цепей полимеров силоксановыми мостиками:



Таким образом, при гидролизе смесей, функциональность которых выше двух, образуются полимеры сетчатой (сшитой) или пространственной структуры.

Важнейшими параметрами, определяющими свойства продуктов гидролиза, являются функциональность системы, а также величина и характер соединенных с атомом кремния органических радикалов.

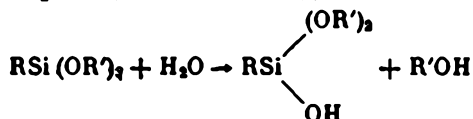
В случае, если функциональность системы близка к двум, т. е. количество трифункциональных структурных единиц относительно невелико, число силоксановых мостиков, сшивающих цепочки полимера, может оказаться недостаточным для образования высоковязкого полимера.

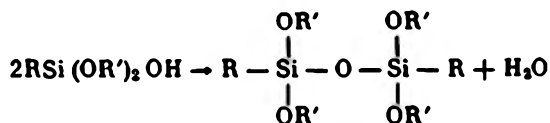
Величина функциональности системы, при которой продукт гидролиза приобретает пластические свойства, сильно зависит от природы и строения органического радикала. Если максимально допустимая функциональность системы для получения жидких полиметилсилоксанов в приведенных выше примерах не превосходит 2,1, то для полиэтилсилоксанов при функциональности 2,4 (даже при длительной поликонденсации продуктов гидролиза) не удастся получить смолообразного полимера [94].

Системы с еще более высокой функциональностью, содержащие высшие радикалы, дают только жидкие полимерные продукты гидролиза (можно привести в качестве примера полибутоксисилоксаны, являющиеся жидкостями при функциональности системы до 2,6).

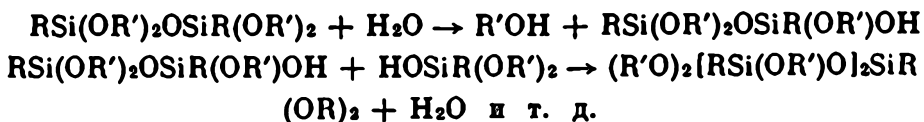
Наиболее удобным способом исследования процесса гидролиза и поликонденсации трифункциональных мономеров является частичный их гидролиз при действии недостаточного количества воды. Такой метод исследования позволил установить на примере этил- и бутилтриэтоксисиланов механизм реакции гидролиза и поликонденсации трифункциональных кремнийорганических соединений.

При действии на алкилтриэтоксисиланы водой (в количестве 0,5 моля) основным продуктом реакции является дисилоксан





При дальнейшем действии воды процесс гидролиза продолжается по следующим стадиям:

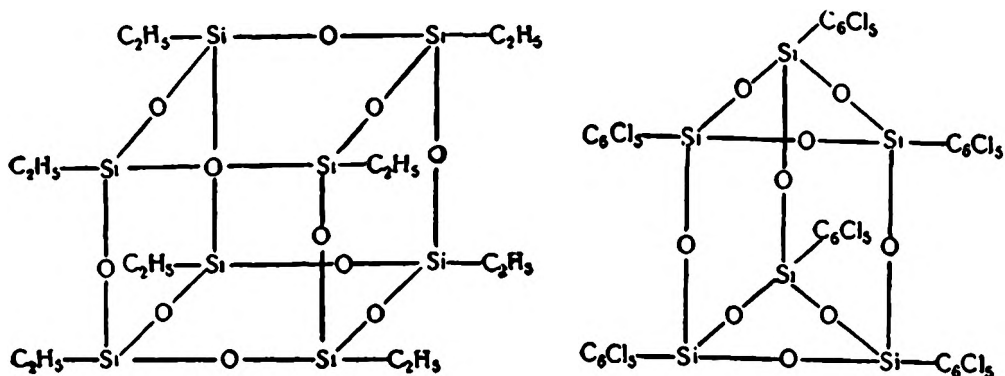


В конечном счете образуются соединения общей формулы

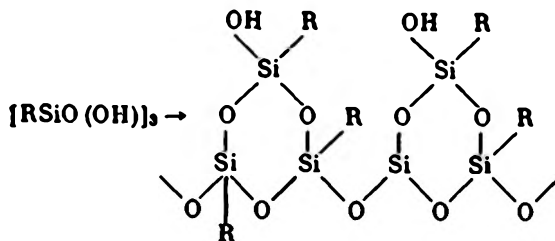
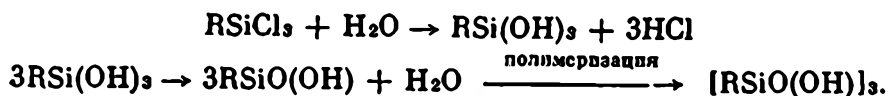


Так, при взаимодействии 48 г этилтриэтоксисилана и 38,8 г 90%-ного этилового спирта в качестве основного продукта реакции образуется тетраэпоксид. В последнее время было установлено, что при гидролизе трифункциональных соединений в кислой среде образуются также циклические полимерные соединения.

При гидролизе этилтриэтоксисилана [104] и пентахлорфенилтрихлорсилана [105] были выделены кристаллические циклические полимеры такого строения:



Гидролиз трифункциональных кремнийорганических соединений протекает по схеме



Реакция конденсации гидроксильных групп в полимерной молекуле может проходить как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, но направление процесса сильно зависит от радикала, связанного с атомом кремния. В случае ароматического ядра, создающего пространственные

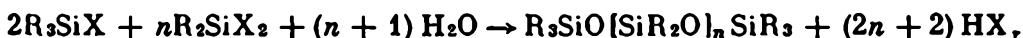
затруднения, реакция межмолекулярной конденсации затруднена и поэтому скорость перехода полимера в неплавкое, нерастворимое состояние будет замедлена. Такое объяснение подтверждается тем фактом, что полиметилсилоксановые смолы переходят в неплавкое, нерастворимое состояние значительно быстрее, чем полифенилсилоксановые смолы той же функциональности, полученные в идентичных условиях.

Таким образом, при гидролизе трифункциональных соединений в кислой среде, в присутствии индифферентных растворителей, наблюдается образование полимерных цепей, содержащих внутренние циклы.

5. СОВМЕСТНЫЙ ГИДРОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ

Совместный гидролиз кремнийорганических мономеров с различной функциональностью и различными функциональными группами у атомов кремния является одной из самых распространенных операций синтеза технически ценных полиорганосилоксанов [106]. Согоидролиз дифункциональных мономеров применяется для получения модифицированного силоксанового каучука. Посредством согидролиза дифункциональных и трифункциональных мономеров с триметилхлорсиланом можно получить жидкие линейные полимеры с блокированными концевыми группами [107].

При благоприятных для совместного гидролиза условиях длина цепи главного продукта реакции, идущей по схеме



определяется отношением между количествами моно- и дифункциональных мономеров.

Согидролиз представляет собой также удобный метод получения несимметричных дисилоксанов. Например, из диметилхлорметилхлорсилана и триметилхлорсилана образуется пентаметилхлорметилдисилоксан [108]; из диметилфенилэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана можно получить 1,1,3-триметилтрифенилдисилоксан [109]. Побочными продуктами реакции всегда являются оба симметричных дисилоксана, причем выход продукта совместного гидролиза определяется скоростями реакции гидролиза и конденсации обоих мономеров. Если в согидролиз входит дифункциональное соединение, то побочными продуктами могут явиться и циклосилоксаны.

При согидролизе смеси дифункциональных мономеров необходимо обеспечить такие условия реакции, при которых происходил бы согидролиз, а не получалась бы смесь гомополимеров. Для этого следует подобрать такие условия, которые позволяют приблизить скорости реакций гидролиза мономеров, входящих в состав гидролизуемой смеси, к скоростям конденсации продуктов гидролиза. Так, например, согидролиз диметилдиэтоксисилана и метилбензилдиэтоксисилана проводят при повышенной температуре.

Согидролиз метилбензилдиэтоксисилана и диметилдиэтоксисилана. К смеси, состоящей из 224 г метилбензилдиэтоксисилана и 296 г диметилдиэтоксисилана, добавляют 1395 мл 95%-ного этилового спирта и затем 25 мл воды. Смесь нагревают при 70° С в течение 4 час. По завершении реакции растворитель отгоняют и остаток (вязкую жидкость) нагревают в течение 48 час. при 190° С. Образуется воскообразный полимер.

Влияние способа проведения гидролиза на свойства конечного продукта видно из следующего опыта.

Смесь 90 г диметилдиэтоксисилана и 10 г метилтриэтоксисилана кипятят в течение 4 час. с равным объемом смеси этилового спирта и концентрированной соляной кислоты (1 : 1). После завершения гидролиза

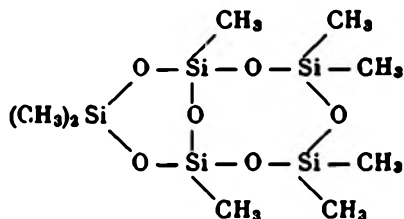
добавляют по каплям 10 г триметилэтоксисилана и снова кипятят 1 час. Продукт реакции промывают водой и отгоняют летучие соединения (до 230° С). Полученная жидкость при 25° С имеет вязкость 45,5 сст и желатинирует лишь после нагревания в течение 256 час. при 200° С. В том случае, если гидролизовать сразу смесь всех трех указанных выше замещенных эфиров (при тех же условиях и соотношениях), вязкость продукта реакции составляет лишь 21,9 сст, а время желатинизации при 200° С сокращается до 63 час.

При гидролизе диметилдиэтоксисилана избытком воды в кислой среде получают жидкую смесь полимеров, которую разделяют перегонкой в вакууме при 250° С на нелетучую часть (в количестве 70—80%) и низкополимерную летучую часть (в количестве 20—30%). Низкополимерная часть является в основном смесью циклических полидиметилсилоксанов, содержащих 4—8 атомов кремния в цикле.

Наиболее важной областью применения согидролиза является получение полиорганосилоксановых термореактивных смол. Эти полимеры получают обычно согидролизом ди- и трифункциональных мономеров [110]. Наибольшее распространение в настоящее время имеют метил-, этил- и фенилсилоксановые смолы и полимеры, содержащие два из упомянутых радикалов у атома кремния. Смолы с высокой термоэластичностью получают совместным гидролизом диметилдихлор (или -диэтоксип-)силана с фенилтрихлор(или -триэтоксип-)силаном. В качестве дифункционального мономера может быть взят диэтилдихлорсилан, метилфенил-(или этилфенил-)дихлорсилан. Иногда для получения смол применяются фенилтрихлорсилан с хлорированным фенильным радикалом.

Важнейший для практики процесс согидролиза мономеров с функциональностью 2—3 почти совершенно не изучен в теоретическом отношении. Структура продуктов согидролиза точно неизвестна. Трудности изучения этого процесса вполне понятны, так как продуктами реакции являются соединения с разветвленной и трехмерной структурами.

В процессе согидролиза диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана из продуктов реакции был выделен октаметилбидикло-(5,3,1)-пентасилоксан



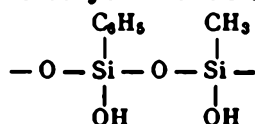
и другие полициклические соединения. В этих продуктах трифункциональный мономер входит в виде структурной единицы в структуру цикла. Однако, поскольку эти соединения получены термической деструкцией гидролизата при 350—600° С, трудно сказать, являются ли они непосредственными продуктами согидролиза или образовались в процессе термической перегруппировки, что более вероятно. Тем не менее ввиду большой склонности кремнийорганических мономеров к циклизации при гидролизе образование циклолинейных структур при согидролизе мономеров с функциональностью 2—3, несомненно, имеет место.

При гидролизе только трифункциональных мономеров, или при согидролизе мономеров с функциональностью 2—3, количество остающихся гидроксильных групп в получаемых полимерах составляет 1—2%. Между тем эти полимеры сохраняют растворимость и плавкость. Это обстоятельство можно объяснить только тем, что трифункциональный компонент входит в циклические структуры. В любом другом случае должно было бы происходить образование пространственно-сшитых неплавких и нерастворимых полимеров. Когда образование циклических продуктов

затруднено, получаются легко структурируемые полимеры. Известно, что на процессы циклообразования большое влияние оказывают кислотные катализаторы. Существенное влияние ионов водорода на процессы циклообразования можно проследить при исследовании процесса гидролиза алкилацетоксисиланов, где образующаяся в качестве побочного продукта слабая уксусная кислота не способствует реакции внутримолекулярной дегидратации, благодаря чему образование циклов в этих условиях выражено значительно менее резко. Так, например, при гидролизе фенилтриацетоксисилана был выделен сложный линейный тример состава



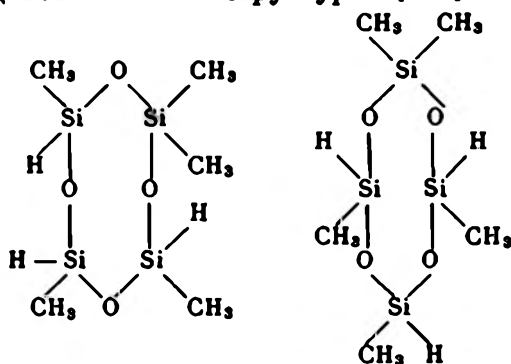
а при совместном гидролизе метил- и фенилтриацетоксисилана образующийся полимер по элементарному составу и содержанию гидроксильных групп довольно точно соответствует элементарному звену



Этот полимер легко переходит в неплавкое состояние.

Опыты по ускорению отверждения различных смол и лаков показали большую роль катализаторов в этих процессах. Предложено много различных катализаторов отверждения, как, например, нафтенаты, линолеаты и резинаты свинца и кобальта [111, 112], этаноламины [113], цинковые и железные соли карбоновых кислот [114] и др.

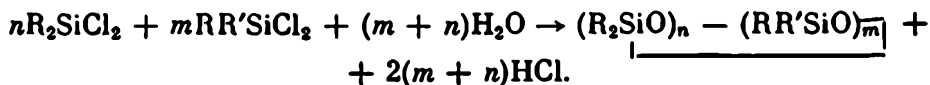
При изучении реакции согидролиза метилдихлорсилана с диметилдихлорсиланом было показано, что в этом процессе образуются смешанные циклические соединения такой структуры [115]:



Согидролизом диметилдихлорсилана и этилдихлорсилана в молярном отношении 1 : 3 с последующей термической перегруппировкой гидролизата также получены два циклических соединения со смешанными звеньями.

Аналогично были выделены полиорганосилоксаны, у которых наряду с диметилсилоксановыми группами в цикле содержатся фенилметилсилоксановые, хлорфенилметилсилоксановые и дифенилсилоксановые группы в различных соотношениях друг к другу.

Синтез смешанных полиорганосилоксанов был осуществлен согидролизом двух различных дифункциональных мономеров водой в кислой среде [116]



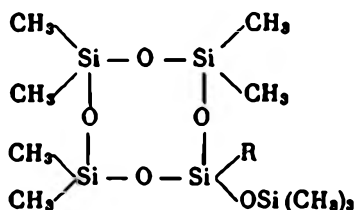
По этой реакции был проведен согидролиз диметилдихлорсилана с фенилметилдихлорсиланом, хлорфенилметилдихлорсиланом и дифенилди-

хлорсиланом. Как показали опыты, при согидролизе этих дифункциональных соединений в избытке воды при молекулярном отношении диметилдихлорсилана к другим компонентам 1 : 1 и 1 : 0,74 всегда получаются циклические соединения, содержащие преимущественно восьмичленные циклы, причем отношение между диметилсилоксановыми группами и другими диорганосилоксановыми группами в цикле составляло 1 : 1 и 3 : 1. При выделении индивидуальных полиорганосилоксанов шестичленные циклы обнаружены не были. Соединения с большим количеством звеньев в цикле в описанных условиях гидролиза получались всегда в значительных количествах. Так, при согидролизе диметилдихлорсилана с метилфенилдихлорсиланом был выделен, кроме восьмичленного цикла, также октаметилтетрафенилциклогексасилоксан, т. е. двенадцатичленный цикл. Выделить высшие циклы в других случаях пока не удалось. При согидролизе хлорфенилметилдихлорсилана с диметилдихлорсиланом удалось выделить только восьмичленные циклы с отношением числа диметилсилоксановых групп к числу хлорфенилметилсилоксановых групп соответственно 1 : 1 и 3 : 1.

При согидролизе диметилдихлорсилана с дифенилдихлорсиланом был выделен только один восьмичленный цикл с отношением числа диметилсилоксановых групп к дифенилсилоксановым группам 3 : 1. Во всех случаях восьмичленные циклы выделялись легко и с хорошими выходами.

Все выделенные полиорганосилоксаны представляли собой стабильные жидкости, хорошо перегоняющиеся в вакууме без разложения. Структура полученных соединений устанавливалась по элементарному составу, инфракрасному спектру и качественным реакциям на функциональные группы. Проба на содержание гидроксильных групп с металлическим натрием дала отрицательный результат. При определении спектров поглощения для гептаметилфенилциклотетрасилоксана и гексаметилдифенилциклотетрасилоксана в инфракрасной области были обнаружены полосы поглощения, характерные для связей $\text{>Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ (1429 см^{-1}), $\text{>Si} - \text{CH}_3$ и $\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$ (1259 см^{-1} и 800 см^{-1}) и для связи $\text{>Si} - \text{O} - \text{Si} <$ в восьмичленном цикле ($1080 - 1090 \text{ см}^{-1}$).

В последнее время методом согидролиза диметилдихлорсилана с метилтриметилсилоксиддихлорсиланом, или с фенилтриметилсилоксиддихлорсиланом были выделены смешанные циклы такого состава [117]:

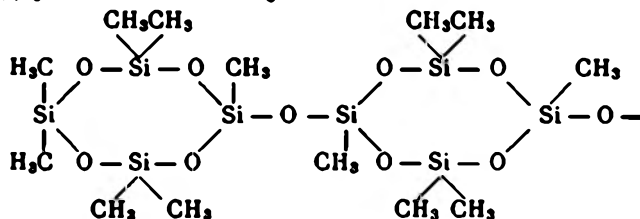


где $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5 .

Изучалась также реакция совместного гидролиза диметилдихлорсилана с метилтрихлорсиланом. Согидролиз проводился при различных молярных отношениях компонентов.

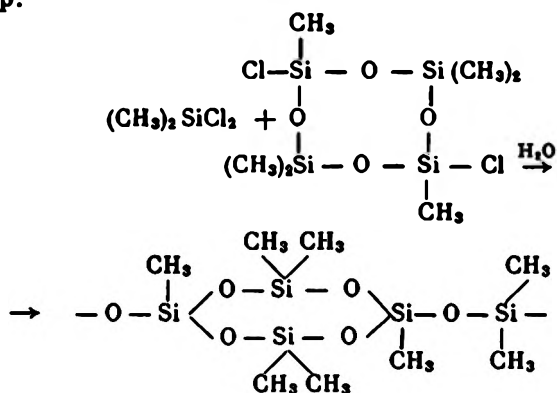
Для получения циклолинейных структур определенного строения параллельно проводился совместный гидролиз диметилдихлорсилана с гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксаном. Полученные полимерные продукты полимеризовались действием 50%-ного раствора KOH при 21°C . Получить гидролизаты при молекулярном соотношении $\text{CH}_3\text{SiCl}_2 : (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ больше, чем 1 : 0,667, не удалось, так как даже в присутствии двойного объема толуола гидролизаты частично превращались в гель.

При расчете отношения RSiCl_3 и R_2SiCl_2 было принято во внимание, что продукт гидролиза гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксана является в сущности полимером, полученным при согидролизе двух молей R_2SiCl_2 и двух молей RSiCl_3 :



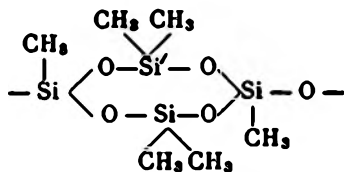
В каждом случае элементарное звено полимера содержит два звена $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и два силсесквиоксанных звена $\text{RSiO}_{1,6}$.

При молекулярном отношении диметилдихлорсилана к гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксану 1 : 1 получается следующий циклолинейный полимер:



Тот же полимер с отношением $\text{RSiO}_{1,6}$ к R_2SiO , равным 0,667, получается (теоретически) при согидролизе 1,5 моля диметилдихлорсилана с 1 молем метилтрихлорсилана.

Получаемый при гидролизе одного гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксана поли(гексаметилциклотетра)силоксан



имеет отношение $\text{RSiO}_{1,6} : \text{R}_2\text{SiO} = 1$.

Экспериментальные данные показывают, что продукт гидролиза чистого диметилдихлорсилана не образует геля при полимеризации в KOH в течение 48 час. Полимер, полученный согидролизом 1 моля гексаметил-1,5-дихлорциклосилоксана и 50 молей диметилдихлорсилана полимеризуется с образованием геля после 245 мин. Продолжительность образования геля резко сокращается для полимеров, полученных при отношении указанных компонентов 1 : 10, и достигает минимума (4 мин.) при отношении 1 : 1. Поли(гексаметилциклотетра)силоксан образует гель за время, вдвое большее (8 мин.), вероятно, за счет пространственных затруднений. Присутствие силсесквиоксанных звеньев в циклосилоксанах вызывает быструю полимеризацию последних с образованием сшитых структур, в результате чего и наступает образование геля. Чем больше содержится в полимере циклов с силсесквиоксанными звеньями, тем быстрее наступает момент желатинизации.

Здесь необходимо рассмотреть вопрос о возможности образования геля при конденсации отдельных макромолекул за счет имеющихся в полимерах гидроксильных групп. Известно [118], что в процессе трехмерной поликонденсации в отличие от линейной не происходит полного исчерпывания функциональных групп, и конечный продукт реакции обычно содержит некоторое количество неиспользованных функциональных групп. Так, у глифталевых смол к моменту образования геля степень этерификации достигает обычно 75—80%, а кислотное число составляет 100 и выше [119]. Такими остаточными реакционноспособными группами в рассматриваемом случае являются гидроксилы.

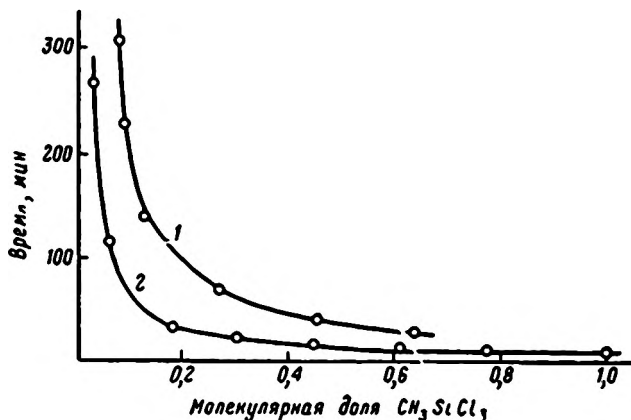


Рис. 44. Время образования гелей (в мин.) в зависимости от молекулярного отношения $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ к $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,8}$:

1 — гидролизаты $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ с CH_3SiCl_2 ; 2 — гидролизаты $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ с 1-5-дихлорциклотетрасилоксаном.

Анализ согидролизатов диметилдихлорсилана с метилтрихлорсиланом и гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксаном при соотношении $\text{RSiO}_{1,8} : \text{R}_2\text{SiO} = 0,286$ показал, что содержание ОН-групп в полимерах составляет соответственно 1,57 и 1,08%. Однако обработка этих двух согидролизатов 4%-ной соляной кислотой не только не привела к образованию геля, но даже не дала повышения вязкости за время, в 10 раз большее, чем в случае применения КОН. Этот опыт убедительно показывает, что образование геля имеет своей причиной разрыв циклов при полимеризации: соляная кислота является хорошим конденсирующим катализатором для гидроксисиланов, но не катализатором полимеризации циклов. Впрочем, применение концентрированной соляной кислоты не привело к заметной конденсации оставшихся ОН-групп в полимерах.

Контрольный опыт по действию 4%-ной соляной кислоты на гептаметилгидроксипциклотетрасилоксан за первые 30 мин. показал снижение содержания гидроксильных групп от 5,70 до 4,67%, а за последующий час — до 4,52%. Быстрое сокращение времени образования геля наблюдается при увеличении молекулярной доли CH_3SiCl_2 в согидролизате. На рис. 44 ясно видно, что в этом случае образование геля происходит по той же закономерности, но наступает медленнее, чем в случае согидролизатов, содержащих гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксан.

Замедление скорости образования геля для полимеров, полученных на основе CH_3SiCl_2 , вполне понятно. В этом случае не все трифункциональные звенья участвуют в образовании циклов; часть этих звеньев образует разветвленные или сшитые структуры. В связи с этим увеличивается количество молекул диметилдихлорсилана, входящих в состав линейной части полимера и замкнутых диметилциклосилоксанов на концах цепи.

Но ни разветвленные, ни замкнутые циклические соединения не полимеризуются от действия 4%-ного КОН при 21° С.

Весьма характерны показатели преломления обоих типов гидролизатов (рис. 45). Кривая n_D^{20} для полимеров, полученных из метилтрихлорсилана, лежит несколько ниже, но абсолютные значения n_D^{20} и ход кривых сравнимы друг с другом и указывают сходство строения обоих типов полимеров.

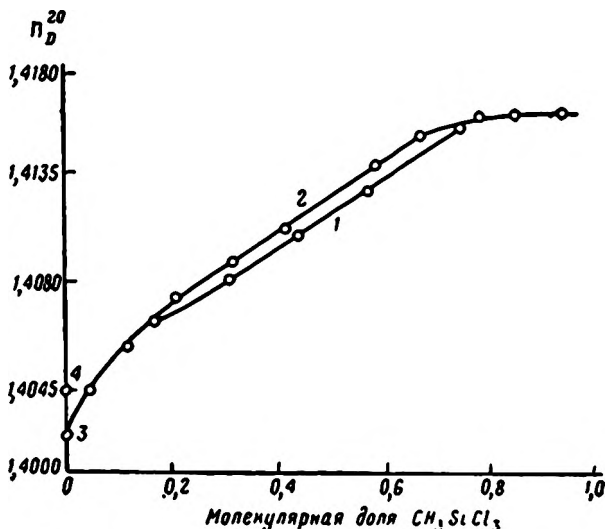
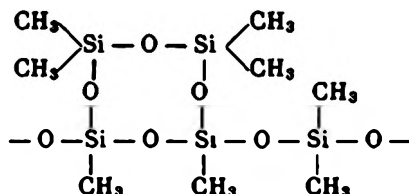


Рис. 45. Изменение коэффициента рефракции полимеров в зависимости от молекулярного отношения $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ к $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$:

1 — гидролизат из смеси метилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом; 2 — гидролизат из смеси диметилдихлорсилана с гексаметил-1,3-дихлорциклотетрасилоксаном; 3 — гидролизат диметилдихлорсилана; 4 — линейный полимер из $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$.

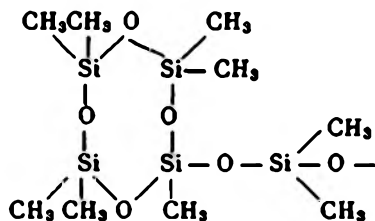
Показатель преломления октаметилциклотетрасилоксана, наиболее легко образующегося при гидролизе, равен 1,3968, линейных полидиметилсилоксанов 1,4044 (точка 4 на рис. 45), продукта гидролиза диметилдихлорсилана 1,4022 (точка 3 на рис. 45). Повышение показателя преломления до 1,4150 — 1,4160 в согидролизатах является следствием большого количества силсесквиоксановых звеньев.

Анализируя эти данные, можно прийти к заключению, что в процессе согидролиза диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана образуются полимеры циклической структуры с силсесквиоксановыми звеньями. При большом содержании трифункционального компонента эти циклы, вероятно, являются тетрамерами, типа



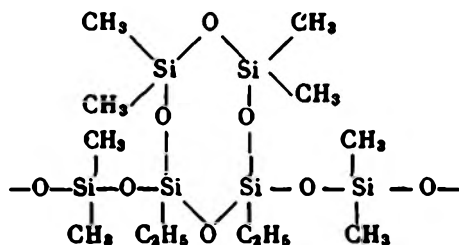
или частично тримерами, пентамерами и гексамерами. Образование высших циклов в цепи мало вероятно, так как такие циклы с трудом полимеризуются при действии едкого кали.

При меньшем содержании трифункционального компонента возможно образование блокирующих циклов:



При уменьшении функциональности гидролизуемой системы образуются макроциклы и все в большем количестве разветвленные полимеры и циклические соединения типа $[(R_2SiO)_n]$ за счет гидролиза и гомополиконденсации дифункционального мономера. Не исключена также возможность образования индивидуальных конденсированных циклических соединений типов, описанных выше, которые способны к последующей полимеризации [120].

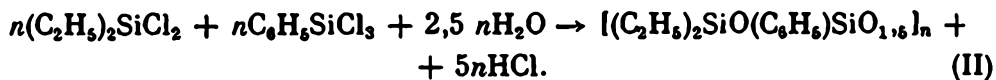
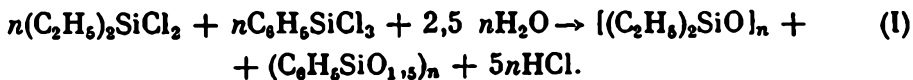
Процесс полимеризации циклов в циклолинейных системах исследован также на полимерах, содержащих силсесквиоксановое звено формулы $C_2H_5SiO_{1,5}$. При согидролизе 5 молей диметилдихлорсилана с 1 молем 1,5-диэтил-1,5-дихлортетраметилциклотетрасилоксана был получен полимер с элементарным звеном



Этот полимер образует гель после 11 мин. полимеризации с KOH в указанных выше условиях.

Таким образом, можно сделать определенный вывод об образовании циклолинейных соединений при согидролизе алкилхлорсиланов с функциональностью 2—3. Этот вывод, очевидно, может быть распространен и на мономеры с другими функциональными группами у кремния [122].

Интересно отметить, что при изучении процессов совместного гидролиза эквимолекулярных смесей диэтилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом в различных растворителях было установлено [121], что реакция протекает по схеме II:



Растворитель оказывает влияние только на полидисперсность полимера.

Реакция согидролиза эквимолекулярной смеси диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана проводилась с избытком воды в присутствии растворителя — серного эфира, ацетона и бензола. По окончании гидролиза раствор продуктов гидролиза промывался водой, сушился над безводным сульфатом натрия и фильтровался. Растворитель отгонялся под вакуумом при температуре не выше 30° С до постоянного веса остатка.

Исходя из предположения, что продукты гидролиза будут неоднородны по дисперсности, а в случае протекания реакции по схеме (I) отдельные фракции полимера должны отличаться и по химическому составу, полученные полимеры были подвергнуты фракционированию методом дробного осаждения водой из разбавленных (3%-ных) растворов. Каждая из полученных фракций после осаждения высушивалась в вакуумэксихаторе до постоянного веса при 30—35° С и анализировалась на содержание кремния и гидроксильных групп; в каждой фракции определялся также молекулярный вес. Результаты этих анализов позволяют охарактеризовать химический состав продуктов гидролиза по фракциям.

Таблица 37

Рассчитанные характеристики полимеров, полученных при гидролизе эквимолекулярной смеси диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана

Полимер	Молекулярный вес эквимоларного звена	Содержание кремния, %	Содержание ОН-групп, %
Полидиэтилсилоксан $[(C_2H_5)_2SiO]_n$	102	27,45	—
Полифенилсилоксан $[C_6H_5SiO_{1,5}]_n$	129	21,71	—
Полифенилгидроксисилоксан $[C_6H_5SiO(OH)]_n$	138	20,29	12,31
Полидиэтилфенилсилоксан $[(C_2H_5)_2SiO(C_6H_5SiO_{1,5})]_n$	231	24,24	—
Полидиэтилфенилгидроксисилоксан $[(C_2H_5)_2SiO(C_6H_5Si(OH)O)]_n$	240	23,33	7,08

Для оценки полученных данных было проведено сравнение результатов анализов с аналогичными величинами, теоретически рассчитанными для отдельных видов полимеров (табл. 37), которые могут образоваться при гидролизе исследуемой смеси мономеров.

Полимеры, полученные при гидролизе эквимолекулярной смеси диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана избытком воды в среде серного эфира, были разделены на 11 фракций дробным осаждением из раствора в ацетоне. Содержание кремния в отдельных фракциях составляло 23,55 — 24,02%, а содержание гидроксильных групп 2,11 — 2,88%.

Гидролиз, проведенный в тех же условиях, но в присутствии ацетона в качестве растворителя, с последующим фракционированием продуктов гидролиза приводит к получению полимеров с содержанием кремния по фракциям в пределах 23,7 — 24,36%, а гидроксильных групп 2,37 — 4,03%.

Анализ 10 фракций, полученных дробным осаждением продуктов гидролиза смеси диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана в присутствии бензола, показывает, что содержание кремния колеблется в пределах 23,67—24,12% при содержании гидроксильных групп 0,93 — 2,7%. Таким образом, продукты гидролиза, полученные в среде серного эфира, ацетона и бензола, можно считать состоящими из смеси полидиэтилфенилсилоксанов и полидиэтилфенилгидроксисилоксанов.

Определение средних молекулярных весов фракций показало, что в зависимости от применяемого в гидролизе растворителя величина молекулярных весов и полидисперсность полимеров значительно изменяются.

Кривые распределения полимеров по молекулярным весам для каждого из исследованных растворителей представлены на рис. 46.

Из кривых видно, что величина молекулярных весов отдельных фракций, входящих в состав полимеров, полученных в разных растворителях, соответствует интервалу: для серного эфира 490—970, ацетона 490—950 и бензола 670—1350.

Таким образом, полимеры, полученные в бензоле, имеют большую полидисперсность, чем в случае использования серного эфира и ацетона.

Если рассматривать дифференциальную кривую распределения фракций полимеров, полученных в среде серного эфира, то характерный максимум обнаруживается в области, соответствующей молекулярным весам 650—700. Эта фракция составляет около 40% от всего полимера.

Кривая распределения фракций полимеров, полученных в среде ацетона, имеет максимум в области 600—660. Фракция, соответствующая указанному молекулярному весу, составляет около 27% нефракционированного полимера.

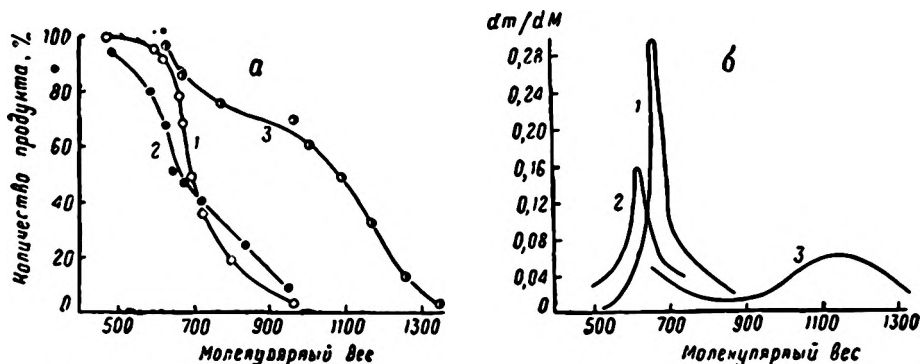


Рис. 46. Кривые распределения по молекулярным весам (а) и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам (б) продуктов совместного гидролиза диэтилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом
Растворитель при гидролизе: 1 — эфир; 2 — ацетон; 3 — бензол.

На кривой распределения фракций полимеров, полученных в среде бензола, имеются два характерных участка: максимум в области молекулярных весов 1100—1200 (около 23%) и намечающийся максимум в области 600—650.

Если принять во внимание, что основные структурные единицы сополимера $(C_2H_5)_2SiO \cdot (C_6H_5)_2SiO_{1,5}$ и $(C_2H_5)_2SiO \cdot (C_6H_5)_2SiO(OH)$ имеют молекулярные веса соответственно 231 и 240, есть основание считать, что в составе продуктов согидролиза, полученных в серном эфире, преимущественно содержатся полимеры, имеющие 6 атомов кремния в молекуле. То же, в известной мере, справедливо и для продуктов, полученных в среде ацетона. В составе продуктов согидролиза, полученных в среде бензола, также имеется значительное количество фракции, с шестью атомами кремния в молекуле. Кроме того, второй максимум, характерный для этой кривой и лежащий в области молекулярных весов 1100—1200, близко соответствует полимерам, молекулы которых содержат 12 атомов кремния.

Результаты исследования продуктов согидролиза диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, полученных в среде растворителей избытком воды, позволяют утверждать, что состав смеси полимеров, образующихся при гидролизе, можно выразить эмпирической формулой



где $m+n$ — степень полимеризации;

$m : n$ — отношение между полидиэтилфенилгидроксисилоксановыми и полидиэтилфенилсилоксановыми звеньями.

Средние значения коэффициентов $m+n$ и $m : n$ для различных опытов приведены в табл. 38

Значения коэффициентов в формуле состава продукта гидролиза

Растворитель	m + n			m : n		
	максим.	миним.	средп.	максим.	миним.	средп.
Серный эфир	4	2	3,25	0,8	0,6	0,68
Ацетон	4	2	3,0	1,12	0,66	0,78
Бензол	6	3	4,94	0,75	0,26	0,48

Как видно из таблицы, влияние растворителя сказывается не только на полидисперсности смеси сополимеров и степени полимеризации, но также и на содержании в составе продуктов гидролиза гидроксилсодержащих звеньев (продуктов неполной конденсации). Наибольшее содержание гидроксильных групп имеют продукты гидролиза, полученные в среде серного эфира, минимальное — полученные в среде бензола.

6. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Реакции кремнийорганических соединений — алкил(арил)галоидосиланов, замещенных эфиров ортокремневой кислоты, алкил(арил)ацетоксисиланов, — основанные на взаимодействии различных функциональных групп, связанных с атомами кремния, объединяются в обширную группу реакции гетерофункциональной поликонденсации. Эти реакции лежат в основе синтеза различных полиорганосилоксанов.

Поликонденсация алкил(арил)ацетоксисиланов с алкил(арил)-галоидосиланами и алкил(арил)этоксисиланами

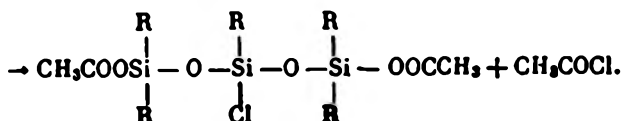
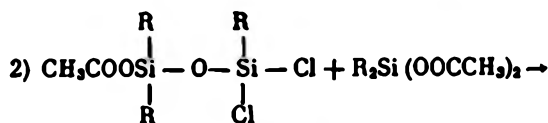
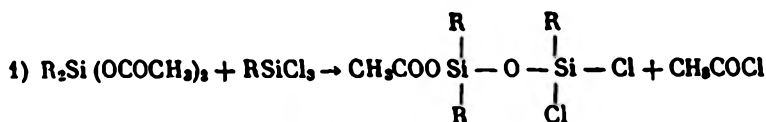
При нагревании алкил(арил)ацетоксисиланов с алкил(арил)галоидосиланами или алкил(арил)этоксисиланами в присутствии катализаторов происходят реакции поликонденсации с образованием полиорганосилоксанов с выделением в первом случае хлористого ацетила и во втором — этилацетата.

Исследование реакции поликонденсации алкил(арил)ацетоксисиланов с алкил(арил)хлорсиланами показало, что количество ацетатных групп и содержание хлора в реакционной среде в процессе нагревания уменьшаются пропорционально количеству выделяющегося в процессе реакции хлористого ацетила. Так, например, при нагревании эквимолекулярных количеств диметилдиацетоксисилана с фенилтрихлорсиланом при 125—130° С в присутствии FeCl₃ содержание хлора и ацетатных групп резко падает особенно в начале нагревания, а количество выделяющегося хлористого ацетила при этом увеличивается (рис. 47)* [123].

Аналогичная реакция наблюдается при нагревании эквимолекулярных количеств метилфенилдиацетоксисилана с фенилтрихлорсиланом (рис. 48) [124]. При этом как в первом, так и во втором случае вязкость продуктов в процессе нагревания возрастает.

Эти данные показывают, что при нагревании алкил(арил)ацетоксисиланов с фенилтрихлорсиланом в присутствии хлорного железа реакция поликонденсации приводит к образованию полиорганосилоксанов по схеме

* На рисунках 47—51 содержание функциональных групп дано на оси ординат при условии, что исходное их количество составляет 100%.



В дальнейшем процессе наблюдается поликонденсация полученных продуктов между собой и с исходными мономерами и образование сложных полимерных молекул. При этом следует отметить, что реакция при молекулярном отношении дифункционального реагента к трифункциональному 1 : 1 не доходит до конца; часть ацетатных групп и хлора остается в полимере; это указывает на то, что при достижении большой вязкости реакции поликонденсации сильно замедляется.

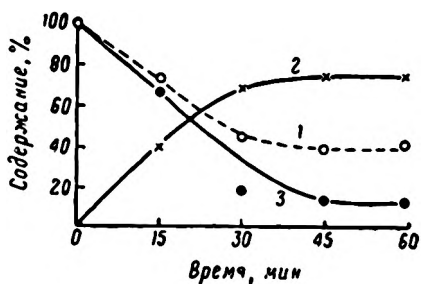


Рис. 47. Изменение содержания ацетатных групп (1) хлора (3) и количества образовавшегося CH_3COCl (2) при реакции диметилдodeкcилсилана с фенилтрихлорсиланом.

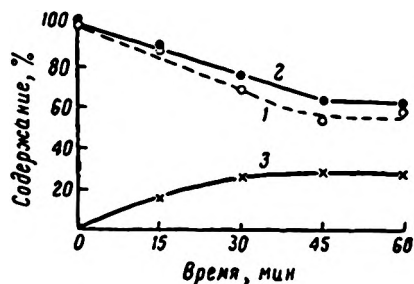
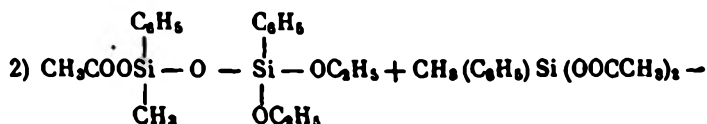
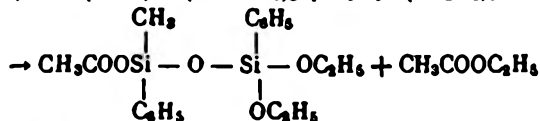
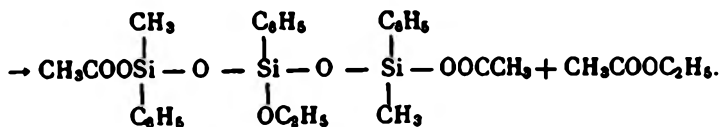


Рис. 48. Изменение содержания ацетатных групп (1), хлора (2) и количества образовавшегося CH_3COCl (3) при реакции метилфенилдodeкcилсилана с фенилтрихлорсиланом.

При нагревании эквимолекулярных количеств метилфенилдodeкcилсилана с фенилтриэтоксисиланом также имеет место реакция поликонденсации, которая сопровождается нарастанием вязкости продуктов реакции, выделением этилацетата и изменением содержания этоксильных и ацетатных групп в полимере в процессе нагревания (рис. 49).

Эти данные показывают, что реакцию поликонденсации между метилфенилдodeкcилсиланом и фенилтриэтоксисиланом в общем виде можно представить так:





В отсутствие катализаторов эти реакции практически не идут. С увеличением количества катализатора от 0,1 до 1,0% понижается температура реакции, поликонденсация проходит глубже, вследствие чего выделяется большее количество летучих продуктов, а в образующемся полимере понижается содержание ацетатных групп и хлора.

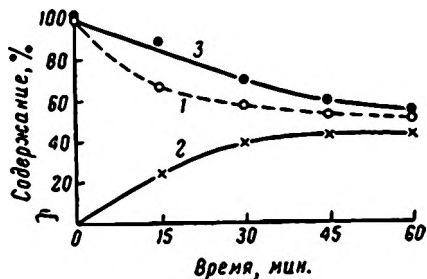


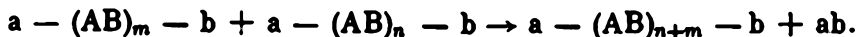
Рис. 49. Изменение содержания ацетатных (1), этоксильных групп (3) и количества образующегося $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (2) при реакции метилфенилдиэтоксисилана с фенилтриэтоксисилоном.

Доказательством такого направления реакции могут служить выделенные при гетерофункциональной поликонденсации низкомолекулярные соединения [125].

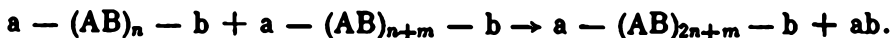
Как известно, в процессе поликонденсации нет принципиального отличия между реакцией начала роста цепи и реакцией роста цепи. Начальное направление реакции — взаимодействие исходных веществ друг с другом по схеме



с образованием димеров; димеры далее реагируют с исходными мономерами, образуя тримеры и т. д.:



Образовавшиеся сложные молекулы начинают реагировать между собой:



Последняя реакция приобретает все большее значение по мере истощения исходных мономеров.

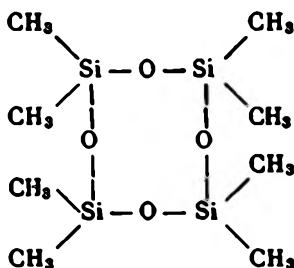
Исследование реакции гетерофункциональной поликонденсации диметилэтоксихлорсилана с диметилдихлорсиланом в молярном отношении 1 : 1 в присутствии FeCl_3 при 68—70° С показало, что продукты реакции представляют собой α, ω -дихлорполидиметилсилоксаны, содержащие 2—5 атомов Si. В продуктах поликонденсации не было обнаружено каких-либо циклических соединений и лишь незначительное количество (0,5%) исходного диметилэтоксихлорсилана. Это показывает, что процесс поликонденсации проходит по изложенной выше схеме.

Поликонденсация при большом избытке одного из компонентов (1 моль диметилэтоксихлорсилана с 0,1 моля диметилдихлорсилана) приводит к образованию линейных α, ω -дихлорполидиметилсилоксанов с большим количеством атомов кремния. При таком соотношении реагентов был получен продукт поликонденсации (80 г), из которого удалось выделить 12,5 г (15,6%) α, ω -дихлорполидиметилсилоксанов с 7—9 атомами кремния. Остаток содержал, вероятно, еще более высокомолекулярные продукты того же типа; анализ его показал отсутствие группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ и 5,27% хлора.

Исследование гетерофункциональной поликонденсации 1 моля диэтилдихлорсилана с 1 молем диметилэтоксихлорсилана показало, что диэтилдихлорсилан реагирует только в количестве ~33%, в то время как диме-

тилэтоксихлорсилан вступает в реакцию целиком. В результате образуются α , ω -дихлорполидиалкилсилоксаны преимущественно с 4 атомами кремния в молекуле, а также высшие полимеры.

При поликонденсации соединений, содержащих одновременно различные функциональные группы, образуются не только линейные, но в значительном количестве циклические соединения. Так, при поликонденсации диметилэтоксихлорсилана при 80—82° С было выделено 53,2% циклического тетрамера формулы



Циклический тример в продуктах реакции не был обнаружен.

В присутствии растворителя при поликонденсации диметилэтоксихлорсилана получено 61,6% циклических соединений.

Поликонденсация алкил(арил)хлорсиланов с алкил(арил)этоксисиланами

Метилфенилдихлорсилан с фенилтриэтоксисиланом, диметилдихлорсилан с фенилтриэтоксисиланом и этилфенилдиэтоксисилан с фенилтрихлорсиланом реагируют очень слабо в отсутствие катализаторов. Однако при введении катализаторов (хлорного железа, хлористого алюминия) поликонденсация с образованием полиорганосилоксанов во всех случаях происходит довольно энергично.

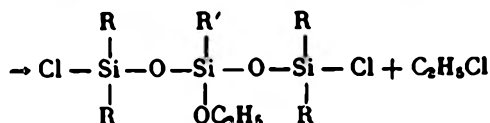
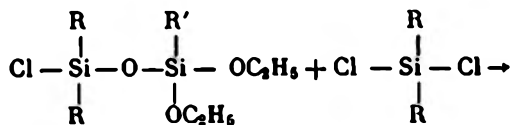
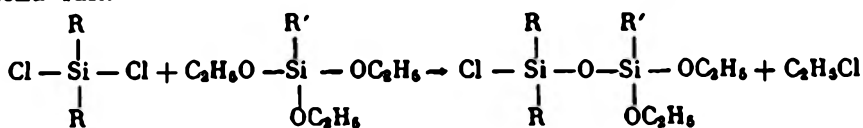
При реакции метилфенилдихлорсилана с фенилтриэтоксисиланом в присутствии хлорного железа или хлористого алюминия содержание хлора и этоксильных групп в продукте поликонденсации быстро падает; соответственно увеличивается количество выделившегося хлористого этила. Так, например, при нагревании эквимолекулярных количеств метилфенилдихлорсилана с фенилтриэтоксисиланом при 95—100° С в присутствии 1% хлорного железа в течение 30 мин. наблюдается снижение содержания хлора в реакционной смеси от 17,40 до 1,47% и этоксильных групп — от 23,97 до 1,0%. Количество выделившегося хлористого этила составляет 65,4% от теоретического.

Хлорное железо оказалось более активным катализатором, чем хлористый алюминий, в присутствии которого реакция протекает с меньшей скоростью. Если с хлорным железом реакция проходит в основном за 25—45 мин., то с хлористым алюминием реакция длится часами. Количество катализатора также имеет существенное значение в кинетике реакции. При увеличении количества хлористого алюминия от 0,25 до 1,0% продолжительность реакции до одинаковой степени завершенности уменьшается с 56 до 6,5 час.

На рис. 50 приведена кинетика реакции поликонденсации 0,9 моля метилфенилдихлорсилана с 0,6 моля фенилтриэтоксисилана в присутствии 1% хлористого алюминия.

На рис. 51 показана скорость изменения содержания хлора в реакционной смеси в случае применения хлорного железа (0,9 моля метилфенилдихлорсилана и 0,6 моля фенилтриэтоксисилана с 0,25% хлорного железа) и хлористого алюминия (1,37 моля метилфенилдихлорсилана и 1 моль фенилтриэтоксисилана с 0,25, и 0,6 и 1,0% хлористого алюминия).

Реакция гетерофункциональной поликонденсации алкил(арил)галогид-силанов с алкил(арил)этоксисиланами в общем виде может быть пред-ставлена так:



Эта реакция была изучена на примерах поликонденсации метилфенил-дихлорсилана с диметилдиэтоксисиланом, метилфенилдиэтоксисиланом, этилфенилдиэтоксисиланом и фенилтриэтоксисиланом, а также на приме-рах поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана с метилфенилхлорэток-сисиланом и дихлорфенилдиэтоксисиланом. При изучении реакции алкоксипроизводные во всех случаях брались в избытке с таким расчетом, чтобы получить соединения с функциональными этоксильными группами.

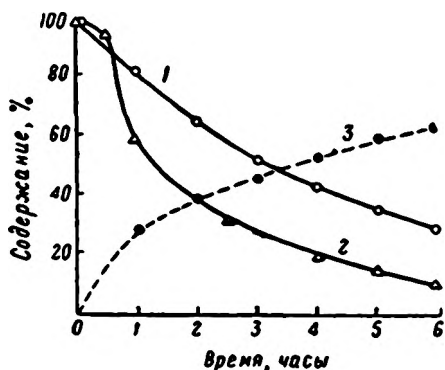


Рис. 50. Изменение содержания хло-ра (1), этоксильных групп (2) и коли-чества образовавшегося хлористого этила (3) при реакции метилфенил-дихлорсилана с фенилтриэтоксисила-ном (катализатор — 1% AlCl_3).

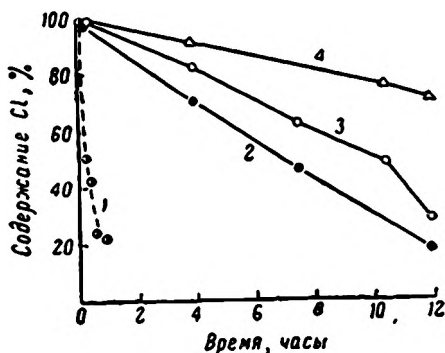


Рис. 51. Реакция метилфенилди-хлорсилана с фенилтриэтоксисиланом в присутствии различных катализато-ров:

1 — 0,25% FeCl_3 ; 2 — 1,0% AlCl_3 ;
3 — 0,6% AlCl_3 ; 4 — 0,25% AlCl_3 .

Реакция гетерофункциональной поликонденсации указанных выше со-единений протекала на 60—70% по количеству выделившегося этилхлорида. Однако выделение индивидуальных продуктов представляло большие трудности, поэтому выход их не превышал 47% от теоретического и в некоторых случаях составлял 13%. При выделении синтезированных со-единений разгонкой в вакууме кубовые остатки всегда содержали неперего-няющиеся высокомолекулярные продукты.

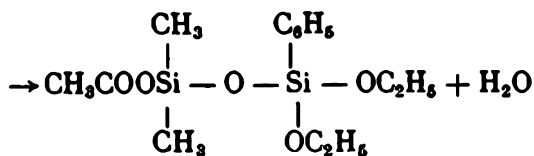
В результате проведенных опытов были выделены и охарактеризованы соединения, свойства которых представлены в табл. 39.

Образование 1,1,3-триметил-3-фенилдиэтоксидисилоксана, 1-метил-3-этил-1,3-дифенилдиэтоксидисилоксана, а также гексаметил-3,5-дифенил-1,7-диэтокситетрасилоксана следует объяснить реакцией перегруппировки

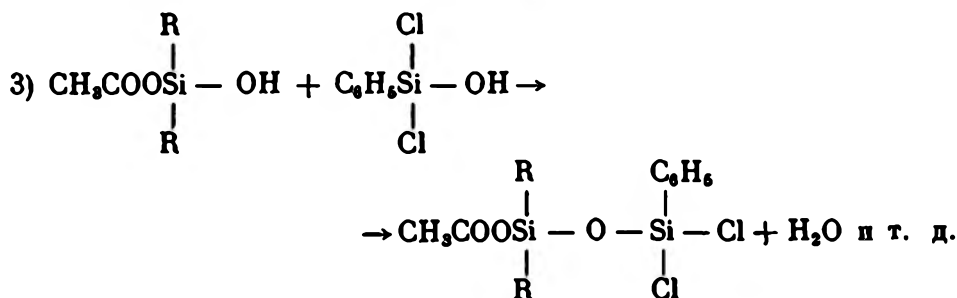
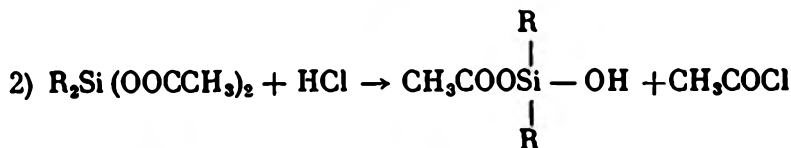
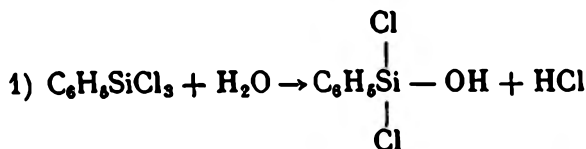
Таблица 39

Продукты, образующиеся при гетерофункциональной поликонденсации

Вещество	Формула	Температура кипения, °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
1,1,3-Триметил-3-фенилдиэтоксидисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	90—92/1,5	1,4432	0,9576
Пентаметил-3-фенил-1,5-диэтокситрисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	170—110/1	1,4484	0,9850
Гексаметил-3,5-дифенил-1,7-диэтокситетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	145—148/1	1,4660	1,0081
1,3-Диметил-1,3-дифенилдиэтоксидисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	119—120/0,02	1,4931	1,0251
1,3,5-Триметил-1,3,5-трифенилдиэтокситрисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	153—156/0,15	1,5020	1,0535
1,3,5,7-Тетраметилтетрафенил-1,7-диэтокситетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	202—205/0,02	1,5101	1,0902
1-Метил-3-этил-1,3-дифенилдиэтоксидисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	158—160/1	1,5020	1,0500
3-Метил-1,5-диэтилтрифенил-1,5-диэтокситрисилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	179—182/1	1,5113	1,0614
1,5-Диметил-1,5-дифенил-3-этоксидихлорфенилдиэтокситрисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	92/0,008	1,5286	1,2137
1,5-Диэтоксид-3-метил-1,3,5-трифенилдиэтокситрисилоксан	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	147—150/0,008	1,5012	1,0949

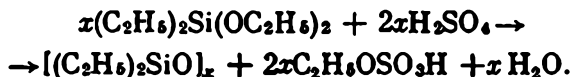


или

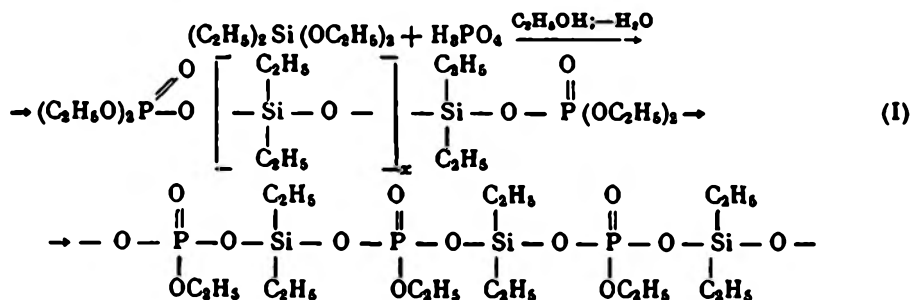


7. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА ДИАЛКИЛДИЭТОКСИСИЛАНЫ КИСЛОТ, АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

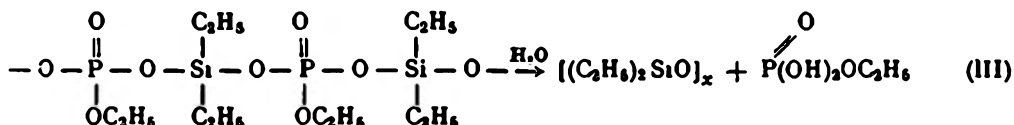
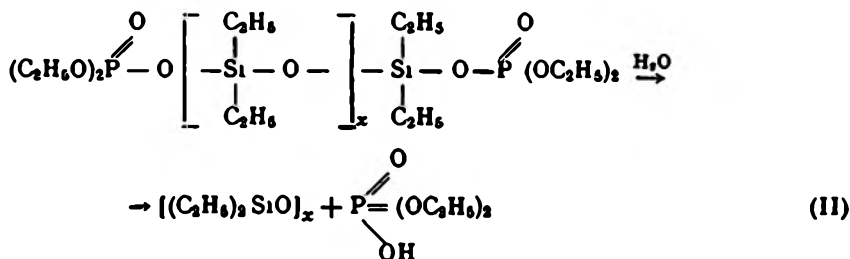
При взаимодействии диэтилдиэтоксисилана или его смесей с этилтриэтоксисилоном с серной кислотой происходит образование полидиэтилсилоксанов циклического, линейного или разветвленного строения, зависящего от количественных соотношений реагентов и концентрации кислоты. Реакция протекает по схеме [126]



Позднее было найдено, что аналогично серной кислоте при действии фосфорной кислоты на диэтилдиэтоксисилан (при молярном отношении реагентов соответственно от 2 : 3 до 2 : 1) происходит образование полидиэтилсилоксанов, свободных от примесей линейных полимеров с этокси-группами в молекуле, и кислых этиловых эфиров фосфорной кислоты [127]. В отличие от реакции диэтилдиэтоксисилана с серной кислотой, взаимодействие с фосфорной кислотой протекает через стадию образования полидиэтилсилоксанфосфатов, устойчивых в реакционной среде, по схеме

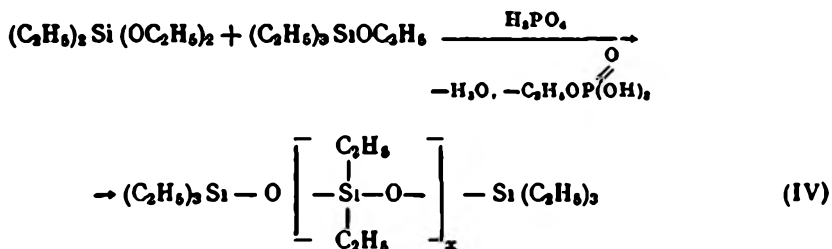


При действии воды на продукт реакции наступает гидролиз фосфатов с выделением полидиэтилсилоксанов и кислых этиловых эфиров фосфорной кислоты по схемам II и III:



Полидиэтилсилоксаны, полученные при реакциях диэтилдиэтоксисилана с фосфорной кислотой, содержали примесь линейных полимеров с гидроксигруппами у концевых атомов кремния. Присутствие гидроксигрупп указывает на то, что при гидролизе полидиэтилсилоксанфосфатов циклизация полимеров не протекает полностью. Вследствие растворимости в воде низкомолекулярных соединений, содержащих в молекуле гидроксигруппы, выход полидиэтилсилоксанов без дополнительной обработки водных растворов не превышает 80—85%. Растворимые в воде соединения были выделены в виде циклических полидиэтилсилоксанов при нагревании водных растворов в присутствии серной кислоты.

Действие фосфорной кислоты на смесь диэтилдиэтоксисилана и триэтилэтоксисилана (подобно серной кислоте) привело к получению полидиэтилсилоксанов с преимущественным содержанием в смеси линейных полимеров с триэтилсилильными группами по концам цепи (схема IV):

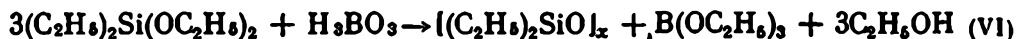


В этом случае фракционный состав полидиэтилсилоксанов подобен составу, получаемому с серной кислотой, и определяется в основном соотношением этилэтоксисиланов, введенных в реакцию. Наличие в реакционной смеси монофункциональных триэтилсилильных производных полностью или частично предупреждает образование полидиэтилсилоксанфосфатов (схема I), блокируя концевые звенья растущей цепи полимера триэтилсилильными группами; последние насыщают также освобождающиеся валентности концевых атомов цепи при гидролизе полидиэтилсилоксанфосфатов (схемы II, III).

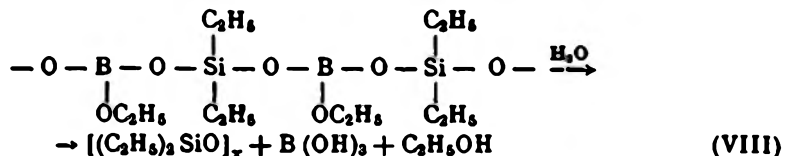
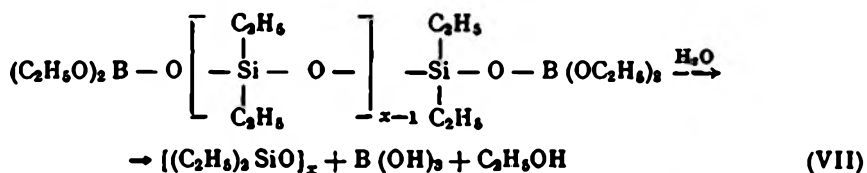
Действие борной кислоты на диэтилдиэтоксисилан исследовалось при молярном соотношении реагентов 2 : 3 и 1 : 3. Нагревание 2 молей борной кислоты с 3 молями диэтилдиэтоксисилана до 90—100°С приводило к образованию триэтилового эфира борной кислоты, спирта и смеси циклических полидиэтилсилоксанов, содержащих примеси линейных полимеров с этоксигруппами у концевых атомов кремния; образо-

вание α, ω-диэтоксиполидиэтилсилоксанов не устранялось при увеличении длительности реакции.

Свободные от примесей линейных полимеров циклические полидиэтилсилоксаны были получены при введении в реакционную смесь каталитических количеств серной кислоты; выход циклов в этом случае не превышал 85%. Количество триэтилового эфира борной кислоты достигало 22% (или 40% при проведении реакции в среде бензола при непрерывном удалении паров триэтилбората). Так как низкий выход триэтилового эфира борной кислоты обуславливался гидролизом водой, образующейся при реакции по схеме (V), можно было предположить возможность реакции по уравнению (VI):

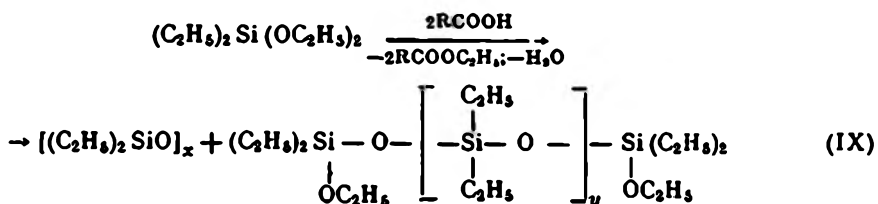


Данные опытов показали, что при указанном соотношении реагентов выход полидиэтилсилоксанов оставался неизменным, а количество выделяющегося триэтилового эфира борной кислоты увеличилось до 70%. Свободной борной кислоты в продукте реакции не обнаружено; при действии на последний воды наступало выделение борной кислоты. Полная аналогия свойств продуктов реакции борной и фосфорной кислот с диэтилдиэтоксисиланом позволяют предположить, что процесс образования полидиэтилсилоксанов при реакции с борной кислотой протекает через стадию устойчивых в реакционной смеси полидиэтилсилоксанборатов. Последующий их гидролиз водой приводит к получению свободных полидиэтилсилоксанов по схемам (VII и VIII):



Фракционный состав полимеров, полученных при реакциях с борной и фосфорной кислотами, аналогичен. Значительные количества фракций с т. кип. 100–150° (1 мм) и неперегоняющихся до 250° (1 мм) кубовых остатков высокой вязкости при полном отсутствии фракций, кипящих выше 150° (1 мм), согласуются со схемами (VII и VIII), рассмотренными выше для случая гидролиза полидиэтилсилоксафосфатов.

Этилалкоксисиланы реагируют не только с минеральными кислотами. При нагревании монокарбоновых кислот муравьиной, уксусной, хлоруксусной, пропионовой и *n*-масляной) с диэтилдиэтоксисиланом до 66–120° С образуются полидиэтилсилоксаны с выходом до 98% и этиловые эфиры соответствующих кислот с выходом до 80% по схеме IX [128]:



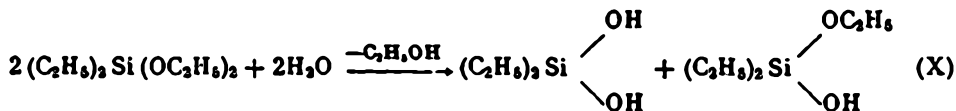
Циклические полидиэтилсилоксаны, свободные от примесей линейных полимеров, содержащих концевые этоксигруппы, могут быть получены в том случае, если в реакцию взят избыток кислоты против вычисленного по схеме IX. Избыток зависит от концентрации кислоты и ее константы диссоциации и уменьшается с повышением последних (табл. 40).

Таблица 40
Действие кислот на α , ω -диэтоксиполидиэтилсилоксаны

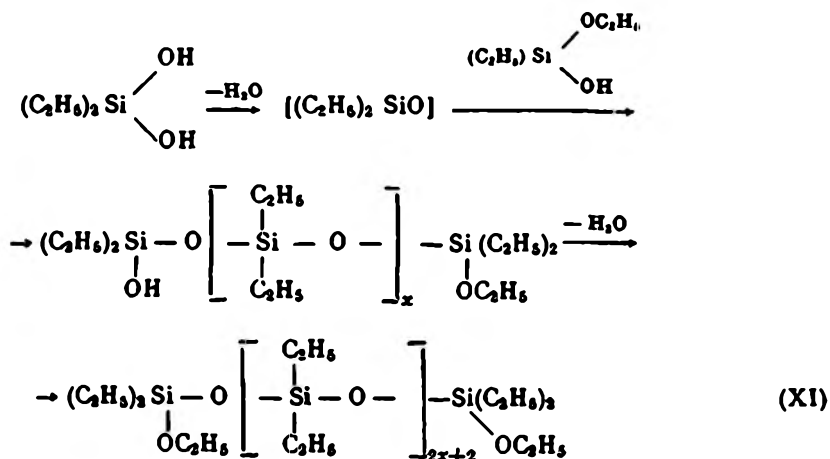
Кислота	Температура реакции, °C	Продолжительность, часы	Избыток кислоты, %	Содержание этоксигрупп в полидиэтилсилоксанах, %
Хлоруксусная	95—100	1	0	0
Муравьиная (99,4 %)	65—68	3	10	0
» (85%)	65—68	6	10	2,43
» (85%)	65—58	5	25	0
Уксусная (100%)	88—90	6	25	0
» (80%)	88—90	12	37,5	0,11

При небольшом избытке кислоты увеличением продолжительности реакции не удастся получить полидиэтилсилоксаны, свободные от примесей линейных полимеров, содержащих этоксигруппы в молекуле.

Указанное влияние концентрации и силы кислоты при реакциях карбоновых кислот с диэтилдиетоксисилоном находит следующее объяснение. В соответствии со схемой (I) при реакции выделяется вода, по мере накопления которой протекает реакция гидролиза диэтилдиетоксисилона с образованием диэтилдигидроксисилона и диэтилгидроксиэтоксисилона по схеме (X):



Диэтилгидроксиэтоксисилан препятствует циклизации диэтилдигидроксисилона после его дегидратации, блокируя концы цепи образующегося полимера диэтилэтоксисилильными группами по схеме (XI):



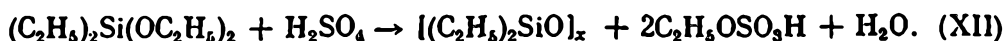
Гидролиз этоксигрупп в полимерах в связи с малой концентрацией этих групп и гидрофобности полимерного соединения требует, по-видимому,

более жесткого воздействия, чем остающийся к концу реакции водный раствор кислоты, который, естественно, тем слабее, чем меньше избыток кислоты и чем ниже ее концентрация.

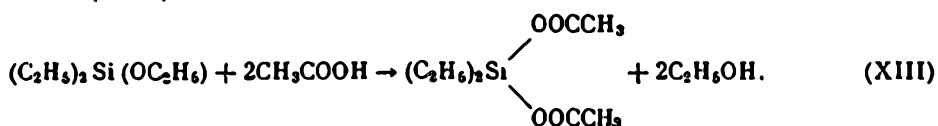
Скорость реакции карбоновых кислот с диэтилдиетоксисилом зависит также от силы кислоты и повышается с ее увеличением (рис. 52).

Установлено, что введение в реакционную смесь 0,1—0,2% серной кислоты приводит к резкому увеличению скорости реакции; при этом разница в длительности процесса, зависящей от силы карбоновой кислоты, сводится к минимуму. Одновременно, введение указанного катализатора позволяет снизить избыток кислоты, необходимый для предупреждения образования полимеров, содержащих в молекуле этоксильные группы.

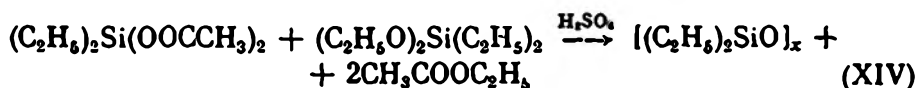
Экспериментальные данные, полученные ранее при исследовании реакции диэтилдиетоксисилона с минеральными кислотами, позволяют объяснить катализирующее влияние серной кислоты не только известным ее действием в реакциях этерификации, но и непосредственным взаимодействием с диэтилдиетоксисилоном, протекающим с высокой скоростью при комнатной температуре по схеме (XII):



Регенерация серной кислоты при этерификации карбоновой кислоты, находящейся в реакционной смеси, позволяет с незначительным ее количеством осуществить процесс по схеме (XIII) до сохранения концентрации карбоновой кислоты на надлежащем уровне. Экспериментальные данные показали также, что действие уксусной кислоты на диэтилдиетоксисилан в условиях непрерывного удаления из реакционной смеси летучих веществ с парами бензола не приводит к образованию полидиэтилсилоксанов и уксусноэтилового эфира, а вызывает образование диэтилдиецетоксисилона по схеме (XIII):



Диэтилдиецетоксисилан при нагревании с диэтилдиетоксисилоном в присутствии следов серной или этилсерной кислот легко переходит в циклические полидиэтилсилоксаны и уксусноэтиловый эфир по схеме (XIV):



Полидиэтилсилоксаны, полученные при реакциях монокрбоновых кислот с диэтилдиетоксисилоном, практически полностью перегоняются до 200° (1 мм рт. ст.). Фракционный состав их не зависит от природы кислоты, ее количества и концентрации в отличие от состава полидиэтилсилоксанов, образующихся при реакциях минеральных кислот с диэтилдие-

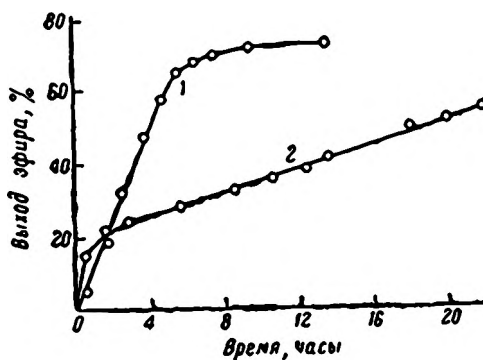
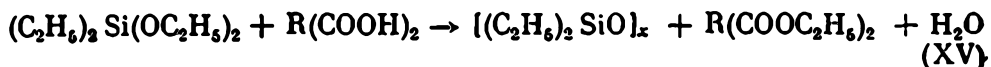


Рис. 52. Кинетика образования этиловых эфиров уксусной (1) и n-масляной (2) кислот при их реакции с диэтилдиетоксисилоном.

киспиланом. Это указывает на то, что монокарбоновые кислоты в условиях реакции (температура не выше 125° С) не вызывают расщепления силоксановой связи в образовавшихся полимерах, приводящего в случае минеральных кислот к укрупнению циклов.

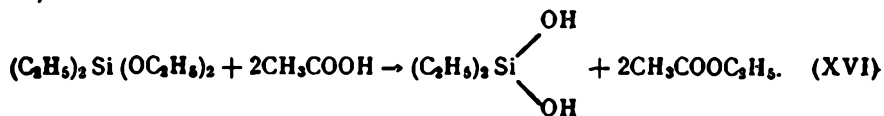
Исследование реакций диэтилдизетоксисилана с дикарбоновыми кислотами (щавелевой, янтарной, адипиновой и малеиновой) привело к тем же закономерностям, которые были установлены при реакции с монокарбоновыми кислотами. В отсутствие катализаторов лишь наиболее сильная щавелевая кислота привела к образованию полидиэтилсилоксанов, свободных от примесей линейных полимеров, содержащих этоксигруппы. Наряду с полидиэтилсилоксанами реакционная смесь содержит средние и кислые этиловые эфиры дикарбоновых кислот и свободный этиловый спирт. Присутствие значительного количества спирта и кислых эфиров указывает на то, что вода, образующаяся в процессе реакции по схеме (XV), вызывает гидролиз образовавшихся средних эфиров дикарбоновых кислот:



Так, в результате реакции с малеиновой кислотой наряду со средним эфиром малеиновой кислоты образуются свободная фумаровая кислота и ее кислый этиловый эфир. Можно полагать, что их образование наступило в результате перегруппировки и последующего омыления среднего эфира малеиновой кислоты, так как при перегруппировке в процессе реакции свободной малеиновой кислоты или ее кислого эфира следовало бы ожидать получения среднего эфира фумаровой кислоты, константа диссоциации второго карбоксила, которой на два порядка выше, чем у малеиновой кислоты.

Аналогично реакциям диэтилдизетоксисилана с монокарбоновыми кислотами следы серной кислоты при реакциях с дикарбоновыми кислотами резко ускоряют процесс и позволяют понизить избыток кислоты, необходимый для образования полидиэтилсилоксанов, свободных от примесей линейных полимеров с этоксильными группами.

При исследовании реакции диэтилдизетоксисилана с уксусной кислотой было также установлено, что удаление из реакционной смеси образующегося по схеме (IX) уксусноэтилового эфира вызывает резкое падение скорости реакции, и состав полидиэтилсилоксанов обогащается полимерами линейного строения с этоксильными группами по концам цепи молекулы. Это наблюдение указывает на то, что образование уксусноэтилового эфира не является стадией процесса, как это можно было ожидать согласно схеме (XVI) [129]:

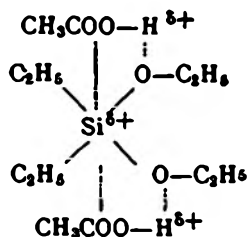


Для уточнения начальной стадии реакции диэтилдизетоксисилана с уксусной кислотой были поставлены опыты в среде толуола с непрерывной отгонкой летучих продуктов реакции. При этом было найдено, что образование полидиэтилсилоксанов и уксусноэтилового эфира не наблюдается. В продуктах реакции установлено присутствие диэтилдиэтоксисилана и неизмененного диэтилдизетоксисилана. В конденсате обнаружен свободный спирт. Эти данные позволяют представить начальную стадию реакции диэтилдизетоксисилана с уксусной кислотой схемой (XVII):



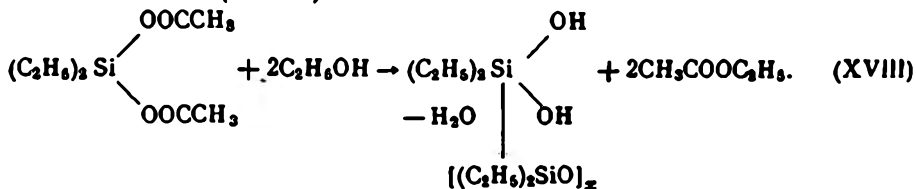
Схема (XVII) находится в соответствии с принятыми представлениями о реакциях, протекающих через ониевые соединения. Рассматривая со-

единение



можно видеть, что атом кремния, несущий положительный заряд, притягивает в большей степени электроотрицательную ацетоксигруппу, вследствие чего распад комплекса протекает с отщеплением спирта и образованием диэтилдиацетоксисилана.

Схема (XVII) дает основание считать, что образование уксусноэтилового эфира и диэтилдигидроксисилана, превращающегося с потерей воды в полидиэтилсилоксаны, наступает при действии спирта на диэтилдиацетоксисилан по схеме (XVIII):



Для подтверждения возможности образования полидиэтилсилоксанов по схеме (XVIII) были исследованы реакции взаимодействия безводных спиртов с диэтилдиацетоксисиланом. Было установлено, что нагревание метилового, этилового и *n*-бутилового спиртов с диэтилдиацетоксисиланом приводит к получению соответствующих эфиров уксусной кислоты и смеси полидиэтилсилоксанов. В присутствии следов серной кислоты их образование наступает при комнатной температуре.

Исследование химического состава полученных по схеме (XVIII) полидиэтилсилоксанов показало, что наряду с циклическими полимерами в них содержатся линейные полимеры с алкоксильными группами у концевых атомов кремния. Подобные полимеры могли образоваться в результате обрыва спиртом цепи полимера, возникающей при дегидратации диэтилдигидроксисилана по схеме (XIX):

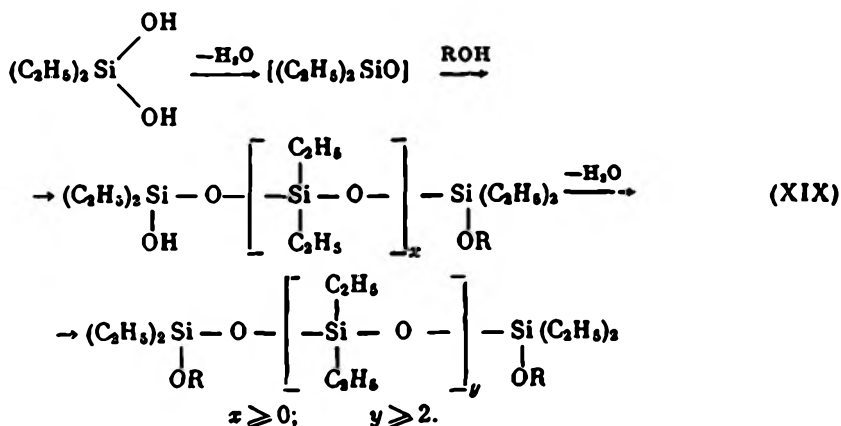
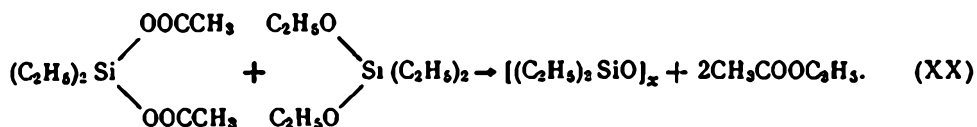


Схема (XIX) была экспериментально подтверждена опытами дегидратации диэтилдигидроксисилана. Данные этих опытов показали, что нагревание диэтилдигидроксисилана в среде ксилола приводит практически

к полному выделению воды с образованием полидиэтилсилоксанов, химический анализ и физические константы которых указывают на их циклическое строение.

Нагревание диэтилдигидроксисилана в среде безводного спирта приводит к смеси полимеров, в составе которых установлено присутствие линейных полимеров, содержащих этоксильные группы. На количество последних влияет кислотность среды. Так, при дегидратации диэтилдиоксисилана в среде спирта, содержащего следы серной и уксусной кислот, в составе полидиэтилсилоксанов было обнаружено соответственно 3,58 и 5,47% этоксильных групп; в отсутствие кислот содержание их не превышало 2%.

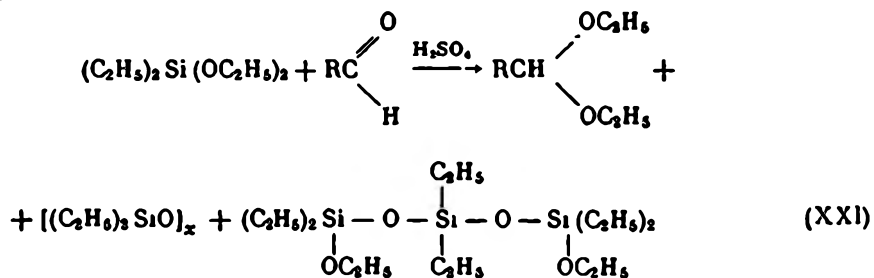
Схема (XVII) дает основание также предположить возможность образования полидиэтилсилоксанов в результате поликонденсации диэтилдиацетоксисилана с диэтилдиацетоксисилоном с выделением уксусноэтилового эфира по схеме (XX):



Было установлено, что реакция по схеме (XX) имеет место в присутствии следов серной или этилсерной кислот.

При взаимодействии диэтилдиэтоксисилана с водными растворами альдегидов последние в реакции не участвуют, и процесс сводится к гидролизу диэтилдиэтоксисилана водой.

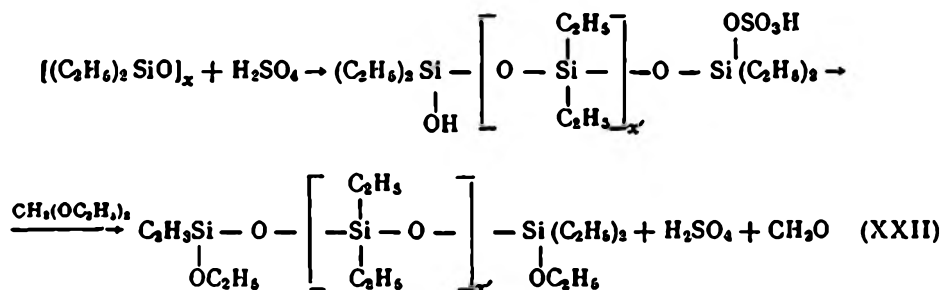
Безводные альдегиды и ацетон в отсутствие катализаторов инертны к реакциям с диэтилдизтоксисилоном; в продуктах реакции независимо от длительности нагревания реакционной смеси не обнаружены ни полидиэтилсилоксаны, ни ацетали. В качестве катализаторов были исследованы минеральные кислоты. При этом было найдено, что хлористый водород и его растворы не вызывают взаимодействия альдегидов с диэтилдизтоксисилоном, в то время как серная кислота в количестве 0,1—0,2% приводит к образованию полидиэтилсилоксанов и соответствующих ацеталей по схеме (XXI) [130]:



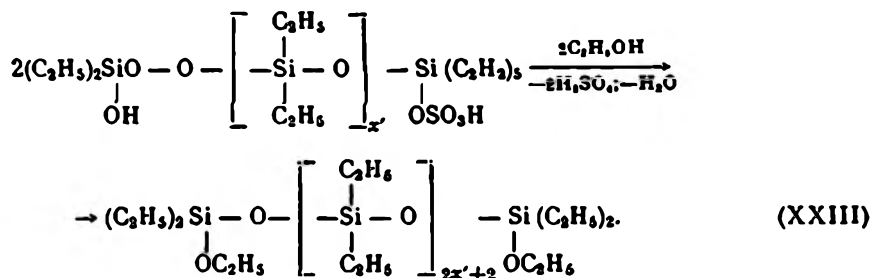
Изменением условий реакции и количественных соотношений диэтилдиэтоксисилана и альдегида не удается достигнуть получения полидиэтилсилоксанов, свободных от примесей полимеров, содержащих в молекуле этоксильные группы. Образование таких полимеров в случае применения уксусного и масляного альдегидов можно было объяснить гидролизом диэтилдиэтоксисилана водой, выделяющейся в результате кротоновой конденсации альдегида. Однако данное объяснение нельзя распространить на реакции с формальдегидом, для которого подобная конденсация неизвестна.

Изучение реакции диэтилдитоксисилана с формальдегидом (параформом) показало, что увеличение продолжительности нагревания приводит к получению смеси полидиэтилсилоксанов с повышенным содержа-

нием этоксильных групп. Это указывает на возможность обратной реакции между циклическими полидиэтилсилоксанами и диэтилформалем в присутствии серной кислоты по схеме (XXII):



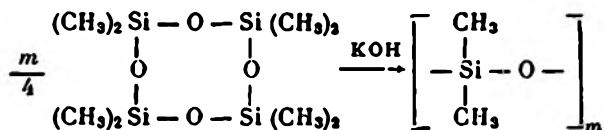
Исходя из схемы (XXII), можно было предположить также, что в образовании полимеров, содержащих этоксильные группы, мог участвовать и спирт, выделяющийся при гидролизе диэтилформала водой, образующейся при конденсации полидиэтилсилоксансульфатов, по схеме (XXIII):



8. РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация алкил(арил)циклоксилоксанов в присутствии катализаторов кислотно-основного типа широко освещена в литературе. В главе II рассмотрены общие реакции раскрытия и полимеризации элементоорганических циклов. В данном разделе будут рассмотрены реакции каталитической полимеризации циклических кремнийорганических соединений, имеющие большое значение для синтеза полиорганосилоксанов.

Известно, что изомеризация и полимеризация органоциклоксилоксанов катализируется сильными основаниями, например гидроокисями щелочных металлов. Октаметилциклотетрасилоксан превращается в высокополимер после нагревания в течение 2 час. при 140° С в присутствии 0,01% КОН:



Полученный полимер содержит 13—15% низкомолекулярных летучих продуктов, молекулярный вес остальной части меняется от 100 000 при 10%-ной конверсии до 1 000 000 при равновесии.

Катализатор, остающийся в полимере, вызывает деполимеризацию при повышенных температурах. В присутствии 0,01% КОН полимер имеет потери в весе 99% за 20 час. при 250° С (рис. 53). Даже при комнатной

температуре под действием влаги наблюдается образование низкомолекулярных продуктов. В отсутствие катализатора стабильность полимера значительно увеличивается.

Широко изучается полимеризация органосилоксанов в присутствии катализаторов, легко разлагающихся при термической обработке с образова-

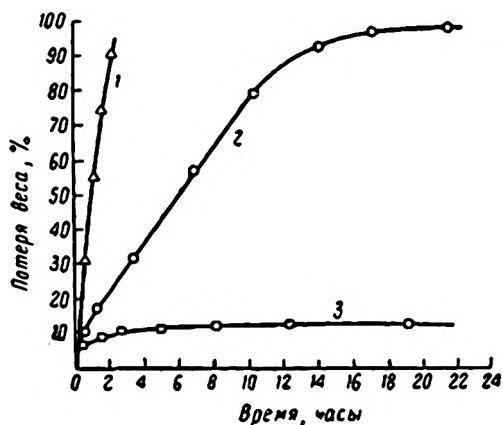


Рис. 53. Потери веса при нагревании при 250°С полдиметилсилоксанов, полученных в присутствии катализаторов:

1 — 0,01% RbOH; 2 — 0,01% KOH; 3 — 0,01% [(CH₃)₄N]OH.

нием неактивных продуктов [131]. Октаметилциклотетрасилоксан полимеризуется при 70—130°С в присутствии 0,001% гидроокиси тетраметиламмония. В этом случае скорость полимеризации выше, чем с KOH, и сравнима со скоростью полимеризации в присутствии CsOH. При 110°С в присутствии 0,01% [(CH₃)₄N]OH полимеризация заканчивается за 5 мин.; при 130°С катализатор полностью разлагается. Полимер после разложения катализатора не изменяет молекулярного веса под действием воды и не деполимеризуется при 250°С (см. рис. 53). Потеря 12% веса при 250°С соответствует образованию равновесного количества низкомолекулярного продукта. Гидроокись бензилтриметиламмония и [(CH₃)₄N]OCH₃ действуют

подобно [(CH₃)₄N]OH; гидроокиси тетраэтил- и тетра-*n*-пропиламмония разлагаются слишком быстро и не вызывают полимеризации.

Разложение [(CH₃)₄N]OH протекает по схеме:



Образующиеся продукты не реагируют с полимером. Полимер имеет неприятный запах триметиламина, полностью удалить который очень трудно.

Высшие четвертичные аммониевые основания разлагаются при более низких температурах с образованием олефина и воды:



Следовательно, для получения эффективных катализаторов необходимо использовать такие четвертичные аммониевые основания, которые не содержат водородных атомов у β-углерода в алкильных радикалах.

Другая группа катализаторов — четвертичные фосфониевые основания — точно так же катализируют полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана и разлагаются при повышенных температурах. Разложение их протекает по схеме



Образующиеся продукты разложения нетоксичны и не действуют на полимер.

В качестве фосфониевых катализаторов используют [(CH₃(C₆H₅)₃P)OH], [(CH₃)₄P]OH, [(C₂H₅)₄P]OH; [(*n*-C₄H₉)₄P]OH и [(*n*-C₄H₉(C₆H₁₃)₃P)OH]. Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана протекает при 20—130°С в присутствии 0,001—0,1% катализатора. При нагревании выше 130°С катализатор разрушается. Потери полимера в весе после нагре-

вания при 250° С не превышают 12—15%, что характерно для равновесного состояния. В твердом виде гидроокиси тетразамещенного фосфония не выделены, но водные растворы гидроокисей удается концентрировать без разложения до концентрации 30—70% в зависимости от типа гидроокиси. При выпаривании растворов досуха образуются твердые фосфиноксиды. При полимеризации октаметилциклотетрасилоксана с концентрированными водными растворами гидроокисей тетразамещенного фосфония образуются масла с вязкостью ~500 000 *спуаз*; невысокий молекулярный вес полимера обусловливается действием воды, находящейся в реакционной смеси. Увеличения молекулярного веса можно достичь, пропуская над поверхностью реакционной смеси ток сухого азота.

В присутствии $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{OH}$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{OH}$ высокомолекулярные полимеры не образуются, так как время существования катализаторов при температуре полимеризации (110° С) очень невелико. Ценность этих катализаторов ограничена также тем, что при их разложении образуются небольшие количества триалкилфосфинов, сообщающих полимеру неприятный запах.

Под действием $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{OH}$ при 110° С октаметилциклотетрасилоксан не полимеризуется, так как катализатор слишком быстро разлагается. Наиболее эффективными водными катализаторами являются $[\text{n-C}_4\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]\text{OH}$ и $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{OH}$. В присутствии 0,01—0,04% катализатора при 110° С за 15 мин. образуется полимер с вязкостью от $3 \cdot 10^6$ до $15 \cdot 10^6$ *спуаз*; полимер бесцветен, не имеет запаха и термически стабилен (рис. 54).

Удаление воды из реакционной смеси благоприятно сказывается на молекулярном весе полимера. Поэтому были исследованы различные методы удаления воды из системы. Попытки перевести $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{OH}$ из водного раствора в диоксан, этанол или тетрагидрофуран приводят к образованию малоактивных катализаторов. Хорошие результаты дает перевод $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$ из водного раствора в среду октаметилциклотетрасилоксана.

Для этой цели применялись два способа: 1) вакуумирование перемешиваемой смеси водного раствора гидроокиси и октаметилциклотетрасилоксана при 1 мм рт. ст. при комнатной температуре; 2) прибавление водного катализатора к октаметилциклотетрасилоксану при 80—110° С в токе азота. Первый метод предпочтительнее, так как ему сопутствуют более мягкие условия. В обоих случаях образуются прозрачные безводные растворы, являющиеся активными катализаторами полимеризации. Этим способом получают растворы $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{OH}$ в октаметилциклотетрасилоксане или октаэтилциклотетрасилоксане с концентрацией гидроокиси 10—100 *мг/мл*. Катализаторы эффективны при температурах ниже 130° С и даже при комнатной температуре (высокомолекулярный полимер из октаметилтетрациклоксилосилана образуется за 24 часа). Оптимальными являются температура 100—130° С и концентрация $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{OH}$ 0,0005—0,005%.

Растворы катализатора представляют собой равновесную смесь силанолов тетрабутилфосфония; образование их, вероятно, проходит

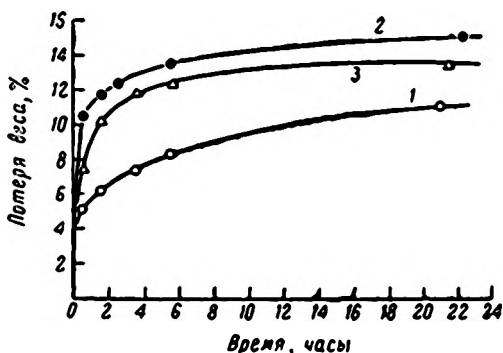
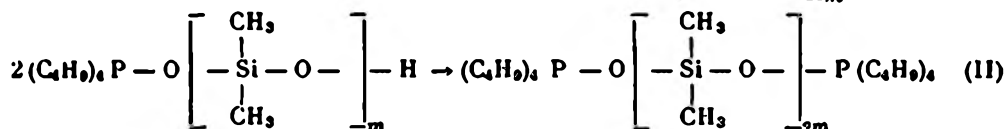
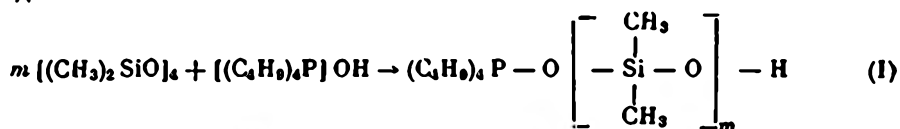


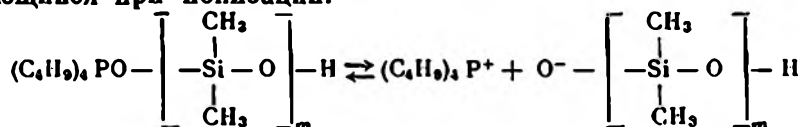
Рис. 54. Потери веса после нагревания при 250° С полидиметилсилоксанов, полученных с гидроокисями фосфония:

- 1 — 0,03% $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{OH}$;
- 2 — 0,04% $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{P}]\text{OH}$;
- 3 — 0,05% $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]\text{OH}$.

в две стадии:



Реакция (I), по-видимому, идет до конца, тогда как реакция (II) протекает медленно. Активной формой катализатора является, вероятно, анион, образующийся при ионизации:



Скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана $s[(C_4H_9)_4P]OH$ зависит от общего количества воды в системе, температуры реакции и концентрации катализатора. Вязкость полимера в равновесном состоянии зависит от концентрации веществ, способных образовывать концевые группы воды, катализатора, триметилсилоксигрупп. Если в неравновесном состоянии вязкость зависит от времени реакции, например при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана при 110°C с 0,01% спланолата $[(C_4H_9)_4P]OH$, через 3 мин. вязкость полимера достигает $9,3 \cdot 10^6$ *спуаз*, а через 15 мин. $29 \cdot 10^6$ *спуаз*. Потери веса полимеров после нагревания при 250°C (рис. 55) показывают, что полимер, полученный после 3 мин. полимеризации, еще не находится в состоянии равновесия, а полученный после 15 мин. является уже равновесным.

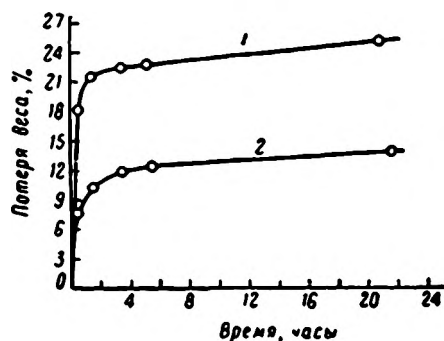


Рис. 55. Потери веса полдипметилсилоксанов, полученных с 0,005% $[(n-C_4H_9)_4P]OH$ при различном времени полимеризации:

1 — 3 мин, 2 — 15 мин

Вязкость полимера в равновесном состоянии зависит от концентрации веществ, способных образовывать концевые группы воды, катализатора, триметилсилоксигрупп. Если в неравновесном состоянии вязкость зависит от времени реакции, например при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана при 110°C с 0,01% спланолата $[(C_4H_9)_4P]OH$, через 3 мин. вязкость полимера достигает $9,3 \cdot 10^6$ *спуаз*, а через 15 мин. $29 \cdot 10^6$ *спуаз*. Потери веса полимеров после нагревания при 250°C (рис. 55) показывают, что полимер, полученный после 3 мин. полимеризации, еще не находится в состоянии равновесия, а полученный после 15 мин. является уже равновесным.

Таблица 41

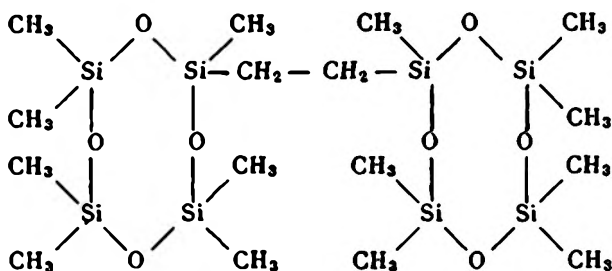
Тепловое старение резин на основе силиконовых каучуков

Катализатор (0,01%)	Свойства	Температура и время старения				
		150°, 21 час	250°, ° 21 час	250°, ° 131 час	300°, ° 24 часа	300°, °° 48 час
KOH	Предел прочности при растяжении, $кг/см^2$	65,4	50,6	52,7	Не является каучуком; поверхность полностью окислена; хрупкий, рассыпающийся	
	Удлинение, %	325	300	250		
$[(C_4H_9)_4P]OH$	Твердость по Шору	48	48	47		
	Предел прочности при растяжении, $кг/см^2$	70,3	54,2	58,0	43,5	44,5
	Удлинение, %	320	300	218	168	108
	Твердость по Шору	54	46	32	26	—

* Образцы предварительно выдерживались на воздухе 21 час при 150° C

** Образцы предварительно выдерживались на воздухе 21 час при 150° и 131 час при 250° C

Октаметилциклотетрасилоксан в присутствии указанных выше катализаторов легко сополимеризуется с другими органоциклоксиланами, например с октафенилциклотетрасилоксаном и метилвинилциклотетрасилоксаном. При сополимеризации с дициклом формулы



образуется сшитый нерастворимый полимер; его свойства зависят от количества введенного в сополимеризацию дицикла. Полимер, полученный в присутствии гидроокиси тетра(*n*-бутил)фосфония, стабилен при 250° С. Для этих полимеров применение термически распадающихся катализаторов необходимо, так как из-за нерастворимости полимеров удаление катализаторов иными путями невозможно.

Можно также сополимеризовать линейные и циклические органосилоксаны; при сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с декаметилтетрасилоксаном вязкость полимера в присутствии 0,4 и 4% декаметилтетрасилоксана составляет 70 000 *спуаз* и 200 *спуаз* соответственно.

В таблице 41 приведены данные по стабильности полидиметилсилоксановых эластомеров, полученных с КОН и [(*n*-C₄H₉)₄P]ОН (состав смесей: 100 вес. ч. полимера, 40 вес. ч. SiO₂ и 1,65 вес. ч. перекиси бензоила). Стабильность полимеров, полученных с [(C₄H₉)₄P]ОН, увеличивается благодаря присутствию соединений фосфора, являющихся окислителями. Антиокислителем является, вероятно, фосфиноксид, так как небольшие его количества, искусственно введенные в композицию, заметно улучшают термическую стабильность полимера, полученного с КОН.

Реакция полимеризации октаметилциклотетрасилоксана изучалась в присутствии хлорного олова при 120, 134 и 152° С при различных молярных соотношениях компонентов [132]. Полученные результаты представлены в табл. 42.

Таблица 42

Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана со SnCl₄

Октаметилцикло- тетрасилоксан, моль	SnCl ₄ , моль	Температура полимериза- ции, °С	Продолжи- тельность, часы	Выход по- лимера, %	Характеристика полимера
1,0	0,058	152	4,5	7,3	Каучукоподобный поли- мер
1,0	0,058	152	7,0	26,3	Каучукоподобный поли- мер, мол. вес 183 700
1,0	0,058	152	9,0	30,8	Каучукоподобный поли- мер
1,0	0,058	152	20,0	60,0	То же
1,0	0,058	152	30,0	86,0	Каучукоподобный поли- мер, мол. вес 350 000
1,0	1,0	120	5,5	6,6	Каучукоподобный поли- мер, мол. вес 129 000
1,0	1,0	120	30,0	52,8	Каучукоподобный поли- мер. Первоначально образец имеет мол. вес 329 300

Как видно из таблицы, при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана в присутствии SnCl_4 получается полимер с высоким молекулярным весом. При молярных соотношениях октаметилциклотетрасилоксапа и хлорного олова 1 : 1 можно было бы ожидать образования низкомолекулярных продуктов, содержащих на концах цепи группы SnCl_2 и Cl , как это имеет место в случае реакции октаметилциклотетрасилоксана с хлористым алюминием или четыреххлористым титаном. Однако при разгонке полимеризата удается отогнать только исходный цикл и хлорное олово. Низкомолекулярные продукты полимеризации выделить не удается.

Исследование термомеханических свойств полимеров показало, что в растворимой форме эти полимеры имеют те же показатели, что и полимеры

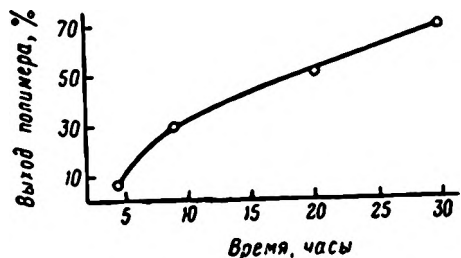


Рис. 56. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации.



Рис. 57. Зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора полимера в бензоле от продолжительности полимеризации при температуре 134° С:

1—0,02 мол. % SnCl_4 ; 2—0,058 мол. % SnCl_4 .

из октаметилциклотетрасилоксана, полученные с серной кислотой. Температура стеклования T_g образца со средним молекулярным весом 350 000 составляла -52°C и соответствовала T_g для полидиметилсилоксанового эластомера с тем же молекулярным весом. Температура разложения этого же образца составляла 350°C .

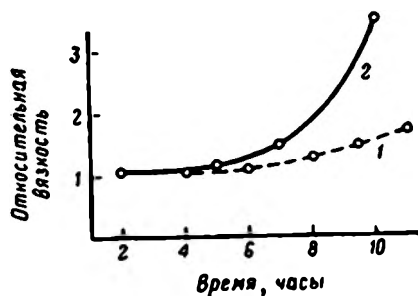


Рис. 58. Зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора полимера в бензоле от продолжительности полимеризации при различных температурах (катализатор — 0,08 мол. % SnCl_4):

1 — 134° С; 2 — 152° С.

SnCl_4 (кривая 1). Подобный быстрый рост вязкости связан с большей скоростью полимеризации при повышенном количестве катализатора.

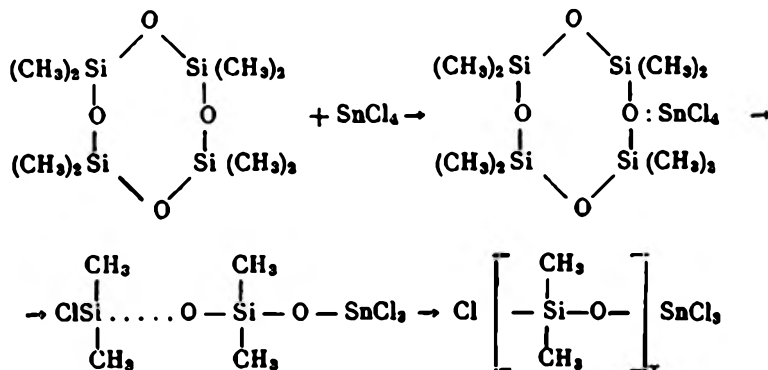
На рис. 58 приведена зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора реакционной смеси от времени полимеризации при различных температурах. Как видно из рисунка, изменение относительной вязкости раствора, характеризующее скорость полимеризации, проявляется резко с увеличением температуры.

Галогениды олова, титана, алюминия или железа являются координационно-ненасыщенными соединениями, способными к образованию ком-

плексов. На этом основании можно предположить, что полимеризация октаметилциклотетрасилоксана под влиянием хлорного олова протекает

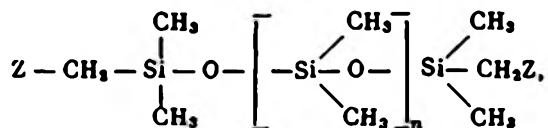
через образование переходного комплекса $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{— Si — } \ddot{\text{O}} \text{ — Si —} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{SnCl}_4$ (активного центра).

Так как электроотрицательный атом кислорода в силоксановой цепи является донором электронов, а катализатор обладает электроноакцепторной природой, процесс полимеризации можно выразить следующей схемой:



Рост цепи, вероятно, осуществляется за счет взаимодействия активного центра с молекулой мономера или же с такой же активированной молекулой, причем катализатор остается связанным с растущим концом макромолекулы. Это объяснение согласуется с тем экспериментальным фактом, что с увеличением количества катализатора скорость полимеризации увеличивается. Вопросы обрыва цепи в этом случае и достаточно сложны и требуют дополнительного изучения.

Каталитическое действие серной кислоты было использовано для синтеза полимеров линейного строения с функциональными группами в концевых органических радикалах формулы



где Z — функциональная группа.

Этим методом были синтезированы полиметиламиноалкилсилоксаны [133—136] и полиамиды на их основе [137], полиметилоксалкилсилоксаны и полимеры, содержащие сложноэфирную группу [138—141].

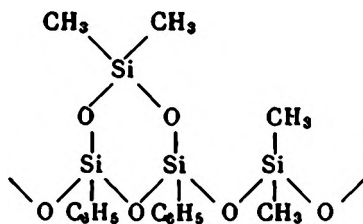
В производстве кремнийорганических полимеров нашли применение разнообразные катализаторы поликонденсации, явившиеся предметом целого ряда патентов. Так, в литературе указаны серная кислота [142], серная, соляная, фосфорная и щавелевая кислоты [143, 144], борная кислота [145, 146], борный ангидрид [147], трехфтористый бор [148], фосфонитрилгалогениды и азотосодержащие производные фосфористой или фосфорной кислот, замещенные при азоте органическими радикалами [149], едкие щелочи [150—160], алкоголяты щелочных металлов [161], триалкилсиланоляты щелочных металлов [162, 163], щелочные соли алкилсиланов [164], четвертичные аммониевые основания [165—167], производные гуанидина [168], аминосиланы [169], алкоксильные производные алюминия и элементов IV группы [170], эфиры борной кислоты и пятихлористая сурьма [171], внутрикислотные производные алкоголята алюминия и ацетоуксусного и малонового эфиров [172], оловянные соли

алифатических оксикислот [173], стеарат или нафтенат циркония [174], тетрафенилсвинец [175], оловоорганические соединения [176], органические перекиси [177—179] и порошок стекла [180].

Каталитическая полимеризация полифенилдиметилсилоксанов

При совместном гидролизе фенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана водой в кислой среде образуются циклические полифенилдиметилсилоксаны. Превращение таких циклических соединений в высокомолекулярные соединения обычно осуществляется нагреванием при высокой температуре. Однако такой метод не обеспечивает получения растворимых полимеров с большим молекулярным весом. Полифенилдиметилсилоксаны, получаемые термической конденсацией продуктов согидролиза фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом, имеют обычно невысокий молекулярный вес. Попытки повысить молекулярный вес полимера при дальнейшем нагревании приводят к структурированию. В связи с этим изучение реакции каталитической полимеризации продуктов согидролиза ди- и трифункциональных соединений, в частности диметилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом, с целью получения растворимых полимеров с повышенным молекулярным весом представляет большой интерес.

При согидролизе фенилтрихлорсилана с дихлорфенилтрихлорсиланом и диметилдихлорсиланом в кислой среде, так же как и при согидролизе фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом, образуются полимеры смешанного типа:



При исследовании процесса щелочной полимеризации продуктов согидролиза фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом, взятых в молярном отношении 1 : 1, было найдено [181], что при действии едкого натра

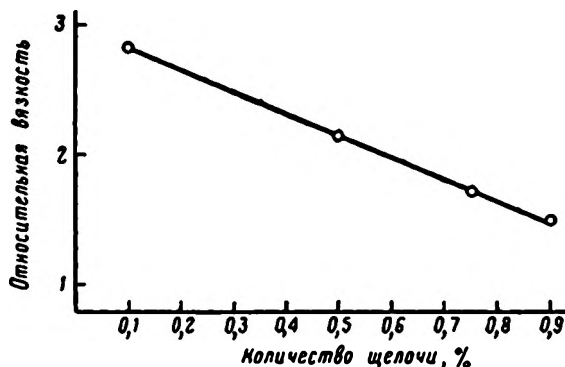


Рис. 59. Зависимость вязкости полимера от количества щелочи.

(в количестве от 0,1 до 0,9%) при 20° С эти продукты превращаются в высоковязкие полимеры, которые сохраняют хорошую растворимость в обычных органических растворителях. Полимеры, полученные в результате щелочной полимеризации, переходят в нерастворимое состояние в зависимости от количества взятой в реакцию щелочи. Можно видеть (рис. 59 и 60), что при применении 0,9% NaOH 10%-ный раствор полимера в толуоле имеет

относительную вязкость 1,57 и теряет растворимость через 0,5 часа; при использовании 0,1% NaOH продукт имеет относительную вязкость более 2,8 и теряет растворимость через 5,7 часа.

Исследование процесса щелочной полимеризации продуктов согидролиза дихлорфенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом, взятых в молярном отношении 1,25 : 1, при 20° С в присутствии 0,3% NaOH в

концентрация полимера в толуольном растворе 59,6%, показало, что заметного увеличения вязкости полимера при комнатной температуре не наблюдается: только при повышении температуры до 90° С происходило увеличение вязкости раствора.

При частичной замене дихлорфенилтрихлорсилана фенилтрихлорсиланом реакция каталитической полимеризации протекает в описанных условиях при 20° С. Эта реакция была изучена при соотношениях, указанных в табл. 43 [182].

Таблица 43

Вязкость 10%-ых толуольных растворов сополимеров при желатинизации

Молярное соотношение исходных веществ			Продолжительность полимеризации, мин.	Относительная вязкость 10%-ного раствора в толуоле при желатинизации
диметилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	дихлорфенилтрихлорсилан		
1,0	1,25	—	105	3,2
1,0	1,0	0,25	195	4,16
1,0	0,75	0,50	370	5,15
1,0	1,0	—	48	2,8
1,0	0,75	0,25	180	3,7
1,0	0,50	0,50	420	3,8

С увеличением количества дихлорфенилтрихлорсилана скорость нарастания вязкости полимера резко уменьшается (рис. 61). Продукт согидролиза фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом достигает нерастворимого состояния при относительной вязкости 3,2 за 1,75 часа, тогда как при введении в сополимер 0,25 моля дихлорфенилтрихлорсилана нерастворимое состояние достигается за 3,25 часа при вязкости 4,16, а при введении 0,5 моля дихлорфенилтрихлорсилана — за 6,15 часа при вязкости 5,15. При равных молярных соотношениях ди- и трифункциональных соединений с увеличением количества дихлорфенилтрихлорсилана скорость нарастания вязкости резко уменьшается (рис. 62). Нерастворимое состояние продукта согидролиза фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом (1 : 1) достигается за 0,75 часа, при введении 0,25 моля дихлорфенилтрихлорсилана — за 3 часа и при введении 0,5 моля дихлорфенилтрихлорсилана — за 7 час.

Механизм реакции каталитической полимеризации продуктов согидролиза фенилтрихлорсилана, дихлорфенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана может быть представлен, по-видимому, следующим образом: первой стадией процесса при действии щелочи является координация донорной гидроксильной группы NaOH с атомом кремния. Это вызывает разрыв ослабленной связи кремний — кислород:

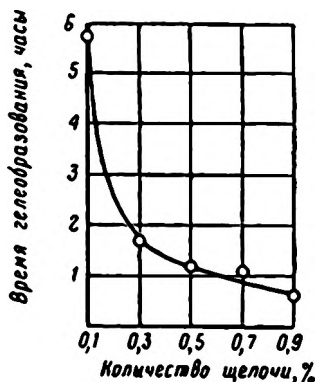
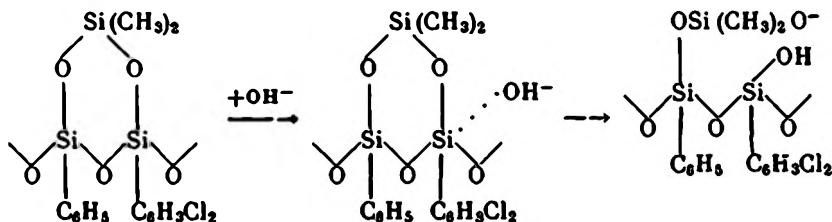


Рис. 60. Зависимость момента потери растворимости полимера от количества щелочи.

Образовавшийся ион атакует вторую циклическую молекулу, разрывая связь Si — O, и т. д. Так происходит рост цепи молекулы и ее разветвление, завершающееся обрывом растущих высокополимерных цепей.

Циклические соединения, полученные согидролизом фенилтрихлорсилана с фенилметилдихлорсиланом, не полимеризуются с заметной скоростью при действии щелочей при комнатной температуре, а также при температуре 120 и 150° С. Они полимеризуются только в присутствии кислых катализаторов (этилсерной кислоты) при 90° С с частичным отрывом фенильных групп [183].

Метод полимеризации органосилоксанов, содержащих циклические структуры, в принципе не создает новых силоксановых связей в полимере, а вызывает лишь перестройку силоксановых связей в низкомолекулярных органосилоксанах с образованием высокомолекулярных соединений. Значение этого метода весьма велико, так как другими методами, в частности гидролизом, невозможно получить полимеры с очень большим молекулярным весом (свыше 1 000 000),

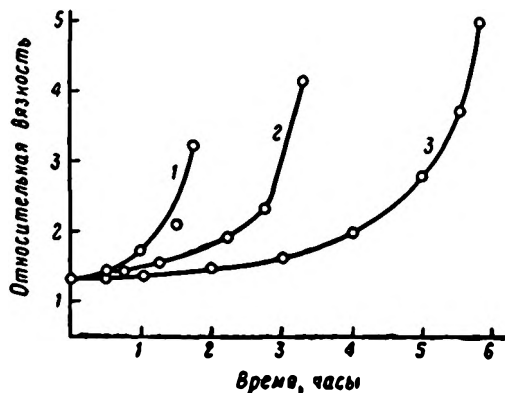


Рис. 61. Изменение вязкости полимера в процессе полимеризации продуктов согидролиза:

Молярные соотношения: 1 — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: CH_3SiCl_2 = 1 : 1,25; 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$: $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2$ = 1 : 1 : 0,25; 3 — реагенты те же (1 : 0,75 : 0,50).

и весьма трудно получить равновесные жидкие системы с заблокированными концами цепей.

Мы рассмотрели многие реакции образования силоксановой связи. Однако не все они ведут к получению полиорганосилоксанов. Основные реакции образования полисилоксановой связи представлены в табл. 44.

Из методов синтеза полиорганосилоксанов наиболее важными являются именно указанные в данной схеме по следующим причинам.

Гидролиз органохлорсиланов и органоэтоксисиланов — наиболее часто применяемая реакция получения полиорганосилоксанов как в промышленном производстве, так и в научных исследованиях. Именно гидролизом различных кремнийорганических мономеров получают смолы, лаки, жидкости и многие другие кремнийорганические продукты.

Недостатками процесса гидролиза являются трудность регулирования роста полимерной цепи до определенной стадии, а в случае гидролиза органохлорсиланов — выделение хлористого водорода. Оба эти недостатка обусловили подробные исследования и расширяющееся применение в практике процесса гетерофункциональной поликонденсации. Этот способ позволяет синтезировать низкомолекулярные органосилоксаны с функциональными группами для дальнейшей переработки в полимеры.

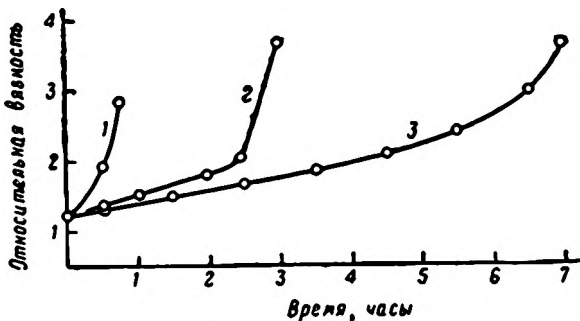


Рис. 62. Изменение вязкости полимера в процессе полимеризации продукта согидролиза:

Молярные соотношения: 1 — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ = 1 : 1; 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$: $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2$ = 1 : 0,75 : 0,25; 3 — реагенты те же (1 : 0,5 : 0,5).

Таблица 44

Основные реакции образования полисилоксановой связи

Тип реакции	Источники кислорода для образования силоксановой связи	Метод синтеза
Поликонденсация	Внешние	Гидролиз
Полимеризация	Внутренние	Гетерофункциональная поликонденсация Полимеризация циклов

Полимеризация циклических соединений является необходимым методом для получения кремнийорганических смол каучуков и жидкостей. Синтез каучуков гидролизом непосредственно из дифункциональных мономеров неудобен, так как последние трудно очистить от следов трифункциональных мономеров. В то же время циклические соединения сравнительно легко выделить в чистом виде, как, например, октаметилциклотетрасилоксан, который далее полимеризуют с образованием полидиметилсилоксанового каучука. Полимеризационная перегруппировка является незаменимым методом и для получения кремнийорганических жидкостей.

Необходимо также упомянуть и процесс термоокислительной деструкции, который, с одной стороны, служит методом превращения низкомолекулярных органосилоксанов в высокомолекулярные полимеры, а с другой стороны, является неизбежным фактором при практической эксплуатации многих кремнийорганических продуктов и изделий на их основе.

Эти четыре пути образования силоксановых связей, при их теоретической и практической актуальности, содержат еще много нерешенных проблем.

9. РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

В последнее десятилетие были проведены широкие исследования, связанные с синтезом блок- и привитых сополимеров, основанные на изучении химических реакций в полимерных цепях. Несмотря на то, что проведенные исследования значительно развили эту новую область химии высокомолекулярных соединений, до настоящего времени еще не найдены закономерности, позволяющие получать блок- и привитые полимеры с заранее заданными свойствами.

При изучении влияния на свойства полимеров таких факторов, как структура полимерных молекул, выбирались системы, которые оказывались более подходящими для такого рода исследований, без учета их практической значимости. Другой подход к этой проблеме развивался в промышленных лабораториях. Этот подход носил несколько иной характер и касался в основном чисто практических результатов, которые можно достигнуть при использовании получаемых полимеров.

Вследствие того, что проблему реакций в полимерных цепях можно рассматривать с различных точек зрения, создается впечатление, что элементоорганические полимеры могут образовывать сополимеры только при использовании особых методов, характерных для этого класса полимеров. Представляется также, что только ограниченный круг полимеров пригоден для получения сополимеров экономичными методами. На самом деле это далеко не так. Образование сополимера связано с разрывом химических связей в главных или боковых цепях полимера. Разрыв химических связей всегда сопровождается взаимодействием образовавшихся свободных частиц или радикалов с ненасыщенными молекулами или другими свободными радикалами или частицами.

Такой разрыв связей можно осуществить в любом полимере, он зависит только от метода, с помощью которого может быть вызван разрыв связей в молекуле полимера. При таком механизме реакция энергия, затраченная на разрыв химической связи, всегда будет больше энергии, выделяющейся при образовании связи во вновь образуемом полимере. Химические методы получения сополимеров основаны обычно на действии тепловой энергии. Так, например, в системе, содержащей перекисные связи или перекисные группы, наблюдается их разложение уже при умеренных температурах; действием высоких температур можно вызвать разрыв более прочных связей.

Применение ионизирующей радиации, энергия которой во много раз больше энергии образования самых прочных ковалентных связей, позволяет разрывать химические связи в полимерной молекуле и получать блоки и привитые сополимеры. При действии на полимеры ионизирующей радиации считают, что при этом не требуется особых условий, процесс можно проводить на воздухе и при наличии каких-либо примесей в системе. Все полимеры могут подвергаться такой обработке, хотя чувствительность их к ней различна. В табл. 45 представлены некоторые результаты, полученные при γ -облучении систем полимер — мономер [184].

Т а б л и ц а 45

γ -Облучение некоторых систем полимер — мономер при комнатной температуре

Полимер А	Мономер А	Начальное количество мономера, %	Доза (мега-рейтген)	Преобразование мономера, %	Вес фракции В в сополимере, %
Полиметилметакрилат . .	Стирол	21,0	1,0	73,0	16,3
Полидиметилсилоксан . .	Метилметакрилат	30,1	1,0	98,0	30,6
Политетрафторэтилен . . .	Стирол	—	0,75	—	4,9
Полиэтилен	»	—	0,52	—	10,2
Полипропилен	»	—	3,6	—	30,2

Большое значение для получения блок- и привитых сополимеров имеют световые и механохимические методы, например, ультрафиолетовое облучение полимеров, действие на полимеры ультразвука, энергичное встряхивание, смешение или продавливание полимеров через узкие отверстия или вальцевание.

Другим методом получения сополимеров является пластикация вязких смесей полимеров или смесей полимера с мономером. Этот метод обеспечивает разрыв связей в меньшей степени и приводит к образованию меньшего количества свободных радикалов. Полимер, подвергаемый пластикации, не обязательно должен представлять собой каучукоподобное вещество, но желательно, чтобы он набухал в прививаемом мономере и образовывал очень вязкую массу, чувствительную к действию деформирующих сил.

Метод пластикации обладает рядом ограничений в сравнении с методами облучения частицами высоких энергий. Введение слишком большого количества мономера или маловязкого полимера легко делает массу недостаточно вязкой и тем самым сильно уменьшает скорость реакции образования сополимера. Ультрафиолетовое облучение приводит к образованию сополимера только в том случае, когда сополимеризуемая смесь (полимер — мономер или полимер — полимер) чувствительна к действию ультрафиолетового света.

Обычные реакции поликонденсации могут также приводить к образованию блок-сополимеров, как, например, реакция между полидиметилси-

локсаном, содержащим метоксильные или другие алкоксигруппы, и полимерами, содержащими гидроксильные или ацетоксильные группы.

Продукты, полученные по описанным выше методам синтеза, не являются полностью однородными и всегда содержат наряду с сополимером некоторые количества взятых в реакцию полимеров или полимера и мономера.

Полимерные цепи полидиметилсилоксана и термостойких органических полимеров способны разрушаться под влиянием механических и термических воздействий. Эта особенность полидиметилсилоксана была использована [185] для синтеза термостойкого сополимера, обладающего высокими механическими свойствами и сочетающего в себе одновременно ценные характеристики полидиметилсилоксана и высокие механические свойства политетрафторэтилена. Этот полимер представляет собой, по-видимому, блок-сополимер. Он обладает высокой механической прочностью, морозостойкостью, повышенной стойкостью к действию топлива и сохраняет ценные свойства в широком интервале температур от -75° до 350° С.

Известно, что модификация полидиметилсилоксановых эластомеров политетрафторэтиленом несколько улучшает свойства силоксановых резин; при этом повышается в 2—3 раза сопротивление раздиру и стойкость к действию масла при повышенных температурах. Однако механическая прочность и термостойкость таких полидиметилсилоксановых эластомеров изменяется мало [186].

При простом механическом смешении полидиметилсилоксана с политетрафторэтиленом последний выполняет роль наполнителя, и получаемый материал не обладает ценными свойствами, сочетающими характерные свойства обоих полимеров. Однако при механическом смешении полимеров с одновременным тепловым воздействием в присутствии окисей металлов и перекиси бензоила получается сополимер с высокими физико-механическими свойствами (рис. 63). Такая комбинированная обработка резко увеличивает прочность материала на разрыв от 18 до 90 кг/см^2 при значительном снижении относительного удлинения от 340 до 180% и остаточного удлинения от 220 до 130% (табл. 46).

Возрастание физико-механических свойств композиций при термомеханической обработке можно объяснить частичной ориентацией молекулярных цепей политетрафторэтилена и возможной в этих условиях реакцией образования блок-сополимеров из разрушаемых молекул обоих полимеров. Последнее обстоятельство подтверждается тем, что в процессе вальцевания смеси полимеров в композиции уменьшается количество растворимых в толуоле веществ (из всех составных частей только полидиметилсилоксан растворим в толуоле) от 22,75 до 18% в пересчете на компо-

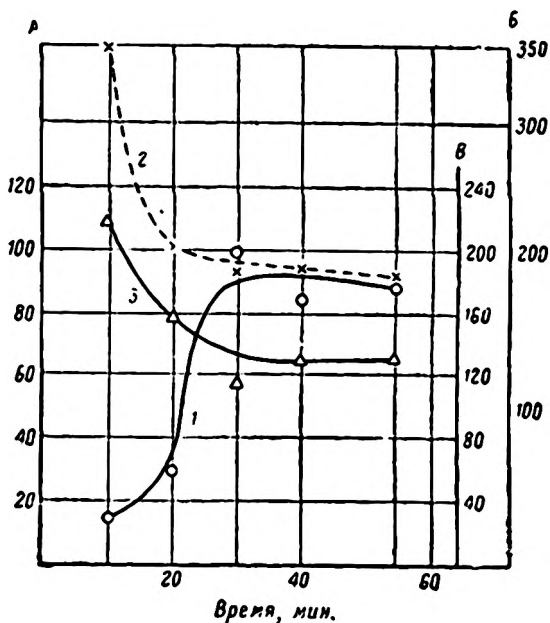


Рис. 63. Изменение физико-механических свойств сырых смесей в процессе вальцевания:

А. 1 — сопротивление разрыву, кг/см^2 ; Б. 2 — относительное удлинение, %; В. 3 — остаточное удлинение, %.

Сравнительные данные физико-механических свойств резиноподобного материала на и термостойких резины на основе

Материал	Сопротивле- ние разрыву, кг/см ²	Относитель- ное удлине- ние, %	Остаточное удлинение, %	Твердость ТМ-2	Условия работы	
					температу- ра, °С	время, часы
Термостойкий ре- зиноподобный материал	100—180 (150)	100—200 (150)	15—50 (30)	80—87	300 350	1000 300
5Р-129	30—40	100—225	Не более 10	45—65	250 300	200 10—15
14Р-2	30—40	150—250	Не более 10	35—45	200 250	1500 700

Примечание. В скобках приведены средние значения.

зицию или от 100 до 79% в пересчете на полидиметилсилоксан. Такое значительное снижение содержания растворимой части трудно объяснить только адсорбцией полидиметилсилоксана, так как специально проведенными экспериментами установлено, что уменьшение количества растворимых веществ за счет адсорбции составляет не более 1%.

В результате кратковременного (10 мин.) действия температур 150, 200 и 300° С количество растворимых в толуоле веществ в смеси полиди-

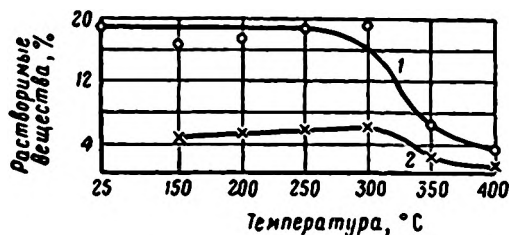


Рис. 64. Изменение количества растворимых веществ в процессе термической обработки смесей:

1 — после кратковременного действия температуры;
2 — после 24 час. при 300° С.

метилсилоксана и политетрафторэтилена не изменяется и остается равным количеству растворимых веществ в исходной смеси после вальцевания. Однако кратковременное нагревание вальцованной смеси при температуре 350—400° С приводит к снижению содержания растворимых в толуоле веществ от 19,5 до 6% (в пересчете на смесь) или от 85,7 до 26,4% (в пересчете на полидиметилсилоксан) (рис. 64). Дальнейшая длительная термическая обработка при температуре 300° С в течение 24 час. приводит к еще большему снижению количества растворимых в толуоле веществ; при этом характер кривой, характеризующей изменение количества растворимых веществ, аналогичен кривой, полученной для процесса кратковременного температурного воздействия.

Таким образом, наиболее значительное снижение содержания растворимых веществ имеет место у смесей, подвергнутых кратковременному действию температур 350—400° С. Физико-механические свойства материала достигают максимальных значений, когда содержание растворимых веществ остается минимальным.

При температуре выше 350° С физико-механические свойства материала, снижаются, по-видимому, за счет деструкции вновь образовавшегося сополимера (рис. 65). Такое изменение свойств можно объяснить тем, что при кратковременном действии температуры 350—400° С в смеси компо-

Таблица 46

основе блок-сополимера полидиметилсилоксана и политетрафторэтилена
крекингорганического каучука СКТ

Остаточная деформация после снятия из 20% в течение 24 час при 150° С, %	Прочность на раздир, кг/см	Эластичность по Шору	Действие керосина при 200°С в течение 100 час.	Температура хрупкости, °С
53—56	100—160 150	25—27	Набухает на 24—25%	Ниже —74
94—100	5—10	25—30	Растворляется	от —63 до —70
94—100	2—4	—	То же	от —65 до —70

ментов идут деструктивные процессы со значительной скоростью, которые приводят к образованию химически активных частиц. При снижении температуры происходит их рекомбинация с образованием полимера, отличного от каждого взятого компонента. При более низких температурах, порядка 250—300° С, химические превращения в полимере протекают с малой скоростью и не приводят к заметному изменению свойств материала.

Полиорганосилоксаны, построенные по принципу блок-сополимеров, были синтезированы при взаимодействии концевых групп в полиорганосилоксановых блоках различного состава. Вначале были получены олигомеры, молекулы которых отличались друг от друга только числом диметилсилоксановых звеньев между концевыми трифункциональными фенилсилоксановыми звеньями в молекулярной цепи [188]. Такие олигомеры синтезировались методом гетерофункциональной конденсации диметилдихлорсилана с диметилдиэтоксисилоном по реакции

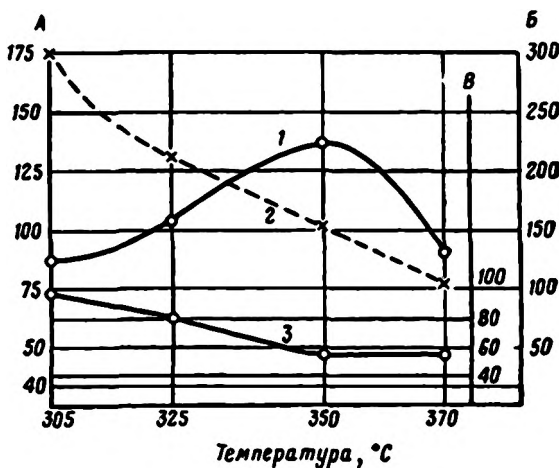
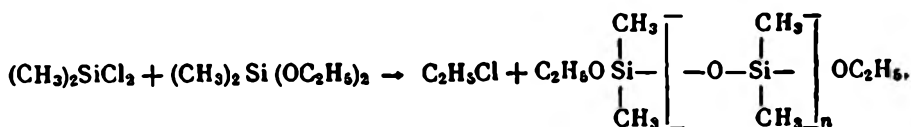
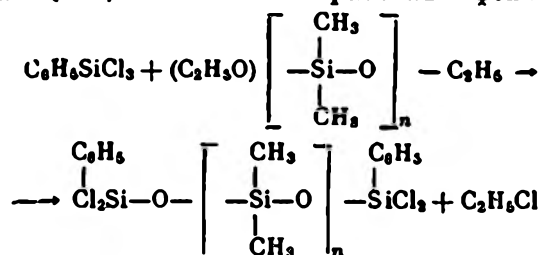


Рис. 65. Зависимость физико-механических свойств материала от режима изготовления:
А 1 — сопротивление разрыву, кг/см²; Б 2 — относительное удлинение, %; В 3 — остаточное удлинение, %.



где $n = 2$ (димер), 3 (тример), 4 (тетрамер) и 5 (пентамер).

Синтезированные соединения, содержащие функциональные этокси-группы на концах цепи, были затем обработаны фенилтрихлорсиланом:



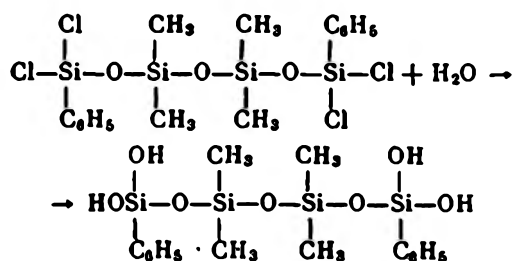
Реакцию проводили при соотношениях реагирующих компонентов, показанных в табл. 47.

Таблица 47

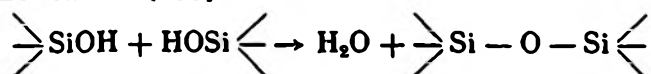
Состав реакционной смеси

Дифункциональный мономер	Количество, моли	Фенилтрихлорсилан	Количество, моли	Функциональность реагирующих компонентов	Отношение $\text{C}_6\text{H}_5/\text{CH}_3$
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	2	2,0	0,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{C}_2\text{H}_5$	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	3	2,2	0,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{C}_2\text{H}_5$	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	4	2,33	0,5

Эти реакции протекают легко с выделением хлористого этила с выходом 95—96% от теоретического. Полученные продукты затем гидролизовали водой для замещения галоида на гидроксильные группы:



Образовавшиеся олигомеры, содержащие гидроксильные группы конденсировали при нагревании в полимеры за счет взаимодействия гидроксильных групп по схеме [188]



В результате описанных выше реакций в зависимости от исходных реагирующих компонентов, приведенных в табл. 47, полученные сополимеры содержали различное число дифункциональных $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и трифункцио-

нальных $C_6H_5SiO_{1,5}$ групп в цепи. Если обозначить дифункциональные группы символом D, а трифункциональные — символом T, общая структура изученных полидиметилполифенилсилоксанов может быть выражена такими формулами: $[-T-D-D-T-]$ (I), $[-T-D-D-D-T-]$ (II) и $[-T-D-D-D-D-T-]$ (III).

Полученные сополимеры обладали хорошей эластичностью. Термоокислительная деструкция их определялась при нагревании образцов в виде пленок при $200^\circ C$ в течение 1000 час. Все образцы полимеров сохранили при этом эластические свойства. Из данных анализа полимеров до и после нагревания видно, что все полимеры уменьшили вес, у них изменился элементарный состав, причем изменение элементарного состава произошло за счет уменьшения кремния, углерода и водорода. Судя по данным анализа, сополимер I более устойчив к термоокислительной деструкции, чем сополимеры II и III. Это показывает, что с увеличением расстояния между трифункциональными фенилсилоксановыми группами в главной цепи полимерной молекулы устойчивость полимера к длительному нагреванию в тонких слоях, т. е. к термоокислительной деструкции, уменьшается.

Термостабильность полимера находится в зависимости от функциональности системы, тогда как структура главных цепей полимерных молекул играет определяющее значение. Так, например, полимеры с меньшей функциональностью, но имеющие структуру $T-D-D-T$, более термостабильны, чем полимеры $T-D-D-D-D-T$ или $T-T-D-D-D-T-T$ и т. д. При взятой структуре функциональность системы растет от димера (функциональность 1,5) к тетрамеру (функциональность 2,33), а термическая стабильность выше у полимера из димера при одном и том же соотношении $R/Si = 1,5$ и C_6H_5/CH_3 .

В 1954 г. в литературе появились сообщения о разработке специального вида кремнийорганического эластомера, способного вулканизоваться при комнатной температуре [187]. Опубликованные в 1957 г. работы показывают, что в качестве катализаторов этого процесса используются органические соединения олова и свинца [189, 190]. Вулканизация жидких и каучукоподобных полидиметилсилоксанов при комнатной температуре, основанная на взаимодействии концевых гидроксильных групп полимера с полифункциональными органическими соединениями кремния или титана, была подробно описана позднее [191].

Было показано, что при применении эфиров ортотитановой кислоты процесс вулканизации протекает с большой скоростью, и через несколько часов жидкий полидиметилсилоксан превращается в неплавкий эластичный продукт. При применении кремнийорганических соединений (например, этилового эфира ортокремневой кислоты) процесс идет значительно медленнее и заканчивается лишь через 20—30 суток.

В качестве катализаторов вулканизации полидиметилсилоксанового эластомера были исследованы оловоорганические соединения, большая часть которых принадлежала к группе солей диалкилолова общей формулы $R_2Sn(OCOR)_2$, где R — алкильный радикал, а — OCOR — ацильная группа. Характеристика кинетики вулканизации полидиметилсилоксанов определялась по направлению сдвига и упругого восстановления полимеров на специальном приборе — крутильном пластомере [192].

На рис. 66 и 67 приведены кривые изменения напряжения сдвига и упругого восстановления полимеров под влиянием органических соединений титана и при применении комплексного катализатора — раствора оловоорганического соединения в тетраэтоксисилане. Процесс вулканизации, протекающий под влиянием органических соединений титана, характеризуется быстрым изменением свойств полимера в начальной стадии реакции, после чего эта скорость начинает снижаться; вулканизованные полимеры обладают низкими значениями напряжения сдвига. Такое

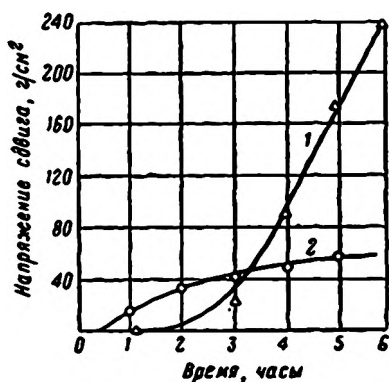


Рис. 66. Изменение напряжения сдвига полимера при действии олово- и титаноорганических соединений:

1 — оловоорганическое соединение (0,7%); 2 — бутилтитанат (3%).

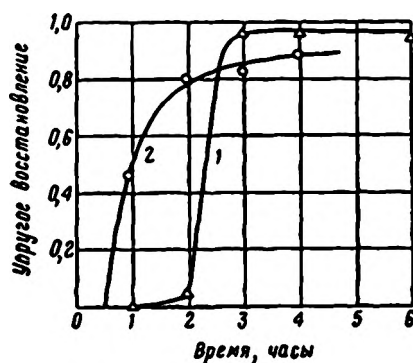
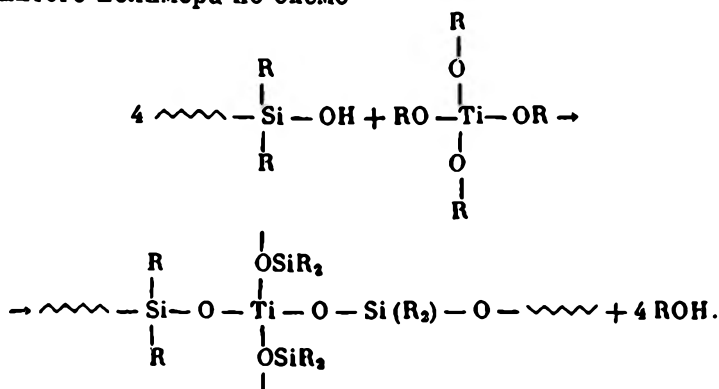


Рис. 67. Изменение упругих свойств полимера при действии олово- и титаноорганических соединений:

1 — оловоорганическое соединение (0,7%); 2 — бутилтитанат (3%).

течение процесса авторы объясняют быстрым развитием реакций разветвления и сшивки полимерных цепей в результате взаимодействия концевых групп полимера с эфирами ортотитановой кислоты. Это приводит к образованию сшитого полимера по схеме



Последующее затухание скорости процесса связано со снижением подвижности системы в результате сшивки макромолекул.

Процесс вулканизации, протекающий под влиянием оловоорганических соединений, носит иной характер. Для него характерен определенный индукционный период с последующим постепенным увеличением скорости и образованием полимеров с высокими значениями напряжения сдвига и эластичности. Величина индукционного периода и скорость вулканизации зависят от природы оловоорганического соединения, его дозировки и содержания тетраэтоксисилана (рис. 68). Чем выше дозировка такого комплексного катализатора, тем меньше индукционный период и выше скорость вулканизации полимера.

Кривые на рис. 69 характеризуют активность оловоорганических соединений, содержащих различные алкильные и ацильные радикалы. В данной серии опытов определялось изменение напряжения сдвига полидиметилсилоксана (мол. вес. 60 000) в присутствии эквимолекулярных дозровок оловоорганических соединений. Из кривых рис. 69 видно, что по мере повышения длины органических радикалов, входящих в состав оловоорганических соединений, их каталитическая активность снижается, что выражается в увеличении индукционного периода реакции и снижении ее

Таблица 48

Механические свойства кремнийорганических резин, полученных методом холодной и горячей вулканизации

Вулканизирующий агент	Условия вулканизации		Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору
	температура, °C	продолжительность, часы			
Перекись бензоила	150	0,5	20—25	180—250	40—50
„ „	200	12			
Оловоорганическое соединение	20	24	35—47	250—350	40—50

получены резины, содержащие различные наполнители; при этом было установлено, что такие наполнители, как окись цинка, окись магния и другие

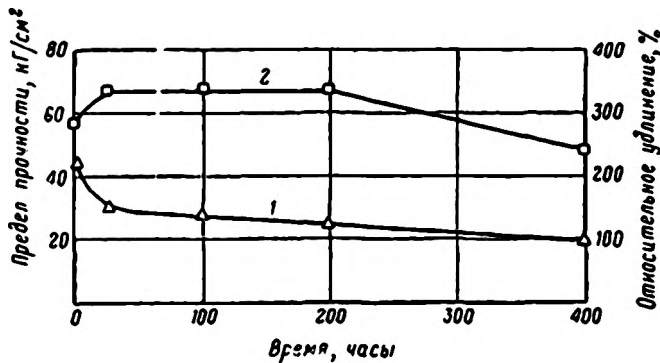


Рис. 70. Изменение механических свойств резины в процессе старения при 200° C:

1 — предел прочности при растяжении; 2 — относительное удлинение.

окиси металлов, ускоряют процесс вулканизации. Резины, заполненные окисью цинка, обладают в полтора — два раза более высокой прочностью, чем

резины аналогичного состава, полученные методом обычной двухстадийной вулканизации в присутствии перекиси бензоила. В табл. 48 приведены сравнительные характеристики таких резин.

Резины, полученные с применением оловоорганических соединений, обладают высокой стойкостью к действию повышенных температур. На рис. 70 приведены кривые изменения прочности и относительного удлинения резин в процессе старения при 200° C. Как видно из приведенных данных, после 400 час. старения относительное удлинение резины практически не изменяется.

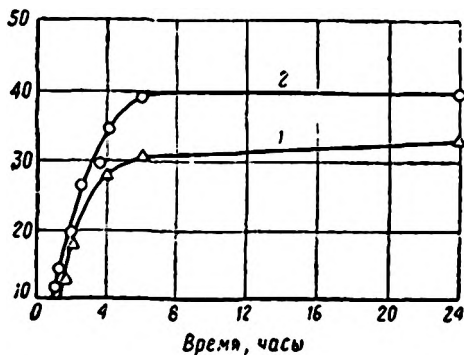


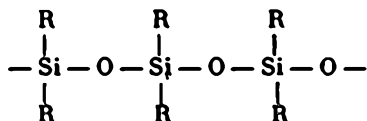
Рис. 71. Кинетика вулканизации резины:

1 — предел прочности при растяжении (в кг/см²); 2 — твердость по Шору.

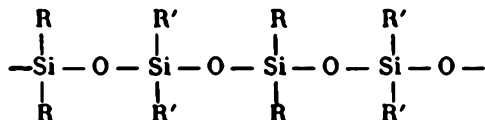
Применяя катализаторы различной активности, можно широко изменять скорость вулканизации, резин и их жизнеспособность (т. е. период сохранения ими способности к формованию). На рис. 71 приведена кинетика вулканизации одной из резин с применением катализатора средней степени активности.

10. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

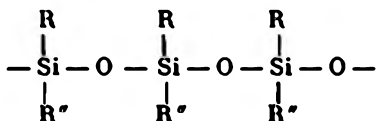
Полимеры, в состав которых входят молекулы с линейной структурой цепей, представляют собой термопластичные продукты. Такие линейные полимеры могут иметь одинаковые органические радикалы у всех атомов кремния в полимерной цепи:



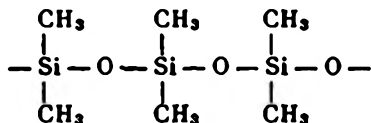
Они могут также содержать различные радикалы у разных атомов кремния (продукт одновременного гидролиза двух различных мономеров):



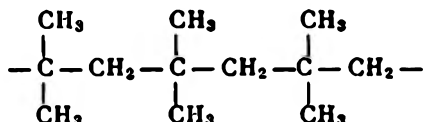
или различные радикалы у одного атома кремния:



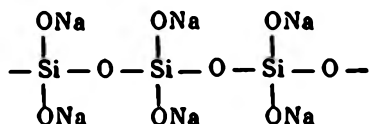
Строение линейных полиорганосилоксанов имеет некоторое сходство со строением органических полимеров и некоторых силикатов. Такое внешнее сходство, например, можно видеть при рассмотрении структур полидиметилсилоксана, молекулы которого имеют такое строение:



и полиизобутилена



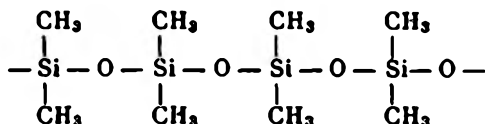
При аналогичном геометрическом строении этих двух полимеров в цепи молекулы полиизобутилена находятся связи $\text{C}-\text{C}$, а в полидиметилсилоксане — связи $\text{Si}-\text{O}$. Структурную основу некоторых силикатов, например растворимого стекла, также составляют силоксановые связи, а боковые валентности атомов кремния заняты атомами кислорода и металла. Так, натровое жидкое стекло, являющееся полисилоксаном, имеет такую структуру молекул:



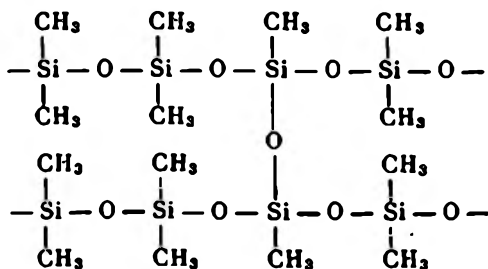
Аналогия между рассматриваемыми тремя видами полимеров ограничивается только некоторым внешним сходством в строении; такое сходство теряется уже при переходе к кварцу или силикатам. Если в силикатах атом кремния находится в центре тетраэдра, вершины которого занимают атомы

кислорода, то в случае линейных полиорганосилоксанов в двух вершинах тетраэдра находятся органические радикалы, что обеспечивает большую возможность деформации молекулы. Это проявляется в большей эластичности полидиметилсилоксана даже в сравнении с полидиалатрийоксисилоксаном (жидкое стекло) и в других свойствах этих полимеров.

Линейные полиорганосилоксаны получают главным образом гидролизом диалкил(диарил)дихлорсиланов или дизамещенных эфиров ортокремневой кислоты с последующей каталитической полимеризацией циклических продуктов гидролиза. Наиболее хорошо изучены линейные полидиметилсилоксаны, которые представляют собой эластичные вещества с высоким молекулярным весом. Химическая структура этих полимеров выглядит следующим образом:



При термической обработке в присутствии перекисей или кислорода воздуха линейные полимеры, в том числе и полидиметилсилоксан, превращаются в сшитые полимеры. Сшивание цепей молекул полидиметилсилоксана очень незначительным количеством силоксанных мостиков, как показано на приводимой ниже схеме:



способствует улучшению механических свойств эластомера и даже повышает эластичность продукта. Увеличение количества поперечных мостиков между цепями молекул полимера приводит к нарастанию прочности на разрыв и уменьшению эластичности, так как силоксановые мостики уменьшают подвижность цепей молекул друг относительно друга.

Основным продуктом для получения полидиметилсилоксанов линейной структуры является дифункциональное соединение — диметилдихлорсилан. Присутствие в виде примесей незначительных количеств монофункциональных соединений в диметилдихлорсилане приводит к резкому сокращению длины цепи молекул (например, в присутствии 1 мол. % $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ предельная длина цепи составляет 200 структурных единиц) и значительному ухудшению механических свойств полимера. Присутствие трифункциональных структурных единиц приводит к образованию полимеров разветвленной структуры; большое количество сшивающих силоксановых связей (в противоположность незначительному количеству силоксановых связей, образующихся при термической обработке полимера) вызывает резкое ухудшение эластических свойств полимера, его прочности, и в конечном счете приводит к желатинизации. Таким образом, при получении качественных высокомолекулярных эластомеров решающую роль играет чистота исходного дифункционального соединения.

По литературным данным, наибольшее применение для получения технически ценных полиорганосилоксановых эластомеров имеет диметилдихлорсилан. Получены и исследованы также полидиметилсилоксановые сополимеры — полидиметилполивинилметилсилоксан, полидиметилполи-

фенилметилсилоксан, а также поли-бис-(трифторметилсилоксан) и др. Указывается, что для получения качественного полидиметилсилоксанового эластомера средняя функциональность системы должна быть в пределах от 2 до 2,02 (отношение CH_3/Si от 2 до 1,98) [193], причем количество монофункционального триметилхлорсилана не должно превышать 0,95% [194], а трифункционального метилтрихлорсилана — 2% [195].

Полидиметилполифенилметилсилоксановый эластомер получают со- гидролизом диметилных и фенилметилных кремнийорганических про- изводных — диметилдихлорсилана и фенилметилдихлорсилана [197]. Полидиметилсилоксановые эластомеры, содержащие незначительное коли- чество ненасыщенных винильных групп [196], обеспечивают сшивание це- пей при последующей термической обработке не за счет образования попе- речных силоксановых связей, а за счет полимеризации ненасыщенных радикалов с образованием поперечных углеродных связей.

Получение эластомеров такого типа осуществляется, например [198], со- гидролизом диметилхлорсилана, содержащего не более 2% метилтрихлор- силана, с метилвинилдихлорсиланом или дивинилдихлорсиланом, взя- тыми в количестве не свыше 2%. Эластомеры содержащие винильные группы, вулканизуются в течение более короткого времени и при мень- шем давлении. Получаемые из них резиновые изделия имеют большую твер- дость и лучшую прочность.

Изучение молекулярного веса растворимого полидиметилсилоксанового эластомера было произведено различными авторами. Осмотическое иссле- дование полидиметилсилоксанового эластомера дало несколько неожиданные результаты, так как молекулярные веса выделенных фракций были гораздо выше тех значений, которые можно было бы ожидать по аналогии с другими органическими высокополимерами, например полиизобутиленом, исходя из высокой пластичности фракций полидиметилсилоксана и спо- собности их к течению. По этим данным, значительной пластичностью обладали фракции с молекулярным весом 290 000, 610 000 и 1 500 000 и лишь фракция с молекулярным весом около 3 000 000 оказалась высоко- эластичной [199].

Оценка молекулярного веса того же продукта электронно-микроскопи- ческим методом привела к тем же выводам. Однако эти результаты нельзя принимать за количественные и вполне надежные из-за размытости границы наблюдаемых частиц и трудности оценки их действительных размеров по полученным микрофотографиям.

Было проведено также исследование тщательно фракционированного образца полидиметилсилоксана осмотическим и вискозиметрическим ме- тодами с целью измерения молекулярного веса фракций и определения констант экспоненциального уравнения, связывающего молекулярный вес с характеристической вязкостью [200].

Т а б л и ц а 49

Характеристики фракций полидиметилсилоксана

№ фрак- ции	Выход фракции, %	Характер продукта	Мо- л. вес (M)	$[\eta]$	μ	K'
1	14,3	Упругий	1 290 000	2,00	0,479	0,88
2	12,5	Пластичный	408 000	0,97	0,475	0,63
3	30,6	Очень пластичный . . .	144 000	0,48	0,467	0,62
4	15,4	Вязкая жидкость . . .	57 000	0,28	0,466	0,49
5	24,3	„ „	21 000	0,13	0,466	0,49

Осмотические измерения производились в растворах толуола статиче- ским методом.

Зависимость осмотического давления (P) от молекулярного веса полимера выражается уравнением

$$\frac{P}{c_2} - \frac{RTd_1c_2^2}{3M_1d_2^2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} (1 - \mu) c_2, \quad (1)$$

где c_2 — концентрация полимера (в г/мл);

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная;

d_1 и d_2 — плотности растворителя и растворенного вещества;

M_1 и M_2 — их молекулярные веса;

μ — постоянная, характеризующая компоненты раствора полимера.

Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от концентрации полимера для пяти изученных фракций (рис. 72) близка к прямолинейной, и кривые практически параллельны друг другу. Из результатов осмотических измерений видно, что молекулярный вес фракций эластомера (табл. 49) колеблется в значительных пределах (21 000—1 290 000). Среднечис-

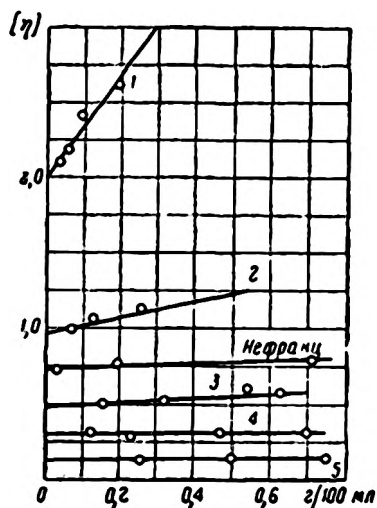


Рис. 72. Вязкость фракций полидиметилсилоксана в толуоле при $25^\circ \pm 0,02^\circ \text{C}$ (цифры на кривых обозначают номера фракций).

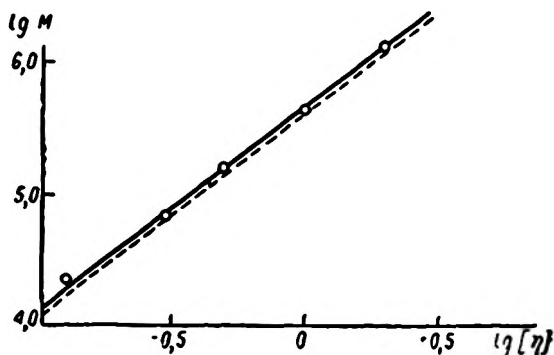


Рис. 73. Зависимость логарифма молекулярного веса от логарифма характеристической вязкости полидиметилсилоксана.

ленный молекулярный вес исходного полидиметилсилоксана оказался равным 74 000.

Данные вискозиметрических измерений растворов полидиметилсилоксана в толуоле приведены на рис. 72. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ получались графической экстраполяцией величин приведенной удельной вязкости $\frac{\eta_{уд}}{c}$ к нулевой концентрации. Эти значения $[\eta]$ помещены в табл. 49.

На рис. 73 показана зависимость логарифма молекулярного веса от логарифма характеристической вязкости, которая, в пределах ошибки опыта, является прямолинейной. Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}.$$

Значение экспоненты при M указывает на то, что зависимость $[\eta]$ от M для диметилсилоксановых полимеров сильно отличается от линейной [200]. Отсюда можно сделать вывод о гибкости цепей макромолекул полидиметилсилоксана в растворе, так как известно, что для жестких цепей, свободно омываемых растворителем, величина показателя степени при M

приближается к единице, а для гибких статистически изогнутых макромолекул она составляет величину 0,5—0,9.

Из табл. 49 видно, что отношение молекулярных весов наиболее высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций равно 61,4. Это указывает на высокую полидисперсность полидиметилсилоксана.

Интерферометрические измерения коэффициента расширения полидиметилсилоксанов показывают [201], что кристаллизация у них имеет место при температурах от -60 до -67°C (рис. 74). У полидиметилсилоксанового эластомера слабо изменяются эластические свойства от температуры. Так, например, модуль упругости в интервале температуры от 0

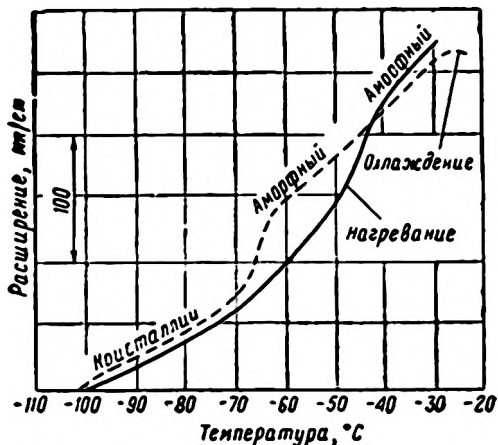


Рис. 74. Кристаллизация и плавление полидиметилсилоксанового эластомера.

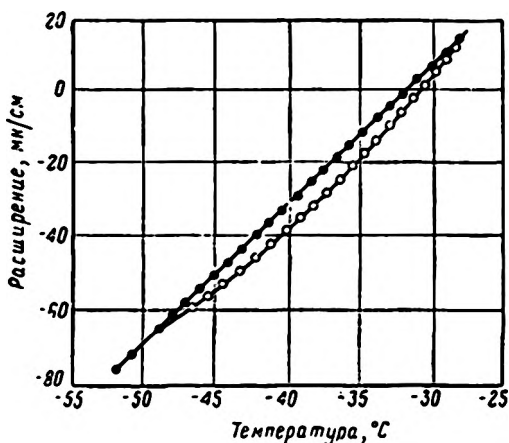


Рис. 75. Кривая повторного охлаждения и нагревания полидиметилсилоксана в пределах выше температуры кристаллизации.

до -80°C изменяется в 1,8 раза, а у натурального каучука в интервал е температур от 25 до 64°C — в 100 раз.

Необычные свойства линейного полидиметилсилоксана, вероятно, связаны с химической структурой и строением полимерной цепи. Влияние химического строения обусловлено силами, действующими внутри цепей молекул, и силами взаимодействия между цепями молекул. Физическое строение определяется формой молекул, их объемом и распределением полимерных частиц. Попытки изменить температуру кристаллизации или получить переохлажденное вещество путем быстрого охлаждения интерферометра жидким азотом были безуспешны. Образцы постоянно кристаллизовались при -60°C . Измерение твердости при низких температурах для всех образцов показывает, что твердость быстро возрастает, и при температуре ниже -55°C достигается равновесное состояние. Эти данные могут служить доказательством кристаллизации образца. Начало плавления с увеличением температуры не является резким. Вероятно, плавление начинается при температуре на несколько градусов выше температуры кристаллизации и полностью заканчивается около -39°C . Изменение объема полидиметилсилоксанов различного изготовления, наблюдающееся при кристаллизации, может варьировать в пределах 2—7,8%.

Максимальная величина изменения объема при кристаллизации натурального каучука составляет 3,8%.

Если полидиметилсилоксаны попеременно охлаждать и нагревать при температурах выше -60°C , ни кристаллизации, ни плавления не наблюдается. Эксперименты такого рода производились в интервале температур от -30 до -50°C , и их результаты показаны на рис. 75. Если кристаллизация протекает с измеримой скоростью в этом температурном интервале,

длина образца будет увеличиваться постепенно как функция времени. Поэтому кривые расширения при попеременном охлаждении и нагревании смещаются в направлении, соответствующем меньшей длине образца.

Поведение полидиметилсилоксанового эластомера отличается от поведения натуральных каучуков. Натуральный каучук медленно кристаллизуется при температурах выше оптимальной температуры кристаллизации.

Результаты измерения расширения полидиметилсилоксанов при температурах намного ниже температуры кристаллизации показаны на рис. 76. Температура, при которой происходит переход второго рода, определяется как точка изменения крутизны и хорошо видна на всех кривых. Температуры перехода второго рода, определяемые по точкам пересечения экстраполированных линейных участков кривых, хорошо совпадают при повторных опытах. Изображение на чертеже линейного участка кривой вблизи температуры вторичного перехода представляет некоторую трудность, поэтому для кривых, полученных при нагревании и охлаждении образцов со скоростью 1°C в минуту, разница в температурах перехода второго рода составляла около 5°C . Из этих данных следует, что переход второго рода в полидиметилсилоксанах начинается при температуре -123°C с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Эта температура является наиболее низкой из

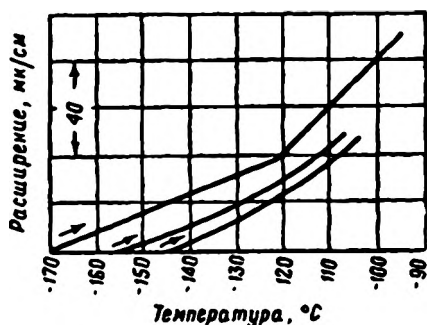


Рис. 76. Точки перехода второго рода у полидиметилсилоксанового эластомера.

известных температур перехода второго рода для любых полимеров. При добавлении наполнителя или вулканизирующего агента температура перехода второго рода (-123°C) не наблюдается. Это свойство отличает полидиметилсилоксановые эластомеры от натуральных каучуков, в которых добавление вулканизирующего агента или наполнителя ведет к изменению температуры перехода второго рода.

Эластомер типа 250 отличается от других полидиметилсилоксанов более низкой температурой кристаллизации и способностью находиться в переохлажденном состоянии с частичной кристаллизацией.

Результаты дилатометрических измерений этого эластомера показаны на рис. 77. Необходимо отметить, что, когда переход второго рода совершается при температуре -123°C , кристаллизация при охлаждении и полное расплавление при нагревании происходят при более низких температурах. Кристаллизация при охлаждении происходит при температуре около -75°C , и полное расплавление при нагревании наблюдается около -45°C . Очевидно, температурный диапазон, благоприятный для кристаллизации, составляет от -75° до -100°C , тогда как кристаллизация переохлажденного вещества наблюдается при более низкой температуре. Это

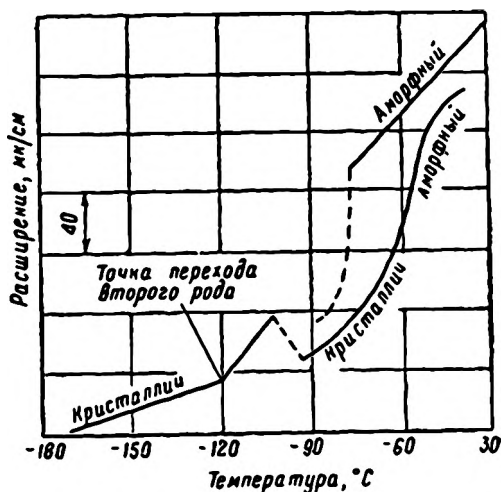


Рис. 77. Кривая изменения размеров полидиметилсилоксанового эластомера.

при более низких температурах. Кристаллизация при охлаждении происходит при температуре около -75°C , и полное расплавление при нагревании наблюдается около -45°C . Очевидно, температурный диапазон, благоприятный для кристаллизации, составляет от -75° до -100°C , тогда как кристаллизация переохлажденного вещества наблюдается при более низкой температуре. Это

свойство аналогично особенности натурального каучука, который может кристаллизоваться выше диапазона температур стеклования и переохлаждаться.

Объяснение свойств линейных полидиметилсилоксанов надо искать в строении и химической структуре их молекул. Влияние химической структуры сказывается на внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях: кремний в полидиметилсилоксанах обеспечивает полимерным цепям большую свободу вращения. Метильные группы в тетраметилсилане также обладают значительно большей свободой вращения, нежели в неопентане [202]. Энергия, необходимая для вращения метильной группы в тетраметилсилане, составляет 1 300 кал, а в неопентане — 4 540 кал. Здесь сказывается пространственный эффект, так как атом кремния имеет большие размеры, чем атом углерода, и поэтому метильная группа имеет большую свободу вращения.

Силы внутримолекулярных цепей изменяются с изменением химической структуры полимерной молекулы. При замене атомов кислорода в силоксановой цепи другими элементами или группами можно проследить изменение физических свойств соединений: точки кипения, точки замерзания, способности к кристаллизации, температурного коэффициента вязкости, диэлектрических свойств и т. д. Так, например, при замене атомов кислорода на метиленовые группы вязкость и энергия активации вязкого течения возрастают, как это видно из табл. 50. Этот эффект особенно заметен в полимерах с высоким молекулярным весом.

Таблица 50

Реологические характеристики кремнийорганических полимеров

Полимер	Вязкость при 25° С, сст	Энергия активации вязкого течения, кал
Полидиметилсилоксан $\left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	15	3760
Полидиметилметилendisилан $\left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	300	6000
Полидиметилсилан $\left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{Si}- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Неплавкий кристаллический полимер	

Различия в вязкости и энергии активации вязкого течения в таких полимерах наиболее резко выражены по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Полидиметилсилан представляет собой кристаллический продукт, тогда как полидиметилсилоксан не кристаллизуется даже при температуре ниже -40° С.

Структура цепей молекул влияет также на величину поверхностного натяжения, которая значительно ниже у полидиметилсилоксана, чем у

полидиметилметилсидисилана, и составляет (при 25° С) 20,2 *дин/см* для полидиметилсплоксана и 26,0 *дин/см* для полидиметилметилсидисилана.

Электрические свойства у полидиметилсплоксана очень высокие. Он обладает малыми диэлектрическими потерями и коэффициентом диэлектрических потерь в широком интервале частот электрического поля (табл. 51).

Т а б л и ц а 51

Электрические свойства кремнийорганических полимеров

Полимер	Диэлектрическая проницаемость	tg δ при частотах, <i>вц</i>		
		10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
Полидиметилсплоксан .	2,75	0,0006	0,0003	0,0007
Полидиметилметилсидисилан	2,49	0,0006	0,0120	—

Присутствие кислорода в цепи полимерной молекулы полидиметилсплоксана обеспечивает звену цепи большую свободу вращения. Поэтому молекула полидиметилсплоксана из-за большой гибкости может принимать различные формы.

Характер электронной дифракции показывает наличие весьма большой свободы вращения около сплоксановой связи. Этим объясняется большинство особых свойств полидиметилсплоксанов [203, 204]. Свобода вращения около сплоксановой связи существенно влияет на деструкцию полнорганосплоксанов при нагревании и под действием химических агентов. При нагревании полидиметилсплоксана [205, 206] при температуре 350—400° С начинается перегруппировка полимерных цепей с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, которые в указанных условиях легко удаляются. Несмотря на очень высокую термическую стабильность связей

$\text{Si} - \text{O}$, которая заключается главным образом в устойчивости связи к окислению, в полидиметилсплоксане эта связь перегруппировывается при температуре ниже той, при которой происходит распад органических групп в отсутствие кислорода воздуха.

Органические карбоцепные полимеры из-за своей малой устойчивости к окислению часто разрушаются при относительно низких температурах. Окисление карбоцепных полимеров наблюдается с заметной скоростью уже при температуре выше 130° С, но в отсутствие кислорода крекинг их проходит при температурах выше 400° С.

Парадоксальное сочетание свойств в полидиметилсплоксановых эластомерах — высокая устойчивость к окислению (выше чем у органических полимеров на 60—100° С) и относительная склонность к температурным перегруппировкам — обусловлена структурой молекул. У полидиметилсплоксанов из-за большой гибкости молекулярных цепей и малых размеров метильных групп молекулы имеют спиралеобразную форму с шестью или восемью звеньями цепи в спирали. При действии высоких температур наблюдается тепловое колебание отдельных участков или звеньев цепи молекулы. В линейных полидиметилсплоксанах подвижность концевых участков цепи молекулы определяется жесткостью одной сплоксановой связи; разрыв такой цепи связан с разрывом одной связи $\text{Si} - \text{O}$. Спиралеобразная структура молекулы линейного полидиметилсплоксана создает благоприятные условия для разрыва цепей при действии высоких температур и замыкания их в циклы в месте сближения звеньев цепи в спирали. Опыт показывает, что спиралеобразное строение молекул полидиметилсплоксана оказывает большее влияние на указанный процесс, чем различие в энергии связей $\text{Si} - \text{C}$ и $\text{Si} - \text{O}$. Полидиметилсплоксан распадается в вакууме

при высоких температурах на низкомолекулярные циклические полимеры без заметного разрыва связей Si — C.

При переходе к полиорганосилоксанам с большими органическими радикалами, т. е. к полидиэтилсилоксанам, полидибутилсилоксанам, полидифенилсилоксанам, полифенилметилсилоксанам, полифенилэтилсилоксанам, структура полимерных молекул изменяется. С увеличением радикалов у атома кремния уменьшается способность полимерных молекул к образованию спиралеобразных структур. Это приводит к стабилизации линейных полимерных цепей и наглядно подтверждается меньшей склонностью таких полимеров к перестройке цепей при действии температур. Полидиэтилсилоксаны труднее деполимеризуются, чем полидиметилсилоксаны, а высшие полиорганосилоксаны еще труднее. При перегруппировке линейных полидиметилсилоксанов образуются простые циклические соединения в противоположность органическим полимерам, распад которых из-за высоких температур сопровождается различными побочными процессами и образованием ненасыщенных молекул.

В химическом отношении связь >Si—O можно легче разрушить некоторыми агентами, чем связь >C—C< в углеводородах.

Пространственные факторы, свободное вращение и вообще химическая природа ионной силоксановой связи в значительной степени объясняют необычность свойств полиорганосилоксанов. Действие химической природы заместителей наилучшим образом может быть показано на малых молекулах. Свойства линейных полидиметилсилоксанов, в которых несколько метильных групп заменены другими группами, приведены в табл. 52.

Таблица 52

Свойства полимеров типа
 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}$

R	Вязкость при 25°C, сст	Энергия активации вязкого течения, ккал/моль	Температура замерзания, °C
CH ₃	1,53	2510	— 76
C ₂ H ₅	2,55	4500	—120
CH ₂ Cl	3,50	3120	— 94

Замена метильных групп на другие группы приводит к повышению вязкости и энергии активации вязкого течения, вычисленной из вязкости. Нарушается также закономерность в снижении точки замерзания.

Межмолекулярные силы полимерных молекул были изучены в процессе набухания линейных или сшитых полидиметилсилоксанов и найдены величины плотности энергии когезии, равные 54 кал/см³ [207, 208]. Ниже даны значения плотности энергии когезии для различных эластомеров:

	Плотность энергии когезии, кал/см ³		Плотность энергии когезии, кал/см ³
Полидиметилсилоксан	54	Полистирол	80
Полиизобутилен	60	Теокол F и FA	88
Полиэтилен	62	Бупа N	88
Натуральный каучук	64	Теокол RD	81
Каучук gRS	65,5	Поливинилхлорид	90
Неопрен gN	67		

Приведенные данные подчеркивают одинаковый характер сил, обуславливающих низкое значение энергии активации вязкого течения

жидких полимеров и низкую плотность энергии когезии в вулканизированном эластомере.

Исследования межмолекулярных сил в полидиметилсилоксанах посредством сжатия пленок, полученных на поверхности воды, осуществлены многими авторами [209, 210]. Установлено, что в большинстве случаев кислород силоксановой цепи ориентирован к поверхности воды. В этой точке толщина пленки составляет 5,7 Å, а площадь 22,9 кв. Å на одно диметилсилоксановое звено. Эта величина хорошо согласуется с измерениями модуля. При сжатии пленка утолщается до 12,7 Å, что подтверждает вероятность спиральной структуры молекулы с осью, расположенной параллельно поверхности воды. В витке спирали по этим данным содержится 6 элементарных звеньев при 20° С, причем это число понижается с повышением температуры. Спиральная структура молекул полидиметилсилоксана обуславливает и низкое значение энергии активации вязкого течения [211, 212]. При повышении температуры молекулярные спирали вытягиваются, и возросшая активная длина молекулы соответственно компенсирует естественное понижение вязкости. В результате этого явления вязкость полиорганосилоксанов снижается с повышением температуры во много раз меньше, чем для органических полимеров.

При повышении температуры также усиливается взаимодействие молекул за счет полярных силоксановых связей. В свернутой спирали эти связи более или менее компенсированы внутренне, но при растягивании спирали и нарушении внутренней компенсации междупепное взаимодействие силоксановых диполей может привести к повышению вязкости.

Спиральная структура молекул полидиметилсилоксанов была доказана при исследовании сжимаемости и вязкости полимеров при низких температурах. В табл. 53 сопоставлена сжимаемость додекана (мол. вес. 170), гексаметилдисилоксана (мол. вес 162) и полидиметилсилоксана (мол. вес 60 000) [213]. Наибольшая сжимаемость наблюдается у гексаметилдисилоксана. Повышению молекулярного веса в гомологическом ряду соответствует понижение сжимаемости, асимптотически стремящейся к предельному значению. При низких давлениях сжимаемость высокомолекулярного полидиметилсилоксана выше, чем у додекана. При высоких давлениях сжимаемость у них почти одинакова.

Таблица 53
Сжимаемость додекана, гексаметилдисилоксана и полидиметилсилоксана

Давление, кг/см ²	Сжимаемость (относительная)		
	Додекан	Гексаметилдисилоксан	Полидиметилсилоксан
1000	0,0609	0,0960	0,0729
5000	0,2158	0,2518	0,1771
10000	0,2516	0,2928	0,2304
40000	0,3464	0,3905	0,3350

В области низких давлений, пока молекулярные спирали еще не сжаты, наблюдается высокая сжимаемость жидкости; при высоких давлениях предельно сжатые спирали не дают преимуществ, и кремнийорганический полимер имеет такую же величину сжимаемости, как и органические соединения.

Исследования [24] вязкости полиметилсилоксанов под давлением служат еще более очевидным доказательством спиральной структуры полидиметилсилоксанов.

Изменение вязкости линейного октаметилтрисилоксана под давлением настолько значительно, что возникает вопрос, можно ли это объяснить только сложностью структуры. Вязкость чистого пентана ниже вязкости изопентана в 3,5 раза. Этот незначительный эффект вполне объясняется усложнением структуры углеводорода. Но этот же изопентан при давлении 10 000 кГ/см² обладает вязкостью в 5000 раз меньшей, чем октаметилтрисилоксан (табл. 54).

Таблица 54

Влияние давления на вязкость

Вещество	Вязкость при 25°C и атм давл., сст	Логарифм (десятичный) относительной вязкости под давлением		
		5000 кГ/см ²	6000 кГ/см ²	10000 кГ/см ²
Изопентан . . .	0,2	1,026	—	1,720
Линейный октаметилтрисилоксан	1,04	—	2,13	4,19

Спиральная или даже частично свернутая структура линейного октаметилтрисилоксана экранирует полярные силоксановые связи; давление выпрямляет спиральные молекулы, и вязкость повышается благодаря простому растягиванию молекулярной цепи. Диполи связей Si — O, компенсированные внутри свернутой спирали, под давлением обнажаются и взаимодействуют друг с другом, приводя к более значительному повышению вязкости, чем это может допустить одно лишь усложнение структуры молекулы.

Влияние ионного характера силоксановых связей на внутримолекулярные силы уменьшается под действием внешнего силового поля углеводородной части молекулы. Это можно видеть из данных инфракрасного спектра [215] для полидиметилсилоксана, который показывает понижение поглощения связей C — H в области 3,38 и 7,0 м. Это объясняется тем, что кремний в полидиметилсилоксане связан с двумя атомами кислорода. Ослабление связи C—H в метильной группе полидиметилсилоксана по сравнению с этой связью в углеводородах можно приписать индуктивному влиянию диполя Si⁺ и C⁻, понижающих дипольный момент C—H. Большая величина момента связи Si — C обусловлена большой величиной момента связи Si⁺ — O⁻, что видно из отмеченных полос абсорбции для связей C—H в инфракрасном спектре. Измерения дипольного момента дают большее значение момента для связи Si — O вместо известной величины 2,8 D [213].

Большинство органосилоксановых полимеров обладает водоотталкивающими свойствами и придает водоотталкивающие свойства при обработке органосилоксанами других материалов, несмотря на то, что в полиорганосилоксанах имеются полярные силоксановые цепи.

Угол смачивания органосилоксановых пленок водой имеет величину порядка 90—110°. Мономолекулярная полиорганосилоксановая пленка, перенесенная с поверхности воды на стеклянную пластинку, держится на стекле непрочно до тех пор, пока пластинка не подвергнута нагреванию. Это объясняется тем, что при нагревании пластинка теряет адсорбированную на поверхности воду, и кислород полиорганосилоксановой цепи молекулы ориентируется к стеклу. При этом углеводородные группы направляются в противоположную сторону от стекла, что и дает высокий краевой угол смачивания стекла водой, характерный для углеводородов. Подобная ориентация полидиметилсилоксанов и других полиорганосилоксанов, по видимому, имеет место и на текстильных волокнах: выравненные искусственные волокна, обработанные полиорганосилоксанами, очень хорошо

отталкивают воду. Эта ориентация, вероятно, имеет специфический характер, так как на полнамидных волокнах при обработке полиорганосилоксанами достигается такое хорошее отталкивание воды, какое получить другими способами не удается.

Необычные свойства полиорганосилоксанов в большой степени обусловлены их молекулярным строением. Большой интерес для выявления связи между структурой и свойствами полиорганосилоксанов представляют исследования, посвященные сопоставлению свойств между циклическими и линейными полиорганосилоксанами.

Циклические полиорганосилоксаны изучались многими исследователями [216—218]. Стремление к образованию многочисленных циклов также служит доказательством спиральной структуры полиорганосилоксановых цепей. Циклический характер некоторых полидиметилсилоксанов подтверждается также измерениями молекулярных весов и вязкости.

Среднее значение отношения $E_{\text{истечения}}/E_{\text{релаксации}}$ для циклических молекул составляет 3,14, что указывает на сферический характер молекул; для линейных низкомолекулярных полиорганосилоксанов это отношение равно 4,0, что подтверждает линейную структуру [217].

Исследования в инфракрасном спектре дают возможность отличить циклический тример от тетрамера. Инфракрасные спектры линейных полидиметилсилоксанов также изучались многими исследователями [214, 216]. Чистые низкомолекулярные полидиметилсилоксаны, содержащие до 8 атомов кремния, обнаруживают слабые внутримолекулярные силы, что подтверждено исследованием температурной зависимости вязкости, давления паров и поверхностного натяжения. Характеристическая вязкость высокомолекулярных линейных полидиметилсилоксанов ниже, чем полиизобутилена аналогичной структуры и одинакового молекулярного веса [218]. Это становится ясным, если имеющиеся данные рассчитать в соответствии с уравнением Флори [219]. Постоянная K в уравнении Флори

$$[\eta] = KM^{1/2} \alpha^3$$

пропорциональна квадратному корню из среднего расстояния между концами полимерной цепи. Значение K для полидиметилсилоксана составляет $5,85 \cdot 10^{-4}$ при 20°C , тогда как значение K для полиизобутилена при 25°C равно $10,6 \cdot 10^{-4}$. Найденные для полиорганосилоксанов значения K показывают, что полиорганосилоксановые цепи свернуты в более плотные клубки, и поэтому расстояние между концами цепи у них заметно меньше по сравнению с изобутиленом.

Измерение теплоты растворения линейных полидиметилсилоксанов в бензине показало, что структурированность чисто жидкого состояния велика, свидетельствуя «о тесно свернутой спирали» цепей молекул полидиметилсилоксана [220]. Сходство теплот смешения полиорганосилоксанов с различной длиной цепей молекул приводит к выводу, что процесс этот сопровождается раскручиванием спирали.

Полидиметилсилоксан разлагается при нагревании в токе азота при температуре $350\text{—}400^\circ \text{C}$ с отгонкой бесцветного кристаллизующегося продукта. После продолжительного нагревания при 400°C в перегонной колбе остается незначительный остаток. При пиролизе происходит разрыв связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и образование циклических полимеров формулы $[(\text{CH}_3)_2 \times \text{SiO}]_x$ с небольшим молекулярным весом. Количественный выход летучих циклических продуктов из нелетучего высокомолекулярного полидиметилсилоксана показывает, что пиролиз протекает без отщепления метильных групп. Выход соединений со средней температурой кипения может быть повышен за счет снижения выхода низкокипящих соединений путем пиролиза при повышенном давлении (например, при нагревании до $300\text{—}400^\circ \text{C}$ в атмосфере азота при 20 мм рт. ст.). В этих условиях менее летучие про-

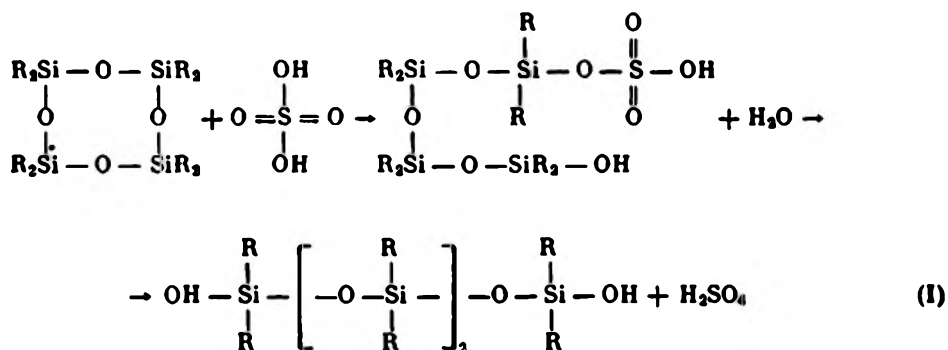
дукты быстрее удаляются из зоны пиролиза, что предохраняет их от дальнейшего разложения.

Циклические полимеры типа $[(CH_3)_2SiO]_x$ с большим значением x можно также деструктурировать при пиролизе с образованием полимеров с малым значением x . Эти последние полимеры можно превращать в высокомолекулярные соединения путем каталитической полимеризации.

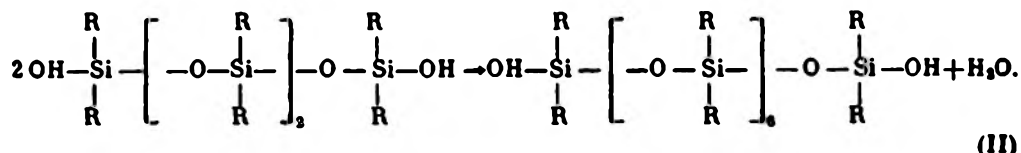
Если ввести небольшое количество концентрированной серной кислоты в маслообразную жидкость, получаемую при термической деструкции полидиметилсилоксана, то вязкость смеси возрастает, и жидкий продукт переходит в каучукоподобный гель. При отмывании кислоты водой вязкая масса не превращается в первоначальную жидкость, а остается в виде полимера того же химического состава, но со значительно более высоким молекулярным весом.

При прибавлении нескольких капель концентрированной серной кислоты к 10 мл октаметилциклотетрасилоксана $[(CH_3)_2SiO]_4$ наблюдается постепенное повышение вязкости смеси и образование эластичного геля. Если же прибавить несколько капель октаметилциклотетрасилоксана к большому количеству концентрированной серной кислоты, то он растворяется при легком перемешивании, и изменения внешнего вида раствора не наблюдается. При разбавлении этой смеси водой образуется вязкая жидкость или гель в зависимости от условий опыта. Исследование промытых от кислоты продуктов показывает, что они являются смесью полимеров с большим молекулярным весом. При этой реакции метильные группы не отрываются от кремния, а происходит только перегруппировка силоксановых связей.

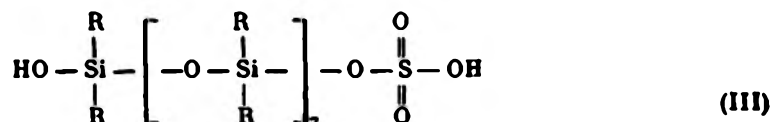
Связь $-Si-O-$ может быть расщеплена действием серной кислоты с образованием легко гидролизуемых сульфатов:



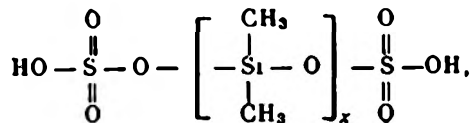
Две такие молекулы могут вступить в реакцию конденсации за счет взаимодействия концевых гидроксильных групп:



Возможна также реакция конденсации между концевой гидроксильной группой и сульфатной группой с образованием такого соединения:



Образующиеся молекулы могут расти далее в результате аналогичных реакций конденсации, причем будут образовываться либо длинные цепи, либо крупные кольца. Следует, однако, учитывать и обратный процесс, при котором серная кислота будет расщеплять длинные цепи на более короткие. Эта обратная реакция создает равновесное состояние в системе между исходным циклическим соединением, полимером, серной кислотой и водой. В присутствии большого количества серной кислоты возможно образование соединений следующего типа:



где x имеет малые значения. В присутствии небольшого количества серной кислоты полидиметилсилоксаны с высоким молекулярным весом способны существовать как основные соединения.

В последнем случае достижение равновесия сомнительно, так как система постепенно становится все более и более неподвижной вследствие возрастания вязкости. Разбавление системы растворителем, например этиловым эфиром, способствует поддержанию низкой вязкости, что дает возможность установить равновесие в жидкой фазе.

Смесь 52 мл октаметилциклотетрасилоксана с 9,6 мл концентрированной серной кислоты и 25 мл этилового эфира после выдержки в течение 24 час. при комнатной температуре становится очень вязкой. После добавления 50 мл эфира для снижения вязкости и 25 мл воды выделяется прозрачное вязкое масло со средним молекулярным весом 2740, определенным криоскопическим методом в циклогексане, что приблизительно соответствует полидиметилсилоксану, содержащему 37 групп $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ в молекуле.

Методы получения полиорганосилоксановых эластомеров

Первой стадией получения полиорганосилоксановых эластомеров является гидролиз диметилдихлорсилана или его смесей с метилфенилдихлорсиланом, метилвинилдихлорсиланом и другими соединениями. Гидролиз может быть осуществлен, например, действием воды [221] в присутствии или в отсутствие растворителя с последующей полимеризацией смеси низкомолекулярных продуктов гидролиза. Имеются патентные данные [222] по проведению гидролиза действием концентрированных растворов солей металлов 1-й или 2-й группы (удельный вес растворов не менее 1,1). По другим данным [223], проведение гидролиза с помощью гидратированных солей металлов (железа, меди, свинца и т. п.) приводит к снижению содержания низкомолекулярных полидиметилциклосилоксанов в продукте гидролиза до 10%.

Следующей стадией получения эластомера является полимеризация продукта гидролиза. Для полимеризации продуктов гидролиза, содержащих значительные количества низкомолекулярных циклических соединений, могут быть применены в качестве катализаторов крепкая серная или хлорсульфоновая кислота в количестве 0,1—0,8% [224]. По другой методике [225], крепкая серная кислота применяется в количестве 4 объем. % от смеси. Продукт, получаемый при гидролизе диметилдихлорсилана водой, полимеризуют до состояния геля нагреванием с 0,3% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до температуры 125° [226]. Полимеризацию при повышенной температуре можно проводить в присутствии 0,5—5% фенилхлорфосфата. Различные алкил(арил)галлодифосфаты в количестве 0,5—2% при температуре до 150° С катализируют полимеризацию продуктов гидролиза диметилдиэтоксисилана [227]. Хлористый сульфурил [228] активно катализирует

процесс полимеризации; гель образуется после 6,5-часового нагревания при 85—90° С или после 48-часового нагревания при 75° С.

Полученный растворимый полимер с вязкостью не менее 1000 *сст* далее смешивают с наполнителями и перекисью бензоила, обеспечивающей в дальнейшем реакцию сшивания цепей силоксановыми мостиками, и из смеси прессованием или шприцеванием с последующей тепловой его обработкой получают изделия, которые затем вулканизируют при нагревании [229].

Предложен также [230] ряд других перекисей для сшивания линейных цепей полидиметилсилоксанов, как, например, перекись ацетила, *трет*-бутилпербензоат, перекись кумила и т. д.

Каталитическая полимеризация циклических диметилсилоксанов

В качестве катализаторов полимеризации циклов испытаны серная кислота, фосфорный ангидрид, ортофосфорная кислота, борный ангидрид, едкое кали, хлористый алюминий, хлорное железо, сернокислое железо, сернокислый алюминий, четыреххлористое олово, гидроокись тетрабутилфосфония и т. п. Полученные данные показали, что практическое значение для получения полидиметилсилоксанового каучука имеет ограниченный круг катализаторов кислотного и щелочного характера. Катализаторы полимеризации щелочного характера требуют применения сравнительно высокой температуры (~130° С).

Хорошо изучена полимеризация октаметилциклотетрасилоксана с серной кислотой и гидратированными сульфатами, в частности с сернокислым алюминием. При полимеризации под влиянием сернокислых солей высокомолекулярный полидиметилсилоксан получается лишь при определенных условиях активации катализатора и ведения процесса. В ряде опытов было установлено, что жесткие условия — температура выше 100° С, избыток катализатора и большая продолжительность их действия — способствуют отщеплению метильной группы от атома кремния. В результате этого конечный продукт полимеризации получается с плохими свойствами. Разрушающее действие катализаторов на связь $\text{CH}_3 - \text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ снижается в следующей последовательности [231]:



При взаимодействии диметилциклосилоксанов с концентрированной серной кислотой раскрытие циклов состава $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, где $n = 3-5$, происходит практически с одинаковой скоростью. Кривые на рис. 78 показывают, что величина конверсии диметилциклосилоксанов в линейные полимеры не превышает 90%. В получаемом полимере всегда остается около 10% исходных циклосилоксанов [231].

Процесс полимеризации диметилциклосилоксанов и достижение равновесного состояния в значительной мере зависят от температуры [232]. Вязкость полимера быстро повышается в период выдерживания его при

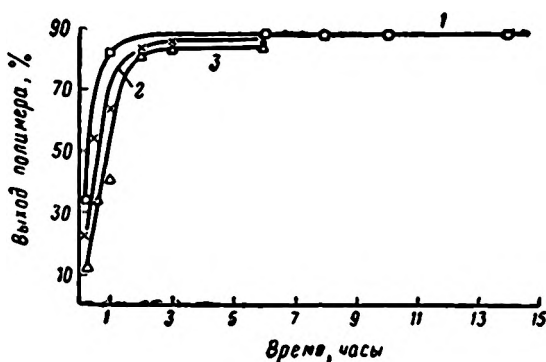


Рис. 78. Зависимость выхода полимеров от продолжительности полимеризации диметилциклосилоксанов:

1 — $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$; 2 — $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$; 3 — $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$.

20° С и понижается при нагревании до 150° С, что особенно заметно, когда полимер имеет уже относительно высокую степень поликонденсации (рис. 79).

Скорость раскрытия циклов и начальная стадия роста полимерной цепи зависят от количества применяемой кислоты. Оптимальным количеством является 2—3% кислоты от веса диметилциклосилоксанов (рис. 80). Однако и при таком количестве концентрированной серной кислоты равновесное состояние устанавливается на низкой степени полимеризации (мол. вес ~100 000) тогда как при малом количестве катализатора полимер имеет молекулярный вес 400 000—600 000.

Найдено [233], что процесс полимеризации может быть направлен в сторону увеличения молекулярного веса равномерно во всей массе, если после раскрытия диметилциклосилоксанов концентрацию кислоты, регенерирующейся в реакционной среде, снизить добавкой воды или разбавленной серной кислоты. Вода или разбавленная кислота добавляется с

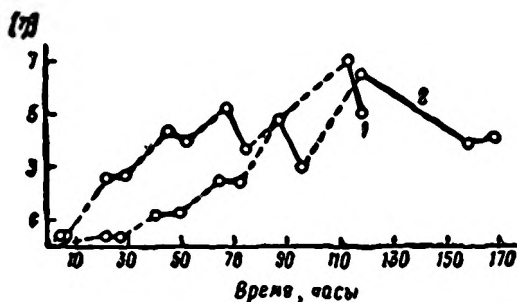


Рис. 79. Изменение вязкости полидиметилсилоксана в зависимости от температуры при действии серной кислоты:

1 — при 150° С; 2 — при 20° С.

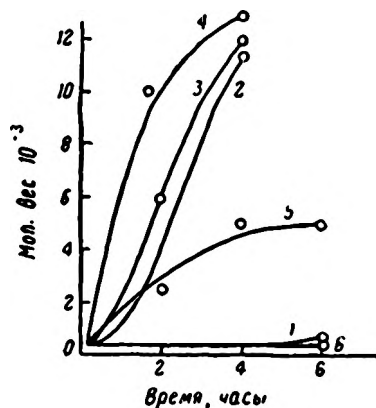
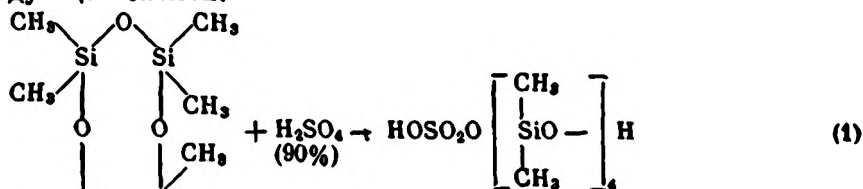


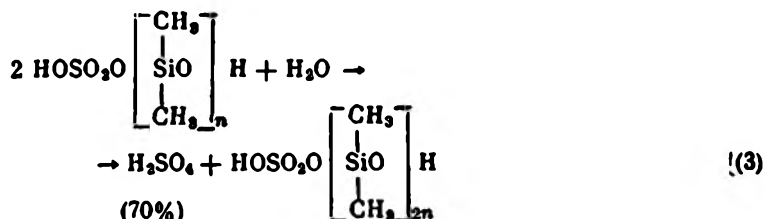
Рис. 80. Влияние количества серной кислоты на раскрытие октаметилциклотетрасилоксана при 20° С:

1 — 0,5% H_2SO_4 ; 2 — 2%; 3 — 3%; 4 — 5%; 5 — 10%; 6 — 20%.

таким расчетом, чтобы средняя концентрация всей кислоты, находящейся в реакционной среде, составляла 65—75%. Рост цепи полидиметилсилоксана после разбавления кислоты объясняется слабой деструктурирующей способностью разбавленной кислоты.

Скорость расщепления полидиметилсилоксанов по связи Si—O 75 %-ной кислотой примерно в 200 раз меньше по сравнению с 96 %-ной кислотой. Процесс полимеризации октаметилциклотетрасилоксана концентрированной серной кислотой с последующим ее разбавлением может быть представлен следующей схемой:





где $n = 8\,000$.

На рис. 81 приведены экспериментальные данные по изменению молекулярного веса полимера в присутствии концентрированной кислоты и после разбавления ее водой.

Метод полимеризации диметилциклосилоксанов серной кислотой при обычной температуре по приведенной схеме пригоден не только для получения полидиметилсилоксанового эластомера, но также и для получения полиорганосилоксановых каучуков, содержащих наряду с диметилсилоксановыми звеньями также хлорметильные, винильные и фенильные радикалы.

Полимеризация диметилциклосилоксанов сернокислыми солями металлов

При изучении условий полимеризации диметилциклосилоксанов в присутствии сернокислых солей было найдено, что при действии сернокислого алюминия или окисного сернокислого железа полимеризация диметилциклосилоксанов проходит равномерно во всей массе. При этом каталитическая активность солей зависит от условий их обработки и содержания воды. Технические соли, содержащие избыток кристаллизационной воды, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, не активируют процесс поликонденсации. Наибольшей активностью обладают соли, содержащие 1—3 молекулы воды на молекулу соли, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Помимо ограниченного количества воды, сернокислый алюминий активно катализирует реакцию лишь при определенном значении его кислотности (рН 1 *N* раствора 1,4—1,7). В случае необходимости для достижения указанной кислотности обезвоженная соль активируется небольшим количеством серной кислоты. Сернокислый алюминий может применяться как в виде тонко размолотого порошка, так и в виде полисилоксановой пасты [234].

В присутствии активированного сернокислого алюминия раскрытие циклических силоксанов проходит при 90—100° С в практически короткий срок (5—7 час.), а последующая стадия полимеризации протекает при 20—25° С в течение 2—3 суток (рис. 82). При этом процесс полимеризации происходит равномерно во всей массе диметилциклосилоксана.

Полимеризация под влиянием гидратированных солей объясняется ионным характером силоксановой связи Si — O и кислотным характером солей [235].

Схема реакции принципиально не отличается от схемы полимеризации серной кислотой, за исключением стадии нейтрализации выделяющейся серной кислоты основной солью. Однако последнее обстоятельство является основным фактором, способствующим образованию высокомолекулярного полидиметилсилоксана равномерно во всей массе. Ввиду малой кислотности сернокислого алюминия и связывания кислоты основной солью

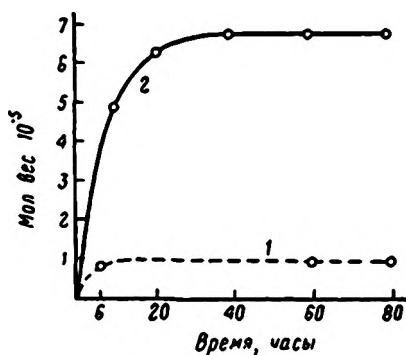


Рис. 81. Величина молекулярного веса полимера при полимеризации серной кислотой с добавкой воды после раскрытия циклов:

1 — крепкая серная кислота; 2 — после добавления воды.

процесс полимеризации менее обратим, в отличие от процесса проводимого в присутствии концентрированной серной кислоты.

При изучении реакции образования полидиметилсилоксанов из октаметилциклотетрасилоксана в присутствии гидроокисей щелочных металлов был использован дилатометрический метод, позволяющий с большой точностью исследовать течение процесса полимеризации.

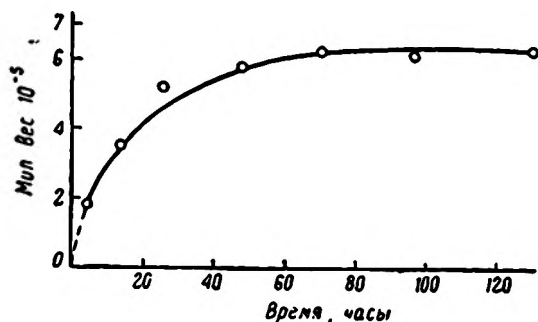


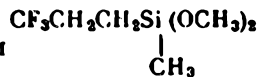
Рис. 82. Изменение среднего молекулярного веса при полимеризации октаметилциклотетрасилоксанов с сернистым алюминием

Процесс полимеризации в присутствии соединений различной основности был изучен при различных температурах и концентрациях катализатора. В указанных условиях молекулярный вес полидиметилсилоксана определяли вискозиметрическим методом.

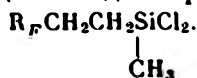
Полученные результаты показали, что выведенное Грубом уравнение общей скорости

полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, катализируемой KOH , не является общим. Активный центр образует группа $\text{O}^{\delta-} - \text{M}^{\delta+}$, где M — катион катализатора, ионизированная в различной степени в зависимости от диэлектрической проницаемости среды. Окончание роста макромолекул наступает только вследствие реакции активного центра со щелочью. Молекулярный вес полимера не зависит от температуры полимеризации, и в теоретически чистой системе является лишь функцией концентрации катализатора [235].

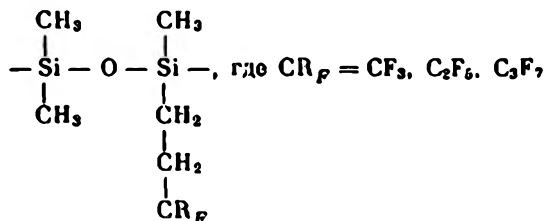
Изучался также согидролиз диметилдихлорсилана и диметилдиэтоксисилана с γ -трифторпропилметилдиметоксисилоном



и полимеризация продуктов согидролиза в эластомер [236]. Были также изучены реакции согидролиза и полимеризации продуктов согидролиза диметилдихлорсилана с различными мономерами структуры типа



В результате получены высокомолекулярные линейные эластомеры строения



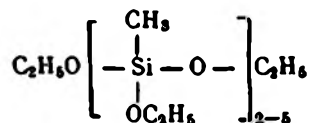
11. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

Полиорганосилоксаны с разветвленной структурой молекул представляют собой большую по числу и важную в научном и практическом значении группу высокомолекулярных соединений с полимерными цепями молекул из кремния и кислорода. К ним принадлежат полимеры, у которых главные цепи молекул обрамлены органическими группами, например,

В конечном счете образуются соединения общей формулы



При частичном гидролизе метилтриэтоксисилана водой в присутствии едкого натра были выделены линейные полиметилэтоксисилоксаны подобного строения [232]



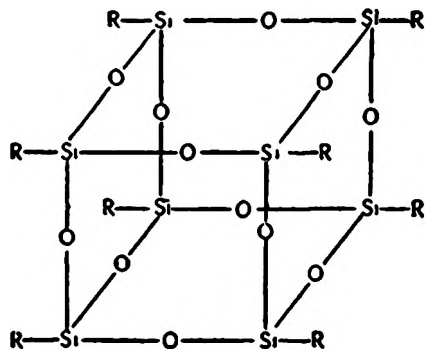
Эти данные показывают, что неполный гидролиз трифункциональных мономеров при проведении его в растворителях и слабокислой или щелочной среде аналогичен ступенчатому гидролизу дифункциональных мономеров. Третья функциональная группа в этих условиях сохраняется, не гидролизуясь.

Ступенчатый механизм был установлен [233] и для процесса гидролиза тетрафункциональных мономеров, например тетраэтоксисилана, в водно-спиртовой среде.

Метод частичного гидролиза в присутствии растворителей, обычно этилового или бутилового спирта, применяется при получении термореактивных растворимых полимеров, например, из этилтрихлорсилана и других алкилтрихлорсиланов, из смеси фенил- и этилтрихлорсилана, для изготовления пресс-материалов и слоистых пластиков.

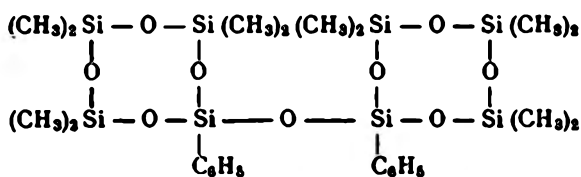
Процессы полного гидролиза трифункциональных кремнийорганических мономеров изучены значительно менее полно. Однако следует ожидать, что процесс гидролиза трифункциональных соединений будет следовать основным закономерностям, установленным для дифункциональных мономеров. Проведенные в последнее время работы по выделению мономерных веществ или продуктов первичной стадии конденсации, образующихся при гидролизе трифункциональных мономеров, привели к положительным результатам; так, при гидролизе фенилтриметоксисилана и дихлорфенилтриацетоксисилана были выделены соответственно фенилтригидроксисилан и дихлорфенилтригидроксисилан.

При гидролизе этилтрихлорсилана, *n*-пропилтрихлорсилана, *n*-бутилтрихлорсилана и циклогексилтрихлорсилана водой в диэтиловом эфире были выделены в небольших количествах циклические соединения такой структуры:

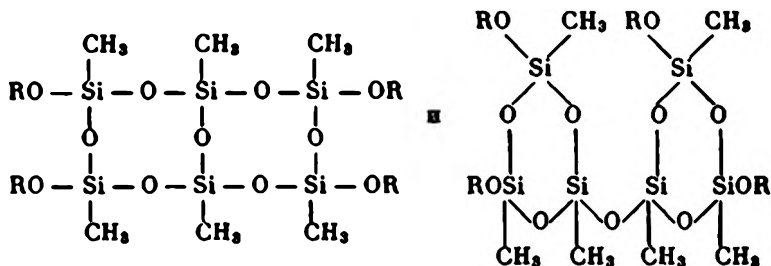


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9 \text{ и } \text{C}_6\text{H}_{11}$.

При совместном гидролизе фенилтрихлорсилана с диметилдихлорсиланом в молярных соотношениях 1 : 4 в среде эфира были выделены циклические соединения такого строения:



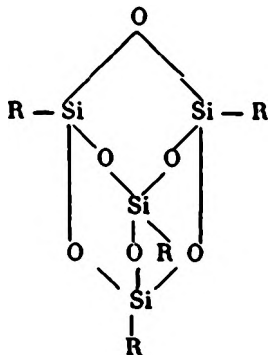
При гидролизе метилтриэтоксисилана водным раствором спирта были выделены два циклических соединения, которым приписывается следующее строение:



В дальнейшем были выделены аналогичные по структуре соединения при гидролизе этилтриэтоксисилана. Многие из этих веществ содержат этокси- или гидроксильные группы у атомов кремния, способные к дальнейшим реакциям. Среди пространственноциклических соединений кубической структуры наиболее интересны [237], упоминавшиеся выше гекса(этилсилсесквioxсан) $(C_2H_5SiO_{1,5})_6$, окта(этилсилсесквioxсан) $(C_2H_5SiO_{1,5})_8$ и окта(метилсилсесквioxсан) [238], не содержащие функциональных групп.

При каталитической перегруппировке продуктов гидролиза соответствующих органотрихлорсиланов были выделены [239] в количестве 1—9% аналогичные кристаллические кубические октамеры — метил-, этил-, *n*-пропил-, *n*-бутил- и циклогексилсилсесквиоксаны. При гидролизе пентахлорфенилтрихлорсилана был выделен гекса(пентахлорфенилсилсесквиоксан) [240].

Гидролиз алкилхлорсиланов формулы RSiCl_2 (где R — *трет*- C_4H_9 и *изо*- C_3H_7) в разбавленных эфирных растворах приводит к образованию циклических соединений «уротропиновой» структуры состава $(\text{RSiO}_{1,5})_n$.



При $R = CH_3$ или C_2H_5 получаются циклоцепные полимеры $(RSiO_{1,5})_n$. Все эти данные показывают, что полный гидролиз трифункциональных мономеров представляет собой сложный процесс. Исследование

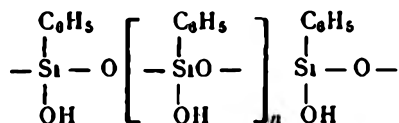
полимеров, полученных при гидролизе трифункциональных мономеров водой, также говорит о наличии циклических структур в молекулярных цепях полимеров. Так, например, гидролиз фенилтрихлорсилана различным количеством воды в присутствии серного эфира в качестве растворителя приводит к образованию полимеров, которые имеют аналитические

Таблица 55

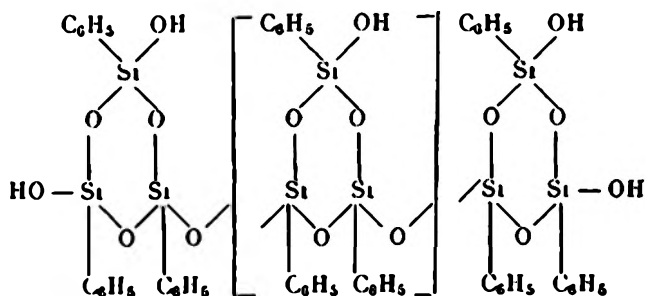
Аналитические характеристики полимеров

№ опыта	Кислотность водного слоя, %	Содержание кремния в полимере, %	Содержание гидроксильных групп в полимере, %	Время истечения 30% н-го раствора полимера в толуоле, сек
1	21,2	22,61	2,20	519
2	14,1	21,83	1,97	188
3	9,2	22,08	2,02	143
4	7,9	22,63	2,38	144
5	6,7	22,25	2,24	130

характеристики, приведенные в табл. 55. Полученные результаты находятся в явном противоречии с обычно принятыми представлениями о линейной или пространственной структуре полимера, образующегося при гидролизе трифункционального мономера. Если предположить, что полимер, образующийся в результате гидролиза фенилтрихлорсилана в кислой среде в присутствии растворителя построен по схеме линейного полимера, его структурная формула должна выглядеть следующим образом:



Элементарная ячейка такого полимера должна содержать 20,29% кремния и 12,31% гидроксильных групп, что находится в противоречии с данными анализа. Возможность образования поперечных связей между линейными молекулами должна быть исключена по той причине, что полученные полимеры с низким содержанием гидроксильных групп прекрасно растворяются в большинстве органических растворителей — бензоле, ацетоне, серном эфире, пропиловом и бутиловом спирте, толуоле, этилацетате и не растворяются лишь в метиловом и этиловом спиртах. Эти данные позволяют предположить, что полученные полимеры имеют в структуре молекулярных цепей циклы, связанные между собой через кислород в линейные или разветвленные молекулярные структуры [241]:



Элементарная ячейка такого полимера должна содержать 21,23% кремния и 4,20% гидроксильных групп, что значительно больше соответствует наблюдениям, но все же несколько отличается от экспериментальных данных. Однако при подобном строении полимера возможна дальнейшая

конденсация гидроксильных групп с образованием дополнительных кислородных мостиков внутри молекулы, не приводящих к пространственной структуре полимера. Нельзя полностью исключить возможность межмолекулярной конденсации гидроксильных групп, но такое направление процесса будет менее вероятным в связи с пространственными затруднениями, вызванными присутствием ароматического ядра у атома кремния.

Как показали опыты конденсации фенилтригидроксисилана, и в этом случае получают полимеры, содержащие циклы в молекулярных цепях. Процесс поликонденсации фенилтригидроксисилана показан на рис. 83.

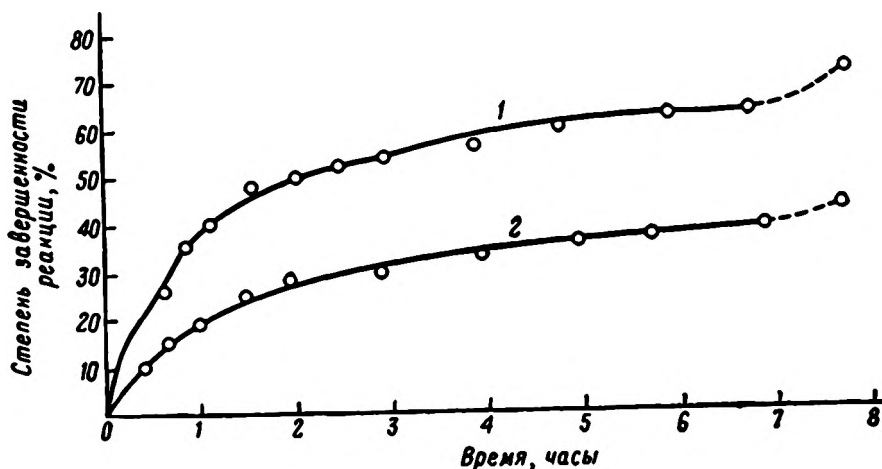
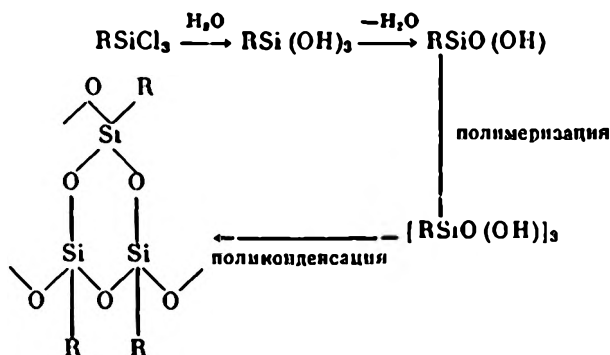


Рис. 83. Поликонденсация фенилтригидроксисилана в диоксане:
1 — в присутствии 0,012 N HCl, 2 — в присутствии 0,0012 N HCl.

При низкой концентрации HCl (0,0012 N) поликонденсация задерживается при степени завершения реакции на 34 %, что соответствует образованию димера — 1,1,3,3-тетрагидрокси-1,3-дифенилдисилоксана $(HO)_2C_6H_5-SiOSiC_6H_5(OH)_2$. При концентрации HCl 0,012 N четко выражен пологий участок кривой, соответствующий превращению фенилтригидроксисилана на 60 %, т. е. образование циклических полимеров, состоящих из звеньев цепи $-C_6H_5Si(OH)O-$. Косвенным подтверждением высказанных соображений является тот факт, что полифенилсилоксаны при длительном нагревании при температуре 200° C, несмотря на высокую функциональность, ведут себя подобно термопластичным полимерам и с трудом переходят в неплавкое нерастворимое состояние.

Таким образом, при гидролизе трифункциональных кремнийорганических мономеров в сильноокислой среде в присутствии растворителя наблюдается образование полимеров, молекулярные цепи которых содержат в своей структуре циклы.



Реакция гидролиза трифункциональных соединений водой в кислой среде в присутствии серного эфира может быть представлена такой схемой:

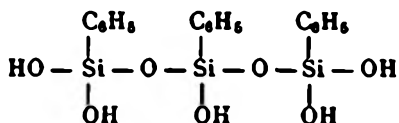


Однако пока еще нет достаточных данных, чтобы отрицать и другой механизм образования полимеров из трифункциональных соединений через ступенчатую реакцию поликонденсации.

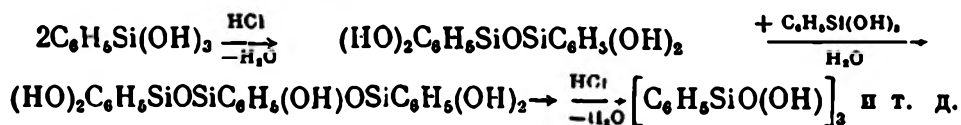
Полимерная молекула, содержащая в циклических звеньях гидроксильные группы, способна к реакциям как межмолекулярной поликонденсации, так и внутримолекулярной конденсации с отщеплением воды. В первом случае при межмолекулярном отщеплении воды должен наблюдаться переход полимера в неплавкое нерастворимое состояние. Однако преобладание той или иной реакции в большей степени зависит от размеров органического радикала, связанного с атомом кремния. В случае ароматического ядра, создающего пространственные затруднения для межмолекулярной поликонденсации, скорость перехода полимера в неплавкое нерастворимое состояние будет замедлена. Это подтверждается тем фактом, что полиметилсилоксановые смолы переходят в неплавкое нерастворимое состояние значительно быстрее, чем полифенилсилоксановые смолы той же функциональности, полученные в идентичных условиях, которые, как известно, с трудом превращаются в неплавкое нерастворимое состояние.

Таким образом, при гидролизе трифункциональных соединений в кислой среде в присутствии растворителя наблюдается образование полимерных цепей, содержащих циклы в своей структуре. Большой интерес представляет выяснение путей борьбы с образованием циклов и разработка методов получения быстрополимеризующихся полифенилсилоксанов. В этом отношении наиболее интересны исследования по строению полимеров, образующихся при гидролизе фенилтриацетоксисилана, поскольку в этом случае в качестве побочного продукта получается слабая уксусная кислота, не образующая в водной фазе значительного количества ионов водорода. В этих условиях следует ожидать преимущественного образования линейных полимеров, поскольку концентрация водородных ионов, образующихся при выделении в процессе гидролиза уксусной кислоты, в этом случае очень невелика.

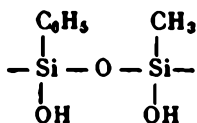
Проведенные исследования показали, что при гидролизе фенилтриацетоксисилана образуется линейный тример — 1,2,3-трифенил-1,1,2,3,3-пентагидрокситрисилоксан, имеющий следующее строение:



Дальнейшее образование полимера при гидролизе в слабокислой среде может протекать по ступенчатому механизму, который можно представить следующим образом:



При совместном гидролизе фенилтриацетоксисилана и метилтриацетоксисилана образуются линейные полимеры, которые по данным анализа на содержание кремния и гидроксильных групп точно соответствуют следующей структуре полимера

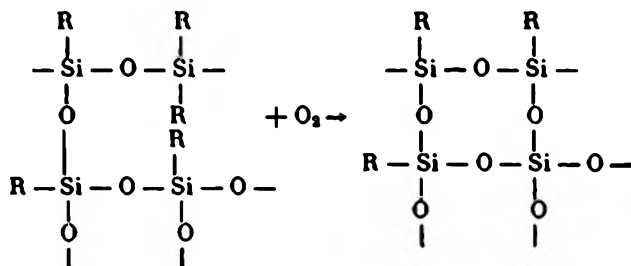


Полимеры, образующиеся при гидролизе алкил- или ариладетоксисиланов, содержащие значительное количество гидроксильных групп, отличаются также от аналогичных полимеров, полученных при гидролизе алкилхлорсиланов по целому ряду качественных признаков, из которых наиболее характерным является растворимость. Так, например, эти полимеры отличаются хорошей растворимостью в этиловом и метиловом спиртах, а некоторые из них (полиметилсилоксаны) нерастворимы в бензоле, хотя продукты гидролиза метилтрихлорсилана в бензоле хорошо растворимы. Подобно гидролизу дифункциональных соединений, процесс гидролиза трифункциональных соединений в зависимости от условий может приводить к образованию высокомолекулярных полимеров циклолинейной или разветвленной трехмерной структуры, или сложных циклических соединений меньшего молекулярного веса.

Процессы образования полимеров с разветвленной структурой молекул, как было показано выше, отличаются крайней сложностью. Однако эти процессы можно несколько упростить, частично блокируя реакционноспособные группы ионами металлов или алкоксигруппами. В случае трифункциональных соединений частичное блокирование реакционных групп у мономеров имеет не меньшее значение, чем у дифункциональных мономеров.

При взаимодействии алкилтриэтоксисиланов с концентрированными растворами щелочей получают соединения, содержащие одну, две и три блокированные гидроксильные группы [242, 243], например, соединения формул $[\text{RSi}(\text{ONa})\text{O}]_x$, $(\text{NaO})_2\text{SiROSiR}(\text{ONa})_2$ или $\text{RSi}(\text{ONa})_3$. Образование таких соединений подтверждает возможность блокирования реакционноспособных групп и правильность объяснения влияния щелочной среды на течение процесса гидролиза.

Если конденсация продуктов гидролиза проводится при нагревании с продувкой воздухом, образование полиорганосилоксанов может осложняться реакцией окисления органического радикала с последующим образованием кислородного мостика между двумя молекулами по схеме



Для получения полимеров рекомендуются различные методики гидролиза и согидролиза полифункциональных мономеров. Гидролиз замещенных эфиров ортокремневой кислоты обычно осуществляется действием воды в присутствии кислоты. Например, гидролиз смеси метилэтоксисиланов осуществляют действием водного этилового спирта, содержащего следы соляной кислоты. Гидролиз этилтриэтоксисилана водой в присутствии 1% серной кислоты [244] сочетают с реакцией каталитической перегруппировки, в связи с чем удается избежать образования низкомолекулярных циклических продуктов. Предложено также [245] проводить «скрытый» гидролиз действием борной, фосфорной или серной кислоты в безводной среде (например, в бензоле).

Гидролиз алкилхлорсиланов является более сложным процессом, чем гидролиз замещенных эфиров ортокремневой кислоты. В наиболее простом варианте реакцию проводят путем выливания смеси алкилхлорсиланов на смесь льда с водой. Так, например [246], смесь метилхлорсиланов (3 кг), содержащую 81 % метилтрихлорсилана, выливают на смесь 18 кг льда и 1,5 кг воды при температуре -3°C . Присутствие большого количества воды обеспечивает низкую концентрацию образующейся при гидролизе соляной кислоты, в связи с чем не происходит образования неплавких нерастворимых осадков — продуктов полной поликонденсации. Образующуюся смолу промывают при 70°C . Время отверждения полученного полимера составляет 4 мин. при 150°C . Большая скорость полимеризации является характерной для смол, получаемых из алкил(арил)-хлорсиланов в отсутствие растворителя.

Смолы, полученные по указанной методике, хрупки и недостаточно прочны. В подавляющем большинстве случаев гидролиз алкил- и арилхлорсиланов проводят в среде растворителя, частично смешивающегося с водой. Так, смесь 450 г метилтрихлорсилана, 108 г триметилхлорсилана и 713 г серного эфира гидролизуют 1 л воды, причем получается смолообразный полимер, который рекомендуется для изготовления лака для эмаль-проводов [247]. Гидролиз метилхлорсиланов можно проводить также в растворе эфиров гликоля, например, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ или $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4$ [248].

Наиболее распространенным способом гидролиза является приливание раствора алкилхлорсилана к смеси воды и высшего спирта (обычно бутилового или изобутилового) при энергичном перемешивании [249]. Воду в гидролизуемую смесь можно вводить в виде раствора в этиловом спирте [250, 251] или в уксусной кислоте. В присутствии активных гидроксилсодержащих соединений — спиртов или кислот — процесс гидролиза значительно облегчается в связи с временным блокированием реакционных точек алкоксильными группами, что препятствует реакции циклизации и может способствовать образованию полимеров линейной структуры. Такие условия также облегчают совместный гидролиз, который проходит без выпадения осадков даже при согидролизе таких различных по функциональности соединений, как диэтилдихлорсилан и четыреххлористый кремний.

Для согидролиза алкил(арил)трихлорсиланов с диалкилдихлорсиланами (обычно менее активными соединениями) предложено [250, 251] проводить частичный гидролиз метил- или фенилтрихлорсилана в присутствии растворителя (эфира полигликоля), к продукту частичного гидролиза добавить диалкилдихлорсилан, после чего смесь окончательно гидролизовать избытком воды. После завершения гидролиза продукт реакции промывают водой и отгоняют растворитель. В некоторых случаях можно избежать промывки, удаляя основную массу растворителя и соляной кислоты отгонкой. Смесь затем охлаждают и смешивают с 2–7 % третичного спирта, реагирующего с оставшимся хлористым водородом [252]. Образовавшееся третичное галогидропроизводное удаляется при последующем нагревании до $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$.

Для большинства практических целей не является совершенно необходимым применение для гидролиза индивидуальных кремнийорганических соединений или составленных из них смесей. Иногда хорошие результаты могут быть получены при гидролизе различных смесей, содержащих те или иные соединения в оптимальном соотношении. Так, например [253], для изготовления полиметилсилоксана смесь, полученную при взаимодействии четыреххлористого кремния (1 моль) с эфирным раствором метилмагнийхлорида (2,4 моля), гидролизуют в присутствии бутилового спирта. Аналогично получают полиэтилсилоксан при гидролизе (в присутствии серной кислоты) смеси, образующейся при действии на

тетраэтоксисилан магния и бромистого этила [254]. Полиметилсилоксаны можно получать [255] не только метилированием четыреххлористого кремния, но также метилированием фракции, получаемой в качестве отхода при производстве четыреххлористого кремния и содержащей в основном гексахлордисулфоксан. Гидролиз продукта метилирования с последующей поликонденсацией гидролиза приводит к образованию смол, пригодных в качестве покрытий и связующих.

Поликонденсация продуктов гидролиза

Процессы, позволяющие увеличить молекулярный вес продуктов гидролиза алкил(арил)хлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты, основаны на следующих четырех типах реакций:

- 1) конденсация остаточных гидроксильных групп у атомов кремния;
- 2) отщепление органических радикалов (разрыв связей $\text{Si}-\text{C}$);
- 3) создание сетки координационных связей;
- 4) полимеризация за счет раскрытия циклов в полимерных цепях под действием высокой температуры или катализаторов (H_2SO_4 , NaOH и т. д.).

Процесс конденсации свободных гидроксильных групп, содержащихся в полимере, безусловно, имеет существенное значение в начальной стадии реакции, а также в системах с высокой функциональностью (около 3). Особенно большое значение процесс имеет для соединений с объемными радикалами, которые обеспечивают сохранение большого количества свободных гидроксильных групп в продуктах гидролиза. Однако следует учитывать, что практически в наиболее важных случаях при получении полиметил-, полиэтил- и полифенилсилоксанов содержание свободных гидроксильных групп в продуктах гидролиза невелико и в процессе конденсации быстро падает ниже 1%, тогда как рост молекулярного веса и вязкости обычно продолжается в течение длительного времени. Эти данные указывают на большое значение реакции отщепления радикалов и реакции полимеризации циклов в процессе термической поликонденсации полиорганосилоксанов, полученных при гидролизе.

Реакция сшивания цепей силоксановыми мостиками наблюдается при отщеплении алифатических радикалов в результате продувки гидролизата воздухом при высокой температуре. Так, например, при продувке воздухом при температурах 200—250°C можно отщеплять метильные и этильные радикалы [256]. Высшие алифатические радикалы отщепляются при более низкой температуре. В частности [257], продукт гидролиза дибутилдиэтоксисилана образует смолообразный полимер при продувке воздухом в течение 9,5 часа при 170—190°C. Отщепление фторированного метильного радикала происходит значительно труднее [258], и для получения смолообразного полимера из продукта совместного гидролиза 1 моля четыреххлористого кремния и 3 молей $(\text{CF}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ необходима обработка воздухом в течение 20 час [258] при 250—270°C. Отщепление алифатических радикалов без продувки воздухом осуществляют нагреванием с перекисями (например, с перекисью бензоила), взятыми в количестве 2—6% при температуре выше 100°C. Отщепление хлорметильных радикалов с выделением хлористого водорода происходит при простом нагревании продуктов гидролиза хлорированных метилхлорсиланов при 160°C. Фенильный радикал в противоположность алифатическим радикалам является исключительно устойчивым к окислению при повышенных температурах, однако его отщепление легко осуществляется нагреванием в присутствии кислот, например соляной кислоты.

Наличие процессов полимеризации при образовании полиорганосилоксанов может быть иллюстрировано целым рядом примеров. Если толуольный раствор полиметилфенилсилоксана (продукта гидролиза метилфенилдихлорсилана) обработать в течение 1 часа при 25°C избытком

75%-ной серной кислоты, то на основе полученного полимера можно приготовить лак с теплостойкостью 952 часа при 250°С, тогда как неполимеризованный полиметилфенилсилоксан образует лак с теплостойкостью 250 час. при 260°С [259].

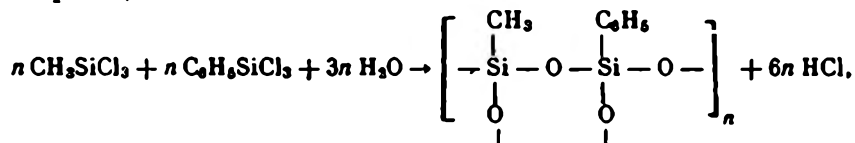
Например, 40—50%-ный раствор бромистоводородной кислоты вряд ли может активно дегидратировать продукты гидролиза при температуре 100—120°С, однако при нагревании такой смеси имеет место быстрый рост вязкости, очевидно, за счет реакций полимеризации циклических полимеров [260]. Известно, что жидкие продукты гидролиза фенилметил- или фенилэтилдихлорсилана конденсируются с большим трудом и лишь в условиях, обеспечивающих отщепление радикалов, однако при обработке продуктов гидролиза 0,1—5% изопропилата алюминия при температуре 100—175°С с последующим нагреванием до 300°С образуется высокомолекулярный полимер [261].

Общезвестное свойство борной кислоты и ее эфиров катализировать процесс отверждения полпорганосилоксановых смол объяснялось дегидратирующим действием, а также сшиванием цепей трифункциональными остатками борной кислоты. Следует подчеркнуть, однако, что процессы превращения начальных продуктов гидролиза в высокомолекулярные вещества сопровождаются обязательно реакцией полимеризации низкомолекулярных циклов; в противном случае становится непонятным, почему столь незначительные количества катализатора (до 1%) так резко сказываются на процессах поликонденсации молекул с малым количеством гидроксильных групп. Кроме того, трудно объяснить, почему более энергичное дегидратирующее вещество — четыреххлористый кремний — в незначительных количествах оказывает значительно меньшее влияние на процесс поликонденсации, например, чем триэтаноламин.

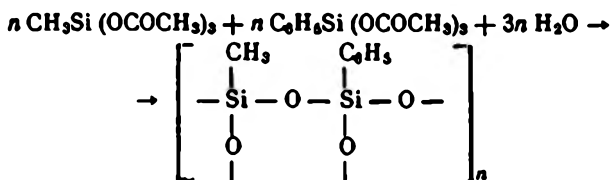
Механизм действия таких катализаторов, как органические соли, [262], например, нафтенат свинца, линолеаты марганца, никеля и кобальта, вероятно, основан только на координационном присоединении металла к атому кислорода в силоксановом цикле с последующей полимеризацией цикла. Эти соли металлов с переменной валентностью, триэтаноламин и другие амины способны образовывать комплексные соединения с циклическими полпорганосилоксанами и вызывать полимеризацию циклов при пониженной температуре. Это подтверждается изучением реакции полпорганосилоксанов с полиалюмоорганосилоксанами [263].

При изучении свойств полиалюмоорганосилоксанов было найдено, что они обладают способностью сокращать время полимеризации полпорганосилоксанов, полученных из трифункциональных и ди- и трифункциональных мономеров. Однако до последнего времени механизм взаимодействия этих двух типов полимеров оставался недостаточно выясненным.

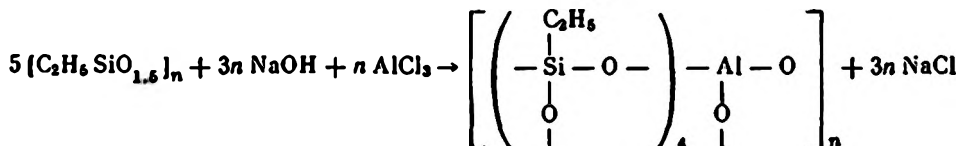
С целью выяснения закономерностей процесса полимеризации полпорганосилоксанов при действии на них полиалюмоорганосилоксанов были проведены исследования по изучению времени полимеризации полпорганосилоксанов в зависимости от количества введенного полиалюмоорганосилоксана. Для исследования были взяты полимеры, полученные совместным гидролизом метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана (полимер 1-X) по реакции



а также полимер, полученный совместным гидролизом метилтриацетоксисилана и фенилтриацетоксисилана (полимер 1-A) по уравнению



В качестве катализатора был использован полиалюмоэтилсилоксан А-16, полученный по реакции



Характеристики использованных полимеров приведены в табл. 56.

Таблица 56

Элементарный состав полимеров

Полимер	С		Н		Si		Al		ОН (найдено)
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1-X	41,14	42,84	4,76	4,11	27,25	28,59	—	—	8,46
	41,29		4,86		27,06				9,01
1-A	41,64	42,84	4,50	4,11	26,22	28,59	—	—	4,21
	41,86		4,64		26,28				4,25
A-16	23,71	25,02	6,59	5,25	29,86	29,23	8,53	8,20	6,21
	23,91		6,58		30,04		8,26		6,30

Для определения времени полимеризации к 50 %-ному раствору полимера в бензоле добавляли 5 %-ный раствор полиалюмоэтилсилоксана, и после тщательного перемешивания для приготовленных смесей определяли время перехода в неплавкое состояние на полимеризационной плитке при 150°С.

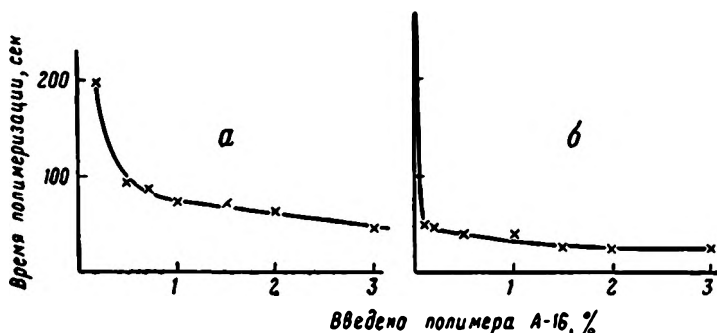


Рис. 84. Зависимость времени полимеризации полимера 1-X от количества введенного полимера А-16:

а — полимер 1-X; б — полимер 1-A.

На рис. 84 приведена зависимость времени полимеризации полимера 1-X от количества введенного полимера А-16. Из приводимых данных

видно, что время полимеризации полимера 1-X резко сокращается уже в присутствии 0,5% полимера А-16. Аналогичное явление наблюдается и при введении полимера А-16 в полимер 1-А.

Для выяснения механизма взаимодействия полиалюмоэтилсилоксана с кремнийорганическими полимерами было исследовано время полимеризации композиций, содержащих 99% полимера 1-X или 1-А, 1% полимера А-16 и переменное количество диметиланилина и пиридина. На рис. 85 и 86 приведена зависимость времени полимеризации смеси, содержащей 99% полимера 1-X, 1% полимера А-16 и переменное количество пиридина

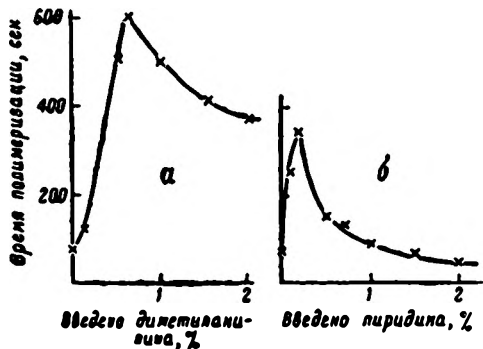


Рис. 85. Зависимость времени полимеризации смеси 99% полимера 1-X и 1% полимера А-16 от количества введенного:

а — диметиланилина; б — пиридина.

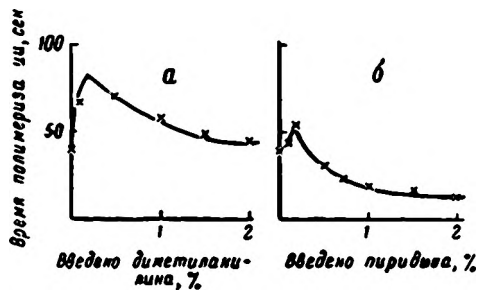


Рис. 86. Зависимость времени полимеризации смеси 99% полимера 1-А и 1% полимера А-16 от количества введенного:

а — диметиланилина; б — пиридина.

или диметиланилина. Из рассмотрения полученных данных можно видеть, что первоначально, при введении до 0,5% диметиланилина, время полимеризации резко возрастает, а затем при дальнейшем увеличении количества диметиланилина начинает снижаться.

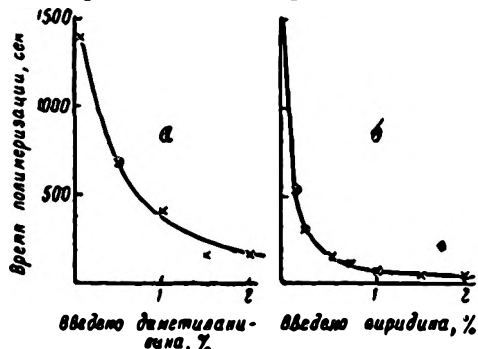


Рис. 87. Зависимость времени полимеризации полимера 1-X от количества введенного:

а — диметиланилина; б — пиридина.

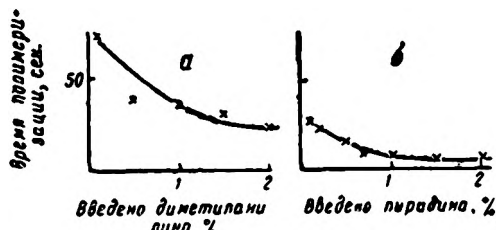


Рис. 88. Зависимость времени полимеризации полимера 1-А от количества введенного:

а — диметиланилина; б — пиридина.

Аналогичный ход кривой наблюдается во всех исследованных случаях, при введении пиридина или диметиланилина в смеси, содержащие 99% полимера 1-X или 1-А и 1% полимера А-16, как это можно видеть на рис. 85 и 86.

При исследовании времени полимеризации полимеров 1-X и 1-А в зависимости от количества введенного третичного амина было установлено, что время полимеризации этих полимеров также сокращается с увеличением количества введенного амина, как это можно видеть на рисунках 87 и 88. Из приводимых данных следует, что при совместном действии двух катализаторов — третичного амина и полиалюмоэтилсилоксана — не происходит аддитивного сложения их каталитического действия, а наблюдается обратный процесс подавления каталитического действия одного катализатора другим. Полученные результаты указывают на

то, что между вводимыми катализаторами происходит химическое взаимодействие, в результате которого активность обоих катализаторов снижается.

Для оценки положения максимума на кривых были вычислены молекулярные отношения третичного амина к алюминию в исследованных смесях для точек, соответствующих максимальному значению времени полимеризации. Результаты этих вычислений приведены в табл. 57.

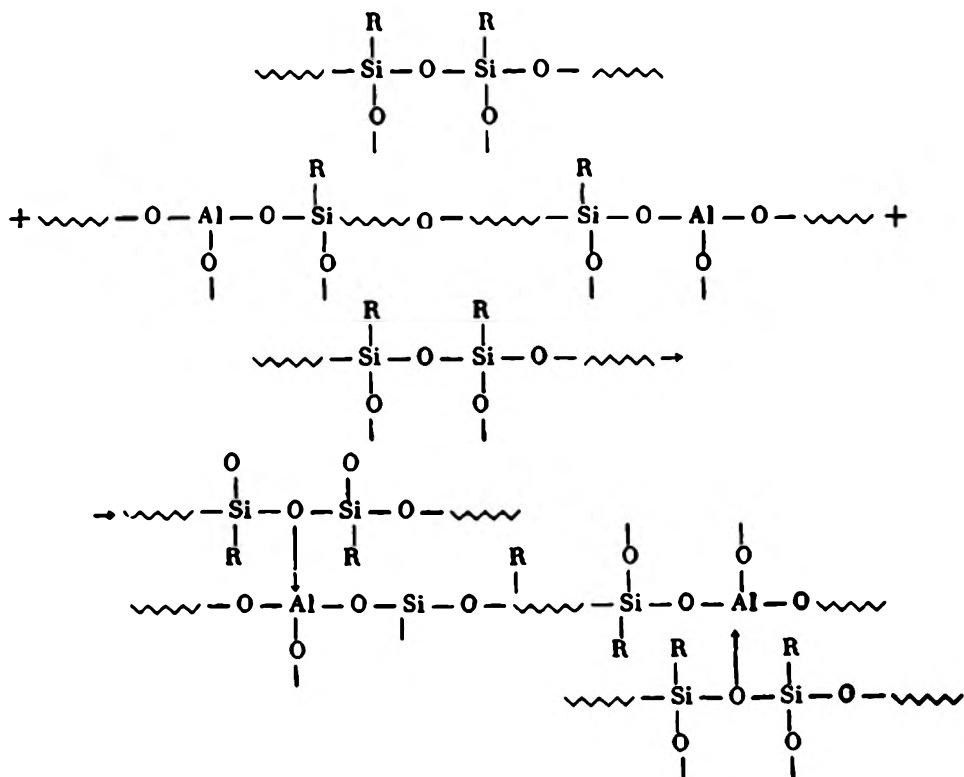
Таблица 57

Каталитическая активность полиалюмоорганоэтилоксанов

Смесь	Число молей Al, находящихся в 100 г смеси	Число молей амина, соответствующее максимальному времени полимеризации	Молекулярные отношения амина к алюминию
99% 1-X + 1% A-16 + диметилэтиллин	0,00311	0,00479	1,540
99% 1-X + 1% A-16 + пиридин	0,00311	0,00303	0,974
99% 1-A + 1% A-16 + диметилэтиллин	0,00311	0,00289	0,929
99% 1-A + 1% A-16 + пиридин	0,00311	0,00291	0,936

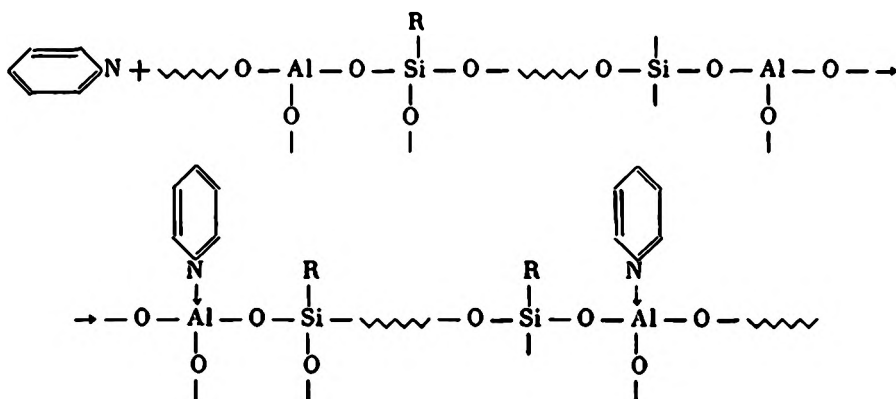
Из таблицы видно, что во всех случаях, за исключением первого опыта, максимальное время полимеризации соответствует примерно эквимолекулярному соотношению между количеством введенного амина и алюминием, находящимся в составе полимера. Эти данные позволяют предположить следующий механизм взаимодействия полиалюмоэтилоксана с кремнийорганическими полимерами.

Атом алюминия, находящийся в составе полимерной цепи, обладает координационной ненасыщенностью и способен образовывать комплексы за счет неподеленной электронной пары кислородного атома, находящегося в цепи кремнийорганического полимера по такой схеме:



Образование таких координационных связей вызывает структурирование кремнийорганического полимера и переход в неплавкое состояние.

В присутствии электронодонорного комплексообразователя, способного образовывать донорно-акцепторную связь с алюминием, процесс структурирования подавляется, так как в этом случае атом алюминия образует устойчивые комплексы с введенным соединением по следующей схеме:



При эквивалентном отношении амина к алюминию эффект торможения полимеризации достигает максимального значения, как это видно из рис. 86, 87, 88 и табл. 56.

При дальнейшем увеличении количества амина эффект сокращения времени полимеризации проявляется уже в результате действия избытка амина не связанного полиалюмоэтилсилоксаном.

12. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ СМОЛЫ

Состав и строение молекул мономеров, из которых получают кремнийорганические полимеры, определяют характерные свойства полимеров. Так, теплостойкость кремнийорганических полимеров зависит от величины органического радикала и его природы. Полимеры, содержащие ароматические радикалы, термически более устойчивы, чем полимеры, содержащие алифатические радикалы. На эластические свойства полимеров большое влияние оказывает отношение числа органических радикалов к числу атомов кремния, степень поликонденсации и строение цепи полимера. Увеличение этого отношения в молекуле исходного кремнийорганического соединения (до значения $R/Si \approx 2$) способствует получению полимеров, которые обладают хорошей эластичностью.

Важнейшее значение имеет степень поликонденсации продукта и строение получаемого полимера. С увеличением среднего молекулярного веса линейного полимера возрастает его эластичность. У линейных полимеров эластичность выше, чем у пространственных, однако, если линейный полимер имеет очень небольшое количество поперечных связей по отношению к числу звеньев в цепи, упругость полимера резко увеличивается.

В начальной стадии поликонденсации полиорганосилоксаны растворимы в органических растворителях. Они хорошо растворяются в этиловом и бутиловом спиртах, в бензоле, толуоле, этил- и амилацетате, дихлорэтаноле, ацетоне, а также в смесях указанных растворителей. По мере увеличения степени поликонденсации растворимость полимеров в спиртах уменьшается, а растворимость в ароматических углеводородах и их смесях с высшими спиртами сохраняется и даже несколько увеличивается.

Растворимость полиорганосилоксанов при одной и той же степени поликонденсации возрастает с увеличением органического радикала.

Структура полимера оказывает большое влияние на растворимость. Особенно резко уменьшается растворимость при образовании полимеров с пространственной структурой.

Высшие полиалкилсилоксаны окисляются значительно быстрее, чем низшие. Скорость отщепления алкильных групп от силоксановой цепи путем окисления может быть лучше всего охарактеризована временем, за которое полимер растрескивается и разрушается при определенной температуре. Полиметилсилоксан обладает высокой термостойкостью при 200°C, в то время как полнамилсилоксан относительно быстро разрушается при этой температуре. Бензильный радикал, подобно бутильному и амилному, отщепляется от кремния при окислении легче, чем метильный радикал. Фенильный радикал очень прочно связан с атомом кремния. Полимеры, в молекулах которых имеется фенильный радикал, обладают высокой термической устойчивостью. Они значительно труднее окисляются и требуют более жестких условий для отрыва фенильного радикала при окислении.

Присоединение второго фенильного радикала к одному атому кремния значительно снижает стойкость полидифенилсилоксанов к действию растворителей. Полифенилсилоксановые смолы более хрупки, чем полиметил- и полиэтилсилоксановые смолы. Полифенилметилсилоксаны и полифенилэтилсилоксаны обладают наиболее высокой термостойкостью и одновременно имеют высокую эластичность. Продукты совместного гидролиза фенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана или диэтилдихлорсилана обладают большей эластичностью в сравнении с полимерами, получаемыми из фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана.

Полиорганосилоксаны мало чувствительны к действию воды; водостойкость их возрастает с увеличением органического радикала, входящего в состав полимера.

Полиметилсилоксаны

Гидролиз смеси метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана водой приводит к получению гидроксилсодержащих продуктов, которые при нагревании превращаются в полимеры.

Для получения термореактивных полимеров необходимо, чтобы отношение числа метильных радикалов к числу атомов кремния в исходной смеси было меньше двух. При этом условии получаемые полимеры имеют сетчатую структуру молекул. Изменяя соотношения между метилтрихлорсиланом и диметилдихлорсиланом, взятыми для гидролиза, можно изменить число поперечных связей в цепях полимерных молекул. Это можно достигнуть также при окислении продуктов поликонденсации воздухом или перекисями. В частности, полиметилсилоксаны, содержащие трехмерные молекулы, можно приготовить гидролизом диметилдихлорсилана с последующим окислением воздухом в присутствии катализатора и в процессе поликонденсации доводить состав смолы до желаемого отношения R/Si.

Полимеры (смолы) с сетчатой структурой молекул можно также получить гидролизом смеси диметилдихлорсилана с метилтрихлорсиланом или четыреххлористым кремнием с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза. В этом случае желаемое соотношение R/Si в полимере может быть достигнуто путем подбора соответствующих количеств составных частей смеси без применения окисления, так как сетчатая структура получается за счет разветвленных структурных звеньев, образуемых метилтрихлорсиланом, а не за счет окисления части метильных групп, как в первом методе.

Метод окисления имеет то преимущество перед методом согидролиза, что не требует при гидролизе применения растворителей. Второй метод

требует проведения гидролиза в присутствии растворителей, которые растворяли бы продукты гидролиза и образующийся при поликонденсации полимер. В отсутствие растворителей и при малом количестве воды получается высокая концентрация соляной кислоты, которая часто приводит к коагуляции смолы.

Получение полиметилсилоксана 1. Смесь, состоящую из 181 вес. ч. бутилового спирта и 139 вес. ч. метилхлорсиланов, кипятят в течение 1,5 часа с обратным холодильником до прекращения выделения хлористого водорода. После охлаждения смеси к ней добавляют 325 вес. ч. воды и нагревают 3 часа. Полученное масло отделяют от водного слоя. Если взятые для гидролиза метилхлорсиланы содержат очень мало триметилхлорсилана (содержание хлора в метилхлорсиланах 63,6%), получаемый полимер отверждается в течение 3 час. при 190°С с образованием гибкой пленки, которая обладает хорошей теплостойкостью при 200°С.

2. Раствор 100 г метилхлорсиланов в 70 г толуола при перемешивании, приливают в течение 5 мин. к смеси, состоящей из 200 г льда, 70 г воды и 70 г бутилового спирта. Перемешивание продолжают в течение 10 мин. Температура при гидролизе повышается до 50°С. Продукт гидролиза затем конденсируют или применяют непосредственно после получения. Этим же методом можно провести согидролиз 5,5 моля диалкилдихлорсилана не более чем с 1,5 моля четыреххлористого кремния.

3. Смесь, состоящую из 90 вес. ч. диметилдиэтоксисилана, 10 вес. ч. метилтриэтоксисилана, 100 вес. ч. смеси спирта и соляной кислоты (в соотношении 1 : 1), нагревают 4 часа в колбе с обратным холодильником. Затем в смесь по каплям вводят 10 вес. ч. триметилэтоксисилана и нагревают еще 1 час. Продукт реакции отмывают водой и удаляют низкомолекулярные продукты отгонкой до 230°С. Вязкость полученного полимера составляет 45,5 сст при 25°С. Желатинизация полимера происходит при нагревании в течение 256 час. при 200°С. Если триметилэтоксисилан прибавить к смеси до гидролиза, то конечный продукт будет иметь вязкость 21,9 сст и желатинирует при нагревании в течение 63 час. при 200°С.

Полиметилсилоксаны, приготовленные из метилхлорсиланов (отношение $\text{CH}_3/\text{Si} = 1,2; 1,3; 1,4 \text{ и } 1,5$), непосредственно после гидролиза представляют собой бесцветные жидкости с удельным весом от 1,20 до 1,06. Время, требующееся для их отверждения при 100°С, находится в пределах от 2 до 24 час. Показатель преломления этих полимеров находится в линейной зависимости от содержания в них метильных групп.

Полимеры с отношением CH_3/Si меньше 1,2 представляют собой вязкие липкие жидкости, которые отверждаются при комнатной температуре или при умеренном нагревании с образованием твердой хрупкой стеклообразной массы. При отношении CH_3/Si , превышающем 1,7, получаются маслянистые продукты, превращающиеся в мягкий гель после нагревания в течение нескольких дней или недель при 200°С.

Все полиметилсилоксаны обладают большой термической устойчивостью и хорошей стойкостью к окислению. Образцы отвержденных полимеров при нагревании до 550°С в вакууме или до 500°С в токе водорода не разрушаются и не плавятся в течение продолжительного времени. Нагревание полимеров на воздухе при 200°С не вызывает заметного разрушения, а при 300°С приводит к медленному окислению.

При термическом разложении полиметилсилоксанов не образуются углеродистые остатки (отсутствует науглероживание полимера), что способствует использованию полиметилсилоксанов в качестве электрической

изоляции в условиях, где возможно возникновение коронного или дугового разряда или в полях высоких напряжений.

Полиметилсилоксаны имеют следующие диэлектрические свойства:

Диэлектрическая проницаемость.		
при 26° С		3,7
при 56° С		3,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 60 гц		
при 26° С		0,008
при 56° С		0,0045

Полиэтилсилоксаны

Полиэтилсилоксаны обладают лучшей растворимостью, меньшей твердостью и меньшей склонностью к полимеризации, чем полиметилсилоксаны. Для получения твердых неплавких и нерастворимых полиэтилсилоксанов отношение числа этильных радикалов к числу атомов кремния должно быть меньше, чем в полиметилсилоксанах. Оптимальное соотношение C_2H_5/Si в полиэтилсилоксанах находится в пределах от 0,5 до 1,5.

Если отношение C_2H_5/Si в полимере ниже 0,5, полиэтилсилоксан быстро полимеризуется, превращаясь в стеклообразный и легко растрескивающийся при высоких температурах продукт. Такие полимеры имеют сильно разветвленную сетчатую структуру и уже на ранних стадиях конденсации становятся нерастворимыми, что затрудняет их использование. Чрезмерная усадка из-за сравнительно больших количеств воды, выделяющейся в процессе поликонденсации, вызывает внутренние напряжения, которые делают полимер рыхлым и непрочным и приводят к растрескиванию.

Если отношение C_2H_5/Si в полимере выше 0,5, то такой полимер обладает пластичностью и мало похож на стекло. С увеличением отношения C_2H_5/Si увеличивается мягкость и эластичность полимера.

Полимеры с отношением C_2H_5/Si от 1 до 1,5 пластичны. Они труднее превращаются в неплавкое состояние, и для этого требуется применение катализаторов. Полимеры с двумя этильными радикалами у одного атома кремния являются типичными эластомерами.

Полимеры, получаемые из этилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты и этилхлорсиланов, изучены более подробно.

Установлена зависимость между вязкостью и молекулярным весом полидиэтилсилоксанов. Для этого путем многократного фракционирования полидиэтилсилоксанов в глубоком вакууме или многократного дробного растворения и осаждения были получены фракции полимеров, состоящие из молекул приблизительно одинаковой степени поликонденсации.

Для этих фракций была определена константа K_m , входящая в уравнение вязкости:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = K_m M.$$

Константа K_m для звена цепи $-(C_2H_5)_2SiO-$ в спирте равна $1,45 \cdot 10^{-4}$ и в бензоле $1,43 \cdot 10^{-4}$.

С использованием этой константы было изучено изменение средних значений молекулярного веса полидиэтилсилоксанов в процессе образования низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов.

Вискозиметрические определения молекулярного веса полимеров, полученных из диэтилдитоаксидсилана, при действии 1; 1,5; 2 и 5 молей воды показали, что средний молекулярный вес полимера возрастает

с увеличением количества взятой в реакцию воды. На рис. 89 показана зависимость среднего молекулярного веса продуктов поликонденсации, полученных из диэтилдиэтоксисилана, от количества взятой для гидролиза воды.

Из рис. 89 видно, что средний молекулярный вес полимера после 10 час. поликонденсации достигает 3 700. Проведение реакции в течение более продолжительного времени приводит к образованию более высокомолекулярных продуктов со средним молекулярным весом около 6 000 (рис. 90).

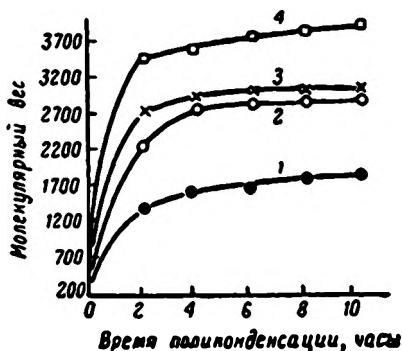


Рис. 89. Зависимость молекулярного веса продукта гидролиза диэтилдиэтоксисилана от времени поликонденсации и количества воды, взятой для гидролиза:

1 — 1 моль воды; 2 — 1,5 моля, 3 — 2 моля;
4 — 3 моля

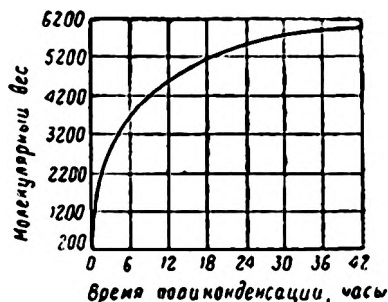


Рис. 90. Зависимость среднего молекулярного веса полимера от времени поликонденсации продуктов гидролиза диэтилдиэтоксисилана.

Рост среднего молекулярного веса замедляется по мере углубления поликонденсации. Замедление роста среднего молекулярного веса при длительной поликонденсации связано с уменьшением числа реагирующих частиц и уменьшением подвижности молекул в связи с увеличением вязкости полимера.

Сравнительно небольшой средний молекулярный вес полимеров объясняется тем, что они получены в таких условиях, когда в процессе реакции спирт, выделяющийся при гидролизе концевых этоксильных групп, не удаляется, а остается в реакционной среде. Действие водного спирта на диэтилдиэтоксисилан с одновременным удалением спирта, образующегося в процессе поликонденсации, приводит к образованию продуктов, средний молекулярный вес которых значительно выше.

При фракционировании полидиэтилсилоксанов путем растворения в различных растворителях и дробного осаждения получают неоднородные фракции.

Различия в растворимости и других физических свойствах между отдельными членами полимергомологических рядов полидиэтилсилоксанов исключительно малы, и уменьшаются с удлинением цепи молекулы. Это обстоятельство делает практически невозможным выделение вполне однородных индивидуальных полидиэтилсилоксанов. Так, даже при 28-кратном осаждении полимера со средним молекулярным весом 2 628 и средней степенью поликонденсации 25 не удается выделить индивидуальных продуктов. Разделение полимера на фракции производилось дробным осаждением петролейным эфиром из бензольного раствора.

Результаты исследования фракций полимера со средним молекулярным весом 2 628 приведены в табл. 58.

Фракционирование полидиэтилсилоксанов

Фракция	Выход, %	Молекулярный вес (криоскопически в бензоле)	Молекулярный вес (по вязкости)	Средняя степень поликонденсации	Содержание этоксильных групп, %		Молекулярный вес (определен химическим путем)
					найденно	вычислено	
Исходный полимер . . .	—	2628	2602	25	3,61	3,42	2500
Фракция 6 . . .	18	1758	1742	17	5,29	3,16	1701
„ 5 . . .	12	1985	1991	19	4,35	4,52	2088
„ 4 . . .	10	2685	2663	26	3,21	3,38	2803
„ 3 . . .	8	3371	3329	33	2,85	2,70	3150
„ 2 . . .	10	4009	4076	40	2,28	2,20	3940
„ 1 . . .	5	4802	4806	47	1,78	1,87	5059

Полимеры из этилтриэтоксисилана. При изучении строения и определения молекулярного веса полимеров, полученных из этилтриэтоксисилана, также был использован вискозиметрический и химический методы, но, как и следовало ожидать, вискозиметрический метод дал менее удовлетворительные результаты. Это объясняется, вероятно, тем, что гидролиз этилтриэтоксисилана приводит к образованию как разветвленных, так и сетчатых молекул.

Определение K_m для продуктов гидролиза и конденсации этилтриэтоксисилана проводилось на образцах, полученных при гидролизе этилтриэтоксисилана малыми количествами воды. Выделение фракций проводилось разгонкой в глубоком вакууме. Малые количества воды брались с целью предотвратить образование разветвленных молекул.

Элементарное звено цепи образующегося полимера $[-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2O-]$ имеет молекулярный вес 118. Для продуктов гидролиза и поликонденсации этилтриэтоксисилана значение K_m из уравнения вязкости составляет $1,75 \cdot 10^{-4}$ в бензоле и $1,57 \cdot 10^{-4}$ в спирте.

Вискозиметрическое исследование среднего молекулярного веса продуктов, полученных при обработке 1 моля этилтриэтоксисилана 1; 1,5; 2 и 3 молями воды, показало, что молекулярный вес полимера возрастает с увеличением количества воды, взятой в реакцию (рис. 91). Рост среднего молекулярного веса в единицу времени уменьшается по мере углубления процесса поликонденсации. Следует отметить, что с увеличением количества воды, взятой для гидролиза этилтриэтоксисилана, значения среднего молекулярного веса продукта поликонденсации, определенное вискозиметрически, несколько меньше, чем значения среднего молекулярного веса полимеров, полученных из диэтилдиэтоксисилана при тех же условиях, в то время как скорость гидролиза этилтриэтоксисилана значительно больше. Такое несоответствие объясняется образованием

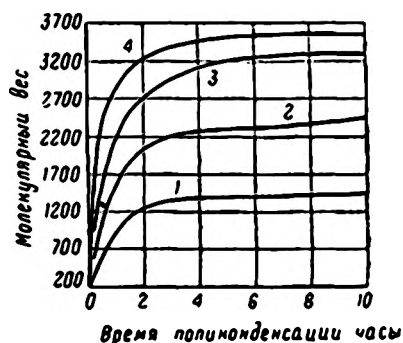


Рис. 91. Зависимость среднего молекулярного веса продуктов гидролиза этилтриэтоксисилана от времени поликонденсации и количества воды, взятой для гидролиза 1 моля этилтриэтоксисилана:

1 — 1 моль воды, 2 — 1,5 моля;
3 — 2 моля, 4 — 3 моля.

разветвленных молекул при гидролизе и поликонденсации этилтриэтоксисилана.

Таблица 59

Характеристики фракций полимера, полученного из этилтриэтоксисилана

Фракция	Выход, %	Средний молекулярный вес (криоскопически в бензоле)	Молекулярный вес (по вязкости)	Средняя степень поликонденсации
Исходный полимер	—	2128	2080	17—18
Фракция, растворимая в петролейном эфире	2	1935	7183	16
Фракция, растворимая в бензоле	48	2671	2035	22
Фракция растворимая в спирте .	6,5	3812	3127	32

В табл. 59 приведена характеристика фракций, полученных при фракционировании полимеров из этилтриэтоксисилана.

Начальные продукты гидролиза и поликонденсации этилтриэтоксисилана хорошо растворимы в спирте, бензоле, спирто-бензольной смеси и толуоле, но с увеличением степени поликонденсации растворимость полимеров уменьшается. При нагревании они легко подвергаются дальнейшей поликонденсации за счет свободных гидроксильных групп. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании в присутствии воздуха и влаги.

Полиорганосилоксаны, содержащие высшие органические радикалы

Продукты гидролиза пропилхлорсиланов, бутилхлорсиланов, амилхлорсиланов и гексилхлорсиланов или пропил-, бутил-, амил- и гексилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты в начальной стадии представляют собой бесцветные вязкие жидкости, которые при нагревании образуют неплавкие продукты. Склонность к переходу в неплавкое состояние зависит от условий реакции и от соотношения R/Si. С уменьшением отношения числа радикалов к числу атомов кремния увеличивается скорость отверждения полимеров. Характер органического радикала также оказывает значительное влияние на свойства полимеров.

Полиалкилсилоксаны типа $(RSiO_{1,5})_x$ в полностью конденсированном состоянии представляют собой неплавкие стеклообразные полимеры. Полиамилсилоксановые смолы растворимы в эфире и бензоле, если гидролиз проводился недостаточным количеством воды и в продуктах гидролиза содержатся линейные полимеры типа $[R_2SiO]_x$. При полном гидролизе образуются стабильные полимеры, пригодные для использования в качестве лаков.

Теплостойкость кремнийорганических полимеров значительно выше по сравнению с органическими полимерами и зависит от величины органического радикала. С увеличением органического радикала теплостойкость полиорганосилоксанов уменьшается. При одном и том же радикале теплостойкость полиорганосилоксанов по Мартенсу возрастает с уменьшением отношения R/Si:

Полиарилсилоксаны

При гидролизе дифенилди-хлорсилана в отличие от диметил или диэтилди-хлорсилана легко образуются кристаллические продукты. Гидролиз дифенилди-хлорсилана в холодной воде в присутствии растворителя приводит к образованию дифенилди-гидроксисилана, который может быть

перекристаллизован и получен в чистом виде с т. пл. 148° С. Если дифенилдигидроксисилан растворить в эфире и нагреть с небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, то образуется с высоким выходом гексафенилциклотрисилоксан.

Если дифенилдигидроксисилан растворить в кипящем спирте и к полученному раствору прибавить несколько капель водного раствора щелочи, то после охлаждения выпадают кристаллы октафенилциклотетрасилоксана. По-видимому, в присутствии сильных оснований в процессе конденсации дифенилдигидроксисилана образуется почти исключительно тетрамер, в то время как сильные кислоты конденсируют его в тример.

Если дифенилдихлорсилан гидролизуются неполностью, например, при действии только одной четверти того количества воды, которое требуется для полного гидролиза, то образуется ряд дихлорполидифенилсилоксанов; среди них дихлортетрафенилдисилоксан и дихлоргексафенилтрисилоксан были выделены в виде кристаллических веществ. Эти вещества при растворении в смеси спирта с углеводородами гидролизуются очень медленно и образуют при действии холодной воды соответствующие дигидроксиполидифенилсилоксаны. В результате совместного гидролиза фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана в кислой среде образуются маслообразные жидкости или жидкие продукты, содержащие некоторое количество кристаллов. Повышенная температура при гидролизе и сильно кислая среда благоприятствуют образованию масел с большим содержанием кристаллических веществ.

Масла, не содержащие или содержащие незначительные количества кристаллических продуктов, при нагревании легко превращаются в высокомолекулярные вещества. Масла, содержащие большое количество кристаллов, при нагревании образуют воскообразные продукты, обладающие характерной для восков резкой температурой плавления. Таким образом, из фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана, в зависимости от условий реакции со гидролиза и поликонденсации, можно получить смолы или воскообразные вещества.

Как указывалось выше, при окислении воздухом при 200—300° С начальных продуктов гидролиза и поликонденсации алкилхлорсиланов происходит отрыв органического радикала от атома кремния и образование альдегидов или кислот. Полларилсилоксаны в таких условиях не отщепляют фенильного радикала, однако при обработке крепкой соляной кислотой при 170—180° С удается отщепить арильные радикалы в виде бензола. Алифатические радикалы при такой обработке не отщепляются.

При нагревании начальных продуктов гидролиза и поликонденсации арилхлорсиланов происходит повышение вязкости и образование неплавких и нерастворимых полимеров. Поликонденсация арилгидроксисиланов также может быть ускорена применением водоотнимающих веществ.

Полифенилсилоксановые воски и смолы обладают весьма важными диэлектрическими свойствами:

	Воск	Полимер
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ гц	0,0008	0,003
Диэлектрическая проницаемость . . .	2,6	3,1

Полифенилсилоксаны горят коптящим пламенем, образуя углерод и SiO₂. Фенильные радикалы не отщепляются от кремния при нагревании на воздухе до 400° С в течение нескольких часов. Хлорированием ароматического ядра в арилхлорсиланах можно резко изменять свойства получаемых полимеров. При хлорировании фенилтрихлорсилана в присутствии катализаторов можно ввести в фенильный радикал последовательно до пяти атомов хлора. Полученный хлорфенилтрихлорсилан затем гидролизуют, и продукты гидролиза конденсируют при нагревании. При этом

образуются твердые полимеры, которые плавятся при более высокой температуре, чем полифенилсилоксаны и обладают большей огнестойкостью. При введении трех атомов хлора в фенильное ядро полимер полностью утрачивает горючесть.

Хлорированные полифенилсилоксаны обладают высокой устойчивостью к окислению. Они растворимы в хлорированных углеводородах и других органических растворителях; их способность плавиться и растворяться зависит от степени поликонденсации. При температуре 200°С, диэлектрические потери полихлорфенилсилоксанов составляют около 3%. Политрихлорфенилсилоксан имеет удельное объемное сопротивление 10⁹ ом·см. Диэлектрическая проницаемость возрастает с увеличением содержания хлора и достигает 3,5 при 25°С для политрихлорфенилсилоксана.

Получение полихлорфенилсилоксанов. Дифенилдихлорсилан смешивают с катализатором (0,5% порошка железа или 0,1% пятихлористой сурьмы) и хлорируют при 70—120°С до тех пор, пока привес хлорируемого продукта не будет соответствовать вступлению 6—10 атомов хлора в молекулу. Продукт разгоняют в вакууме. Хлорированный дифенилдихлорсилан представляет собой твердое вещество. Он гидролизуются водой без растворителя. Ди(хлорфенил)дигидроксисилан представляет собой белую хлопьевидную массу, которую отделяют и промывают водой до полного удаления кислоты и затем нагревают при 125—150°С до получения бесцветной жидкости. Дальнейшее нагревание при 175—250°С (не менее 1 часа) приводит к образованию полимера.

Хлорированные полпарилсилоксаны можно сочетать с органическими смолами и получать при этом теплостойкие материалы. Эти композиции легко и хорошо пластифицируются. Пигментированные графитом, они особенно пригодны для покрытия металлических труб.

В ароматические группы можно также ввести атомы фтора, брома или йода. Полифторфенилсилоксаны особенно интересны как теплостойкие полимеры для работы при высоких температурах.

Органохлорсиланы, применяемые для получения полимеров, могут содержать наряду с хлорированными арильными радикалами также и алкильные радикалы. Определенный интерес представляют, например, полиметилхлорфенилсилоксаны; если арильные радикалы в этих полимерах содержат 3—6 атомов хлора в ядре, то такие полимеры являются огнестойкими.

Другие полпарилсилоксаны, подобно полифенил- и полинафтилсилоксанам, являются растворимыми стеклообразными хрупкими веществами.

Полидитолилсилоксан, приготовленный из дитолилдихлорсилана, представляет собой низкоплавкую твердую хрупкую смолу, растворимую в ацетоне, углеводородах и хлорированных углеводородах. Высокополимерный продукт поликонденсации *л*-толилтригидроксисилана представляет собой твердое вещество, растворимое в ароматических углеводородах.

Полифеноксифенилсилоксаны могут быть приготовлены действием на четыреххлористый кремний реактивом Гриньяра, полученным из *л*-бромдифенилового эфира. Большие размеры феноксифенильных радикалов влияют на скорость поликонденсации продуктов гидролиза. Эти продукты очень медленно конденсируются и образуют высокополимерные полиорганосилоксаны только при продолжительном нагревании. Полимеры, содержащие 1,1 феноксифенильного радикала на один атом кремния, представляют собой твердые хрупкие смолы коричневого цвета, обладающие высокой термической устойчивостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Этим полимерам можно придать огнестойкость, применяя при их изготовлении органохлорсиланы с одним или двумя хлорированными фенильными ядрами.

Полиалкиларилсилоксаны

Как уже указывалось выше, полиалкилсилоксаны с большим отношением R/Si представляют собой маслоподобные жидкости или эластичные полимеры, способные полимеризоваться при нагревании. Эти продукты обладают хорошими адгезионными свойствами. Оптимальное отношение R/Si для проявления указанных свойств в полиметилсилоксане составляет 1,5 и в полибутил- или полибензилсилоксане — 1,0. Полиарилсилоксаны с большим отношением R/Si представляют собой хрупкие стеклообразные плавкие и растворимые продукты. Это показывает, что при гидролизе арилгидроксисиланов получают циклические продукты, которые трудно образуют пространственные молекулы. Исследования показали, что можно сочетать свойства обоих типов полимеров путем получения их из мономеров, содержащих одновременно алкильный и арильный радикалы у одного и того же атома кремния, или путем совместной поликонденсации алкил- и арилгидроксисиланов. Образующиеся в последнем случае сополимеры содержат алкильные и арильные радикалы у разных атомов кремния. Метод совместной поликонденсации дает возможность получить более эластичные продукты и позволяет выбирать в зависимости от потребности разные соотношения между алкильными и арильными радикалами в полимере. Этим способом можно получать продукты с большой градацией свойств. Такие полимеры обладают высокой эластичностью, термопластичностью и механической прочностью. Некоторые полиалкиларилсилоксаны имеют механическую прочность и твердость, превышающую эти характеристики для полиалкил- или полиарилсилоксанов.

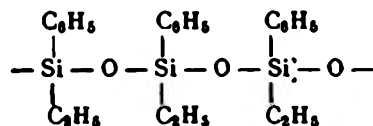
Получение полиалкиларилсилоксанов. Начальные продукты, полученные при гидролизе раствора метилфенилди-хлорсилана в толуоле при 30—40 °С, нагревают 30 мин. при 125 °С для удаления толуола и затем 15—26 мин. при 175 °С. После такой обработки получают мягкий полимер, размягчающийся, но не плавящийся при нагревании. При дальнейшем нагревании образуется твердый продукт.

Полимер в котором отношение R/Si близко к 1,8 и количество алкильных и арильных групп одинаково, в полимеризованном состоянии не плавится и обладает хорошей эластичностью и прочностью. Полиметилфенилсилоксан, имеющий около одной метильной и 0,8 фенильной группы на один атом кремния, обладает хорошими диэлектрическими свойствами; так, пленка, полимеризованная на стеклянной ткани, имеет при 60 гц тангенс угла диэлектрических потерь, равный 0,001, и диэлектрическую прочность около 32 кВ/мм при 100 °С. Такой же полимер без наполнителя (в виде твердого диска) при той же температуре имеет вдвое меньшие диэлектрические потери.

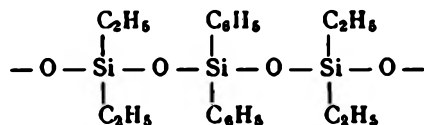
Полиметилфенилсилоксан, нанесенный на стеклянную ткань, после нагревания при 300 °С в течение 300 час. имеет диэлектрическую прочность около 40 кВ/мм. После нагревания полимера при 300 °С в течение 340 час. его диэлектрическая прочность составляет 20 кВ/мм, а после 640 час. нагревания снижается до значений, приближающихся к диэлектрической прочности воздуха, что указывает на появление трещин в пленке, хотя они и не обнаруживаются при рассматривании невооруженным глазом. Диэлектрические свойства и устойчивость к стиранию полиметилфенилсилоксанов несколько выше, чем полиметилсилоксанов.

Полиэтилфенилсилоксаны получают либо непосредственно из этилфенилди-хлорсилана или фенилэтилдиэтоксисилана, либо при совместной поликонденсации смеси продуктов гидролиза диэтилхлорсилана с дифенилди-хлорсиланом или с дифенилдиэтоксисиланом. В первом случае получают полимеры, у которых атомы кремния одновременно связаны с различными органическими радикалами, и звенья цепей молекул имеют

такой состав:



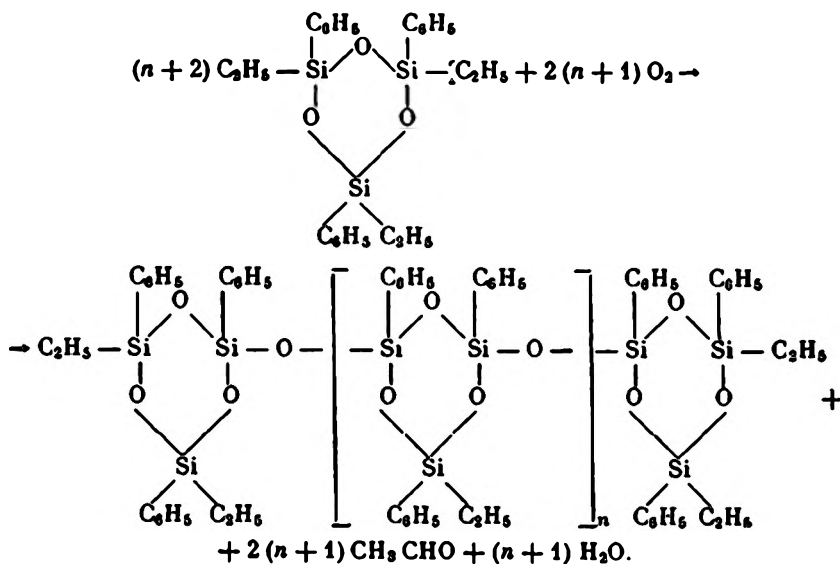
во втором случае образуются смешанные полимеры:



Свойства полимеров, получаемых по первой и второй схеме, значительно отличаются друг от друга. Полимеры первого типа более эластичны при одном и том же среднем молекулярном весе и числе фенильных и этильных радикалов, приходящихся на один атом кремния. Однако полимеры как первого, так и второго типов обладают большей эластичностью в сравнении с полимерами, содержащими только фенильные радикалы.

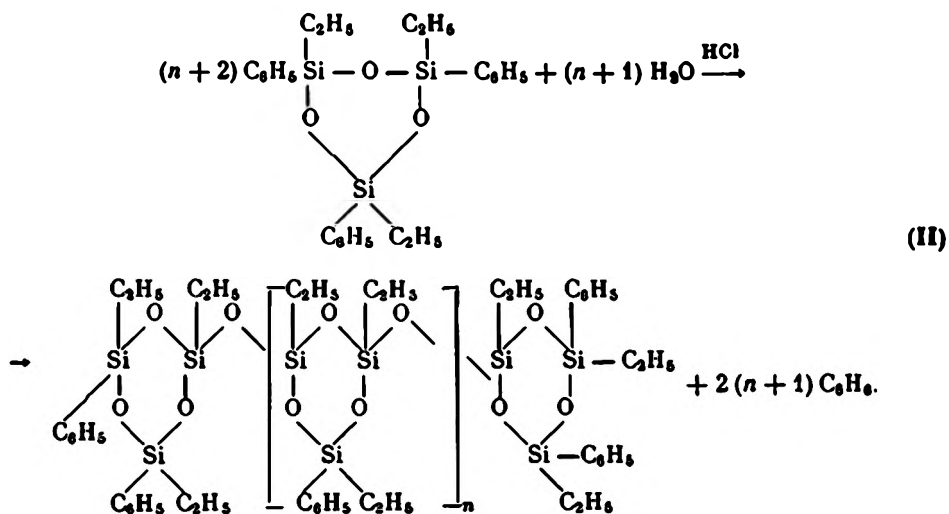
При получении полимеров из продуктов гидролиза фенилэтилхлорсилана, особенно при нагревании и пропускании воздуха через триэтилтрифенилциклотрисилоксан, образуются кислородные связи между двумя или большим количеством циклов. Полимеры, содержащие в цепи 2 или 3 цикла, представляют собой маслянистые жидкости; полимеры, содержащие большее число циклов, имеют более высокую вязкость и представляют собой смолообразные вещества.

Кислородные связи могут образоваться или путем окисления, или при действии катализаторов. Алкильные радикалы обычно замещаются на кислород путем окисления, арильные радикалы легче отщепить в присутствии крепкой соляной кислоты, небольшого количества хлорного железа, хлористого алюминия или хлористого цинка. Реакции окисления и отщепления арильных радикалов могут протекать одновременно. Так, например, для образования кислородных связей в полифенилэтилсилоксане полимер нагревают до 200—300°С при пропускании воздуха. Выделение ацетальдегида при этом указывает, что этильные радикалы постепенно окисляются и замещаются на кислород. Реакция может быть представлена следующим образом:



В процессе реакции вязкость продукта возрастает, и через несколько часов нагревания вещество становится очень вязким и клейким. При более высоких температурах реакция протекает быстрее, но при этом наблюдается значительное улетучивание исходного соединения. Если продолжать нагревание вязкой массы при энергичном пропускании через нее воздуха, она твердеет и получается эластичное неклеякое неплавкое и нерастворимое вещество. Такое изменение свойств связано с образованием поперечных связей и боковых разветвлений вследствие окисления этильных радикалов. Возможно также, что изменение свойств связано с образованием циклических полимеров с высоким молекулярным весом.

Для образования межмолекулярных кислородных связей путем удаления арильных радикалов полифенилэтилсилоксан нагревают до 170—180°С при медленном добавлении по каплям к реакционной массе раствора соляной кислоты. Присутствие следов хлорного железа в кислоте увеличивает скорость процесса. При реакции выделяется бензол, и вязкость продукта постепенно увеличивается, что указывает на отщепление фенильных радикалов и образование связей —Si—O—Si— . Такая реакция может быть представлена следующей схемой:



Если продолжать нагревание при 170—180°С в присутствии соляной кислоты, то через несколько часов полимер становится вязким и клейким. В этом состоянии он продолжает оставаться растворимым в толуоле. Дальнейшее нагревание до более высокой температуры превращает продукт в эластичный неклеякий нерастворимый и неплавкий полимер. При применении в качестве катализатора хлорного железа время, необходимое для перехода полимера в нерастворимое состояние, значительно сокращается. В случае необходимости можно комбинировать оба метода, нагревая аралкилдихлорсилан (например, фенилэтилдихлорсилан) до 170—180°С в течение нескольких часов с одновременным пропусканием через жидкость влажного воздуха. При этом происходит окисление этильных радикалов кислородом воздуха и отщепление фенильных радикалов в результате действия соляной кислоты, образовавшейся при гидролизе.

Другой метод одновременного удаления алкильных и арильных радикалов заключается в обработке начальных продуктов реакции гидролиза азотной кислотой, которая отщепляет алкильные радикалы вследствие

окисления и арильные вследствие нитрования и гидролиза. В качестве побочного продукта в этой реакции получается нитробензол.

Результаты анализа и определения молекулярного веса показывают, что полимеры в растворимой стадии имеют линейное строение и содержат в цепи в среднем 4 цикла, как это показано в реакции (I) при $n=2$. Полимер, полученный при нагревании фенилэтилдихлорсилана в присутствии раствора соляной кислоты и воздуха имеет молекулярный вес 1310 и содержит, по данным анализа, 49,5% двуокиси кремния и 50,6% углерода, что примерно соответствует структуре, изображенной в уравнении (II) при $n=2$. При последующем нагревании происходит дальнейшее увеличение молекулярного веса вследствие присоединения дополнительных циклов.

При гидролизе смеси фенилтрихлорсилана и фенилэтилдихлорсилана (в молекулярном отношении 1 : 2) водой и последующем нагревании продукта гидролиза до 170°C по описанному выше методу получается вязкий и термопластичный полимер, обладающий почти такими же свойствами, как и полимер, полученный при гидролизе одного фенилэтилдихлорсилана.

Можно предположить, что поликонденсация смеси промежуточных гидроксиполиалкиларилсилоксанов приводит к образованию цепей, состоящих из циклов, аналогичных описанным выше. Таким образом, в практике нет необходимости добиваться полной очистки фенилэтилдихлорсилана от примеси фенилтрихлорсилана. Как правило, в присутствии фенилтрихлорсилана образуются несколько более твердые и хрупкие смолы, так как в этом случае переход на стадию, в которой эти полимеры являются эластичными, в стадию полного отверждения протекает быстрее.

Высокополимерные полиэтилфенилсилоксаны имеют хорошие диэлектрические и механические свойства, но они обладают несколько более низкой термостойкостью, чем полиметилфенилсилоксаны. Этильные радикалы легче окисляются при высоких температурах, чем метильные.

Свойства полиорганосилоксанов

В этом разделе рассматриваются некоторые свойства полиорганосилоксанов, полученных реакциями гидролитической поликонденсации и обменного разложения. При рассмотрении свойств полиорганосилоксанов следует учитывать влияние не только разветвленности главной цепи молекулы, но и обрамляющих групп. Методы синтеза полиорганосилоксанов также оказывают влияние на свойства полиорганосилоксанов. Поэтому приводимые в этом разделе данные охватывают большое число полимеров с различной структурой главных цепей молекул, различного химического состава и синтезированных различными методами.

Химический состав и основные свойства полиорганосилоксанов приведены в табл. 60.

Полиорганосилоксаны, полученные разложением моноватревой соли фенилтригидроксисилана алкиларилдихлорсиланами (полимеры I—IV, табл. 60), представляют собой термопластичные твердые хрупкие вещества. Температура размягчения этих полимеров зависит от характера алкиларилдихлорсилана, который использован для разложения соли. Наиболее высокую температуру размягчения имеет полимер I, полученный разложением моноватревой соли фенилтригидроксисилана диметилдихлорсиланом, а наименьшую — полимер III, для получения которого применялся диэтилхлорсилан.

Полиорганосилоксаны, полученные разложением моноватревой соли фенилтригидроксисилана этилтрихлорсиланом, фенилтрихлорсиланом и

Таблица 60

Характеристики исследованных полимеров

Номер полимера	Полимер	Химический состав элементарного звена полимера	Химический состав, %						Бромное число		Относительная влажность 10%-ного раствора полимера в толуоле	Температура стеклования, °С
			C		H		Si		найдено	вычислено		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
I	Полифенилполидиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{--Si--O--Si--O--Si--O--} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	50,67 50,73	50,6	4,86 4,92	4,82	25,01 25,89	23,3	—	—	1,32	52
II	Полифенилполиметилфенилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{--Si--O--Si--O--Si--O--} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \end{array}$	57,68 57,37	57,8	5,25 5,22	4,57	19,12 18,91	21,3	—	—	1,32	34
III	Полифенилполидиптилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{--Si--O--Si--O--Si--O--} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \end{array}$	53,52 53,46	52,1	5,89 5,61	5,69	22,76 22,21	22,7	—	—	1,26	28
IV	Полифенилполиметилвинилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CHCH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{--Si--O--Si--O--Si--O--} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	51,42 51,58	52,8	5,15 5,12	3,81	23,49 23,12	24,6	39,54 40,28	46,9	1,32	40
V	Полифенилполиэтилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{--Si--O--Si--O--Si--O--Si--O--} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	51,42 50,80	51,3	4,53 4,72	4,27	22,76 22,52	23,9	—	—	—	180

Таблица 60 (окончание)

Номер поли- мера	Полимер	Химический состав элементарного звена полимера	Химический состав, %						Бромное число		Относитель- ная вязкость 10%-ного рас- твора полиме- ра в толуоле	Температура стеклования, °С
			С		Н		Si		найдено	вычислено		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
VI	Полифенилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	56,58 56,40	55,6	4,05 4,08	3,87	21,14 20,88	21,7	—	—	1,30	200
VII	Полифенилполивинил- силоксан	$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_2\text{CH} & & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_2\text{CH} & & \\ & & & & & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{O} & & \text{O} & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{array}$	50,00 42,41	50,5	4,11 4,21	4,0	23,41 23,86	23,4	36,04 35,38	33,7	1,57	400
VIII	Полиметилполиметил- фенилсилоксан	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- & & & & & & \\ & & & \text{C}_6\text{H}_5 & & & \text{O} \\ & & & & & & \end{array}$	40,66	40,0	5,88	5,19	28,40	31,0	—	—	1,29	Вязкая жидкость
IX	Полиметилполифенил- силоксан	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & & \\ & & & & & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{OH} & \text{O} & & \text{O} & \text{O} & & \\ & & & & & & \end{array}$	32,17 32,45	32,9	4,11 4,29	4,43	33,41 33,12	33,0	—	—	1,24	—
X	Полиэтилполлметилфе- нилсилоксан	$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & & \\ & & & & & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- & & & & & & \\ & & & \text{C}_6\text{H}_5 & & & \text{O} \\ \text{OH} & & & & & & \end{array}$	43,54 43,22	43,1	6,74 6,51	6,2	27,62 27,91	27,3	—	—	—	Вязкая жидкость

винилтрихлорсиланом (полимеры V, VI и VII), обладают высокой температурой плавления. При нагревании до 400°С полимер V только слегка оплавляється.

Полимеры на основе моноватриевой соли метилтригидроксисилана (VIII и IX) и моноватриевой соли этилтригидроксисилана (X) представляют собой очень вязкие жидкости. Только полимер IX, полученный из

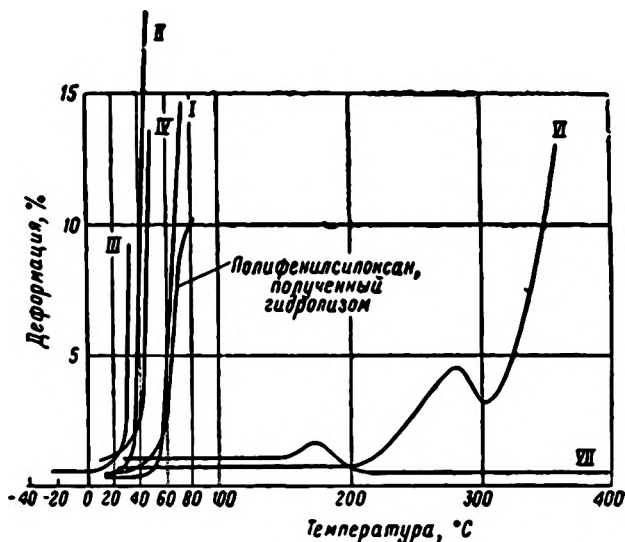


Рис. 92. Термомеханические свойства полимеров, полученных реакцией обменного разложения, и полифенилсилоксана (обозначения кривых в табл. 59).

моноватриевой соли метилтригидроксисилана и фенилтрихлорсилана, является твердым продуктом при комнатной температуре.

Все синтезированные полимеры хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

Термомеханические свойства полимеров, а также полифенилсилоксана, полученного гидролизом фенилтрихлорсилана, приведены на рис. 92. Температура стеклования полимеров, полученных из моноватриевой соли фенилтригидроксисилана и алкиларилдихлорсиланов, лежит в области 30—50°С в зависимости от их химического состава, в то время как у полимеров, полученных разложением моноватриевой соли фенилтригидроксисилана алкил(арил) трихлорсиланами, температура стеклования смещена в область 200°С и выше.

Термическая стабильность полиорганосилоксанов зависит от их химического состава и структуры. Кривые, характеризующие потери веса полимеров при температуре 350°С, приведены на рис. 93 и 94. Сравнивая термическую стабильность полимеров I и VIII, а также полимеров VI и IX при 350°С, можно видеть, что полимеры, полученные на основе натриевой соли фенилтригидроксисилана, имеют более высокую тепловую устойчивость в сравнении с полимерами, полученными на основе моноватриевой соли метилтригидроксисилана, что согласуется с известными данными о более высокой устойчивости к термоокислительной деструкции фенильных радикалов сравнительно с метильными. Интересно, что термостойкость полимера VI, полученного реакцией обменного разложения, значительно выше, чем полифенилсилоксана, полученного гидролизом фенилтрихлорсилана, несмотря на одинаковый химический состав этих полимеров. Такая же резкая разница наблюдается при сравнении термо-

механических свойств этих двух полимеров. Полифенилсилоксан имеет температуру стеклования 40–50°С, в то время как температура стеклования полимера VI лежит выше 200°С. Это различие свойств, по-видимому, связано с различной структурой полимеров, образующихся в результате гидролиза и в результате реакции обменного разложения, и требует специального исследования.

Термостабильность полимеров при 400°С показана на рис. 95. Потеря веса полимера VI при 400°С больше, чем полимера X, что объясняется большим весом фенильных радикалов, связанных с атомами кремния у полимера VI по сравнению с метильными радикалами полимера X.

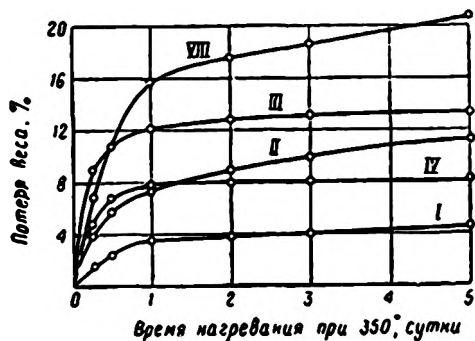


Рис. 93. Потери веса полимеров при температуре 350°С (обозначения кривых в табл. 59).



Рис. 94. Потери веса полимеров, полученных реакцией обменного разложения, и полифенилсилоксана при температуре 350°С (обозначения кривых в табл. 59).

Интересно отметить, что полимеры I, II, III, IV, VIII и X термопластичны и трудно полимеризуются; в то время полимеры, практически мало отличающиеся от них по химическому составу, но содержащие в основных цепях молекул небольшое число связей

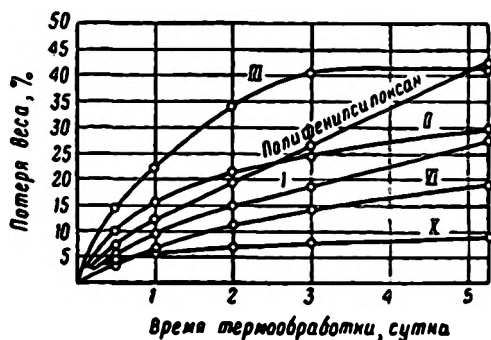


Рис. 95. Потери веса полимеров и полифенилсилоксана при температуре 400°С (обозначения кривых в табл. 59).

$\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ проявляют термореактивные свойства. Одновременно значительно изменяется их поведение в условиях термоокислительной деструкции. Это видно при сравнении полимера I и его сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном.

Исследования в сравнении с полимером I сополимеры имели следующее содержание Al в своем составе: сополимер 1-A 0,05%, сополимер 1-B 0,1%, сополимер 1-B 0,25% и сополимер 1-Г 0,5%.

На рис. 96 приведены кривые изменения потерь в весе полимера I и его сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном в процессе термоокислительной деструкции при 400°С. Нарастание потери веса для сополимеров происходит тем быстрее, чем больше в них содержится алюминия. Таким образом, увеличение содержания алюминия в сополимере увеличивает скорость деструкции последнего. В то же время скорость деструкции полимера А-1 ниже, чем полимера I. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что хотя полимер I деструктируется более медленно, абсолютная величина потери веса, характеризующая степень деструкции, при длительной термообработке у него оказывается больше, чем у сополимера с полиалюмофенилсилоксаном. Эти явления можно объяснить, если принять во внимание данные табл. 61, из которых видно, что потери веса по-

лимера I за 2 часа при 500°С сопровождаются значительно большими потерями кремния, чем у сополимера с полналюмофенилсилоксаном. За счет этого абсолютная величина потери веса полимера I превышает величину потери, рассчитанную из условия окисления всех органических радикалов, тогда как у сополимеров с полналюмофенилсилоксаном она

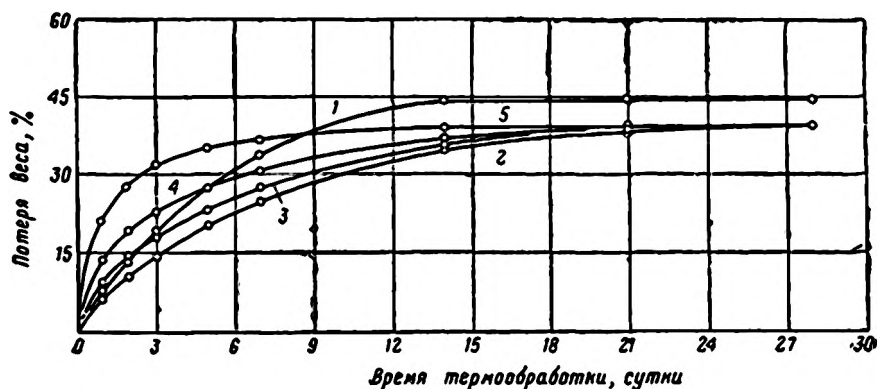


Рис. 96. Термоокислительная деструкция при температуре 400°С полимера I и его сополимеров с полналюмофенилсилоксаном:

1 — полимер I; 2 — сополимер I-A; 3 — сополимер I-B; 4 — сополимер I-Г; 5 — сополимер I-В; 6 — сополимер I-Г.

находится на уровне, близком к расчетному. Кроме того, остаточное содержание углерода после термоокислительной деструкции тем ниже, чем выше содержание алюминия в сополимере. Учитывая эти данные, а также данные, приведенные на рис. 96, можно сделать вывод, что у сополимеров с полналюмофенилсилоксаном имеет место более интенсивное окисление органических радикалов, связанных с атомами кремния, чем

Таблица 61

Термостабильность сополимеров полналюмоорганосилоксанов

Полимер	Химический состав, %			Потери веса за 2 часа термообработки при 500°С, %	Потери веса, вычисленные из расчета окисления всех радикалов, %	Потери кремния за 2 часа термообработки при 500°С, %
	элемент	до термообработки	после 2 час. термообработки			
Полимер I	C	50,6	4,0	58,3	45,7	38,5
	H	4,82	1,60			
	Si	25,3	37,27			
Сополимер I-A	C	50,63	4,10	47,2	45,7	19,8
	H	5,51	2,16			
	Si	25,3	38,36			
Сополимер I-B	C	51,11	1,96	47,8	45,7	17,6
	H	5,12	1,93			
	Si	25,3	39,91			
Сополимер I-Г	C	51,08	0,89	48,0	45,7	19,2
	H	4,72	1,95			
	Si	25,3	39,25			

у полимера I и, как следствие, более быстрое течение термоокислительной деструкции органической части молекулы полимера.

В исследованных сополимерах атомы алюминия образуют координационные связи с атомами кислорода в цепях молекул полиорганосилоксанов и вызывают структурирование полимера, тем самым затрудняя образование в процессе термоокислительной деструкции низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний. В случае термоокислительной деструкции полимера I процесс образования и удаления низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний, приводит к более высоким по сравнению с вычисленными потерями веса полимера и потерям кремния.

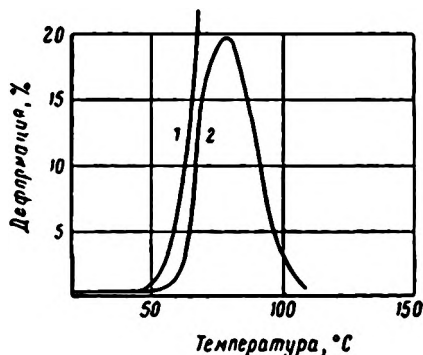


Рис. 97. Термомеханические свойства полимера I (1) и сополимера 1-B (2).

Процесс структурирования сополимеров хорошо виден при сравнении термомеханических свойств полимера I и сополимера 1-B (рис. 97). Структурирование полимера 1-B наблюдается при температуре 80° С, при которой имеет место резкое снижение деформации. При сравнении скорости полимеризации полимера I и сополимеров 1-B и 1-Г

также можно видеть, что сополимеры легко структурируются, причем тем легче, чем выше в них содержание алюминия:

Полимер	Время полимеризации на плитке при 200°С
Полимер 1	Не желативнрует в течение 6 час.
Сополимер 1-B	12 мин. 36 сек.
Сополимер 1-Г	7 мин. 12 сек.

Таким образом у сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном скорость деструкции выше, чем у полимера I за счет более интенсивного окисления органических радикалов; с другой стороны, благодаря структурированию сополимеров и затруднению образования летучих низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний, деструктивные потери кремния в сополимерах снижаются. В зависимости от количества алюминия в сополимере превалирует тот или иной процесс. По-видимому, у сополимеров 1-Б, 1-В и 1-Г в начальной стадии деструкции наибольшее значение имеет первый процесс, а у блок-сополимера 1-А — второй, поэтому в начальной стадии скорость деструкции полимера I выше, чем сополимера 1-А.

Присутствие алюминия в сополимере оказывает различное влияние на устойчивость к окислению при нагревании различных органических групп, например метильных и фенильных, связанных с атомами кремния в полиорганосилоксане.

Термоокислительная деструкция при температуре 400°С полиметилсилоксана, полифенилсилоксана, полученных гидролизом соответствующих органохлорсиланов, и их сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном (сополимер М-Г, содержащий 0,05% алюминия, сополимер Ф-Б, содержащий 0,1% алюминия, и сополимер Ф-Г, содержащий 0,5% алюминия) показана на рис. 98.

Чистый полиметилсилоксан (кривая 1) уже за 24 часа теряет 10% веса, что составляет величину, близкую к рассчитанной из условия окисления всех метильных радикалов (10,4%). В то же время сополимер М-Г

(кривая 2) значительно медленнее теряет вес: за 5 суток потери достигают 6% и при дальнейшей термообработке вплоть до 15 суток сохраняются в этих пределах. Обратная картина наблюдается при термоокислительной деструкции полифенилсилоксана. Потери веса для чистого полифенилсилоксана растут довольно медленно и за 15 суток достигают немногим более 15% (кривая 3). Сополимеры полифенилсилоксана с полиалюмофенилсилоксаном обнаруживают значительно более интенсивный рост абсолютной величины потерь веса (кривые 4 и 5), т. е. значительно большую скорость термоокислительной деструкции. При этом с повышением содержания алюминия в сополимере изменяется только скорость деструкции, а абсолютная величина потерь в установившемся состоянии не изменяется. Это явление особенно хорошо видно из рис. 98, где величина потерь веса для сополимера полифенилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана в установившемся состоянии одинакова независимо от содержания в них алюминия.



Рис. 98. Термоокислительная деструкция при температуре 400° С полиметилсилоксана, полифенилсилоксана и их сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном.

1 — полиметилсилоксан; 2 — сополимер М-Г;
3 — полифенилсилоксан; 4 — сополимер Ф-В;
5 — сополимер Ф-Г.

В табл. 62 приведены данные по изменению химического состава полиметилсилоксана и полифенилсилоксана, а также их сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном за 4 часа термообработки при температуре 400° С (содержание алюминия в обоих сополимерах одинаково).

Таблица 62

Характеристики полимеров до и после термообработки

Полимер	Химический состав, %											
	До термообработки							После 6 час термообработки при 400° С				
	С	Н	Si	Н/С		С/Si		С	Н	Si	Н/С	C/Si
				най-дено	вы-чис-лено	най-дено	вы-чис-лено					
Полиметилсилоксан	22,73	5,62	36,27	2,97	3,0	1,38	1,0	3,9	1,34	43,35	4,12	0,211
Сополимер М-Г	22,39	5,16	36,67	2,76	3,0	1,42	1,0	17,12	4,42	40,95	3,09	0,98
Полифенилсилоксан	55,66	4,27	21,28	0,919	0,834	6,11	6,0	55,61	3,96	21,67	0,856	5,97
Сополимер Ф-Г	55,60	4,49	22,39	0,966	0,834	5,81	6,0	33,72	2,45	28,60	0,875	2,65

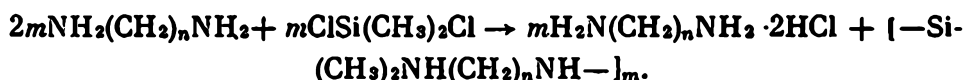
Анализируя эти данные, можно видеть, что устойчивость метильных радикалов к окислению в сополимере М-Г значительно выше таковой в полиметилсилоксане. Так, отношение C/Si у полиметилсилоксана после 6 час. термообработки при 400° С падает до 0,211, тогда как у сополимера полиметилсилоксана с полиалюмофенилсилоксаном оно сохраняется около 1. Иначе говоря, в полиметилсилоксане после термообработки сохраняется примерно один метильный радикал на 5 силоксановых звеньев, тогда как у сополимера полиметилсилоксана с полиалюмофенилсилоксаном сохраняются практически все органические радикалы.

Обратная картина наблюдается при термообработке полифенилсилоксана. В чистом виде он очень устойчив к термоокислительной деструкции при 400°С, за 6 час. термообработки отношение C/Si для полифенилсилоксана снижается от 6,11 до 5,97, т. е. остается примерно на уровне, соответствующем одному фенильному радикалу на каждое силоксановое звено цепи полимера. В то же время у сополимера полифенилсилоксана с полиалюмофенилсилоксаном отношение C/Si снижается от 5,81 до 2,65. Это соответствует окислению примерно каждого второго фенильного радикала. Отношение H/C во всех случаях в процессе термоокислительной деструкции достаточно хорошо сохраняется на постоянном уровне, что свидетельствует об окислении и отрыве радикалов в целом, а не по частям.

Таким образом, из приведенных данных отчетливо видно, что у сополимеров полпорганосилоксанов с полиалюмофенилсилоксаном имеет место более интенсивное окисление фенильных радикалов в процессе термоокислительной деструкции и, наоборот, повышенная устойчивость к термоокислительной деструкции метильных радикалов.

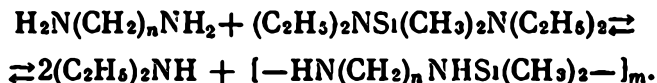
13. ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАНЫ

При взаимодействии диметилдихлорсилана с диаминами получают полимеры по реакции

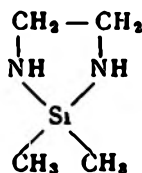


Получаемые полимеры имеют невысокий молекулярный вес (около 2000). Однако линейные полимеры могут далее взаимодействовать с диалкил-(арил)галодсиланами по группе $\text{NH} <$ и образовывать продукты сетчатой структуры.

Описан также метод получения полиорганосилазанов по реакции периаминарования диаминов с диметил-бис(диэтиламино)силаном:

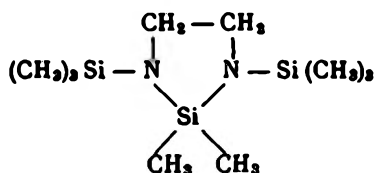


Эту реакцию проводят без растворителя. Молекулярный вес полимеров, получаемых по описанной схеме, вдвое превышает молекулярный вес полимеров, полученных по первому методу. Полидиметилэтилендисилазаны — мягкие смолы желтого цвета, менее чувствительные к гидролизу. Без доступа влаги и кислорода они устойчивы до 300°С. Полидиметилгексаметилендисилазаны — вязкие масла или мягкие смолы зеленоватого цвета. При нагревании в токе азота до 300°С они превращаются в белую каучукоподобную массу с отщеплением около 5% азота. При избытке диметилдихлорсилана в реакции с этилендиамном, помимо линейного полимера, образуется циклический продукт состава:

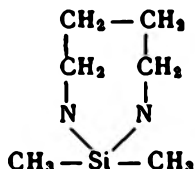


Этот продукт при 150°С отщепляет диметилдиаминосилан. Подобное же соединение получается при взаимодействии диметилдихлорсилана с бис-

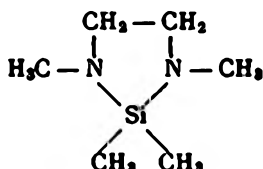
(триметилсилил) этилендиаминном:



При реакции переаминирования тетраметилэтилендиамина образуется неустойчивый циклический продукт,



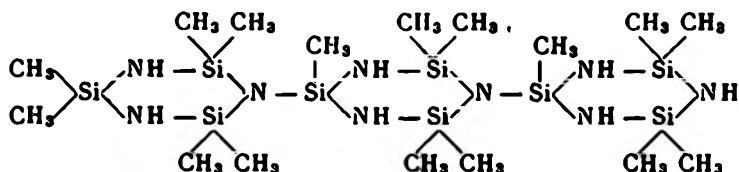
который самопроизвольно полимеризуется. При этом выход полимера составляет 5,3% за 24 часа и 6% за 10 суток. Диметилэтилендиамин при переаминировании образует не линейный полимер, а циклическое соединение формулы



О циклической структуре свидетельствует отсутствие в ИК-спектре полосы, соответствующей связи NH и наличие полосы поглощения при 1350 см^{-1} , характерной для циклических азотсодержащих структур. Все соединения имеют сильное поглощение при $930-950\text{ см}^{-1}$, возможно соответствующее

связи $\text{Si}-\text{N} \angle$.

При изучении реакции образования полимеров [264] из гексаметилциклотрисилазана в присутствии 1% едкого калия показано, что при длительном нагревании при температурах около 160°C наблюдается выпадение кристаллического продукта с температурой плавления $164-165^\circ\text{C}$. Исследование этого продукта показало, что он имеет молекулярный вес 603 и элементарный состав его соответствует такому тримеру:



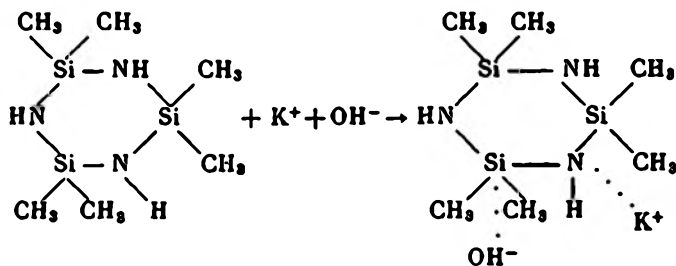
Такой же продукт был выделен и при нагревании гексаметилциклотрисилазана в присутствии едкого калия при температуре 220°C . При проведении реакции при более высоких температурах образуются стеклоподобные продукты, из которых кристаллические соединения выделить не удается. В процессе реакции выделяется метан и в незначительном количестве аммиак.

Исследование кинетики реакции гексаметилциклотрисилазана в присутствии едкого калия при различных температурах показало, что в процессе реакции метан выделяется в начале с большей скоростью, а затем выделение метана идет медленно. Количество выделенного метана зависит не только от времени нагревания, но и от температуры реакции. Это наблюдается при всех исследованных температурах реакции. Аммиак выделяется только в начале реакции и в незначительном количестве независимо от температуры. При температуре реакции 330°С за 25 час. выделяется более 1,5 г-моля метана на 1 г-моль гексаметилциклотрисилазана, т. е. около 25% всех метильных групп в циклах. В результате реакций получаются полимеры с различными температурами плавления.

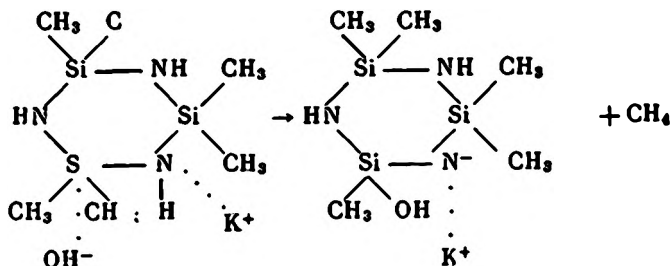
Для полимера, полученного при температуре 270°С с температурой плавления в капилляре 120—125°С была определена температура стеклования, которая составляла 130°С. Полученные полимеры не обладают эластическими свойствами при комнатной температуре; они представляют собой твердые хрупкие стеклообразные продукты с относительно высокими температурами стеклования.

Такое отличие свойств полученных полимеров в сравнении с полидиметилсилоксаном трудно было бы объяснить только заменой кислорода на группу —NH—. Так, известно, что замена кислорода на группу —NH— в низкомолекулярных соединениях незначительно изменяет их физические свойства. Кроме того, при действии на октаметилциклотетрасилазан другим катализатором ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{N}$) получают полимеры, которые при комнатной температуре имеют свойства, близкие к свойствам полидиметилсилоксана, полученного каталитической полимеризацией.

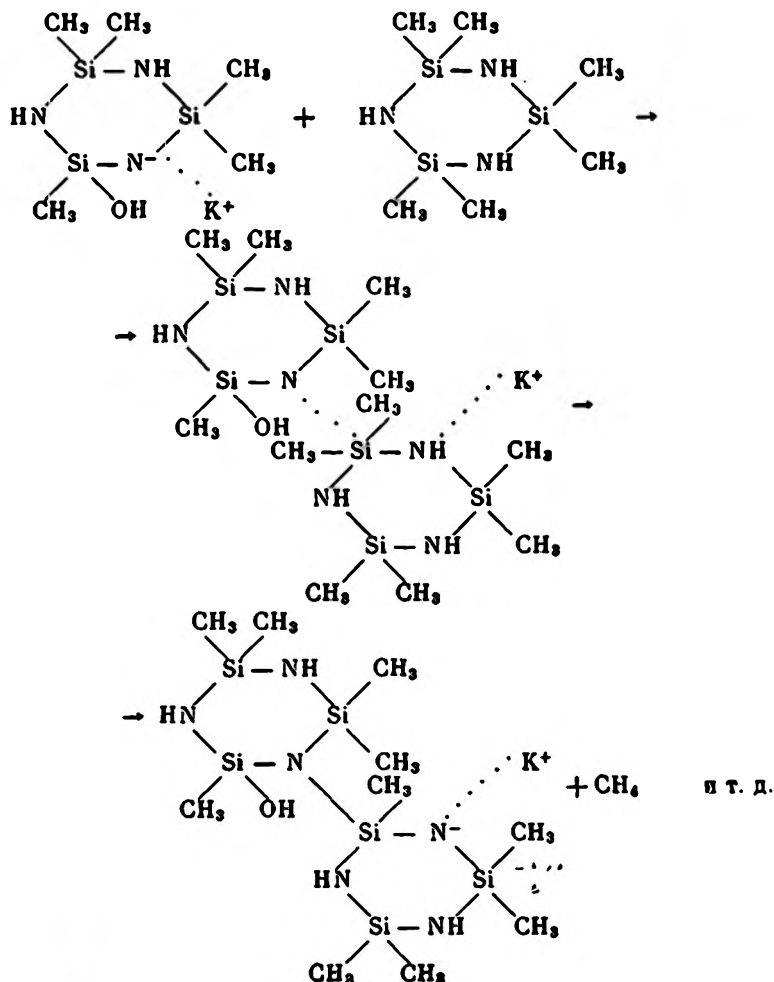
Выделение метана в процессе превращения гексаметилциклотрисилазана и октаметилциклотетрасилазана в количества, находящихся в прямой зависимости от температуры плавления полимера, показывает, что образование полимеров при действии каталитических количеств щелочей на гексаметилциклотрисилазан и октаметилциклотетрасилазан протекает не через размыкание циклов, а по другому механизму. Вероятно, под действием щелочи происходит координация гидроксид-иона с атомом кремния по реакции



В образующемся переходном комплексе в результате перераспределения электронной плотности ослабляется одна из связей Si—C у атома кремния, в результате чего отщепляется метан с образованием отрицательно заряженного иона:



Дальнейший процесс протекает через взаимодействие ионов циклосилазанов по реакции



Конденсацией при высокой температуре получают полимеры с температурой стеклования 400 и 500°.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрянов. ЖОХ, 8, 1255 (1938).
2. F. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 71, 2918 (1949).
3. W. Patnode, D. Wilcock. J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
4. A. Saubert, R. Warneke. Ztschr. anorg. Chem., 259, 109 (1949); W. Chubb, A. Stevens. J. Am. Chem. Soc., 72, 3178 (1950).
5. R. Altion, A. Loebl, F. Eirich. J. Am. Chem. Soc., 72, 5705 (1950).
6. К. А. Андрянов, М. В. Соболевский. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз, 1949, стр. 175, 183.
7. К. А. Андрянов, Н. Н. Соколов. ДАН СССР, 82, 909 (1952).
8. К. А. Андрянов, С. А. Павлов. ДАН СССР, 88, 811 (1953).
9. К. А. Андрянов. ЖОХ, 8, 1255 (1938).
10. M. Hunter, J. Hyde. J. Am. Chem. Soc., 68, 2284 (1946).
11. К. А. Андрянов. ЖОХ, 16, 633 (1946).
12. К. А. Андрянов, М. В. Соболевский. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз, 1949, стр. 158.
13. В. В. Коршак, С. Р. Рафляков. Химия высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1950.
14. Н. А. Домпин. Строение циклических соединений в свете теории и пражения. Л., ОНТИ, 1936.

15. F. Carothers, G. Hill. J. Am. Chem. Soc., 55, 504 (1933).
16. L. Frevel, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 67, 2275 (1945).
17. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 39, 469 (1907).
18. А. Е. Фаворский. Сборник избранных трудов, посвященных 50-летию научной деятельности. Л., ОНТИ, 1934, стр. 183.
19. С. С. Наметькин. ЖРФХО, 55, 499 (1924).
20. Канад. пат. 515205; РЖХим, 1956, 76386.
21. Пат. ФРГ 926811; РЖХим, 1956, 48800.
22. Пат. США 2689843; РЖХим, 1955, 41727.
23. Пат. США 2727875; РЖХим, 1956, 66649.
24. D. Wilcock. J. Am. Chem. Soc., 68, 691 (1946).
25. К. А. Андрианов. ЖОХ, 8, 1255 (1938).
26. M. Hunter, J. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., 68, 667 (1946).
27. T. Alfrey, F. Hopp, H. Mark. J. Polymer Sci., 1, 102 (1946).
28. Канад. пат. 491841; РЖХим, 1955, 17602.
29. Канад. пат., 504617; РЖХим, 1955, 53684.
30. Пат. ФРГ 900497; РЖХим, 1955, 30370.
31. Пат. ФРГ 887124; РЖХим, 1955, 30376.
32. Франц. пат. 1041648; РЖХим, 1956, 10745.
33. Японск. пат. 1297; РЖХим, 1956, 45052.
34. Пат. США 2676091; РЖХим, 1956, 7785.
35. Швейц. пат. 289679; РЖХим, 1955, 38900.
36. Швейц. пат. 287225; РЖХим, 1955, 22520.
37. Англ. пат. 693103; РЖХим, 1955, 27393.
38. Пат. США 2642411; РЖХим, 1955, 2979.
39. Пат. США 2641589; РЖХим, 1955, 8524.
40. Пат. США 2661348; РЖХим, 1955, 22522.
41. Англ. пат. 690595; РЖХим, 1954, 35241.
42. Японск. пат. 1098; РЖХим, 1955, 22517.
43. Канад. пат. 492793; РЖХим, 1955, 22523.
44. Японск. пат. 139; РЖХим, 1956, 14508.
45. Канад. пат. 513910; РЖХим, 1956, 76388.
46. Японск. пат. 4974; РЖХим, 1956, 5349.
47. Пат. ФРГ 907602; РЖХим, 1955, 41724.
48. Франц. пат. 1042915; РЖХим, 1955, 53686.
49. Франц. пат. 1059280; РЖХим, 1955, 56877.
50. Франц. пат., 1034072; РЖХим, 1955, 12854.
51. Пат. ФРГ 880488; РЖХим, 1956, 17608.
52. Японск. пат. 4940; РЖХим, 1955, 53698.
53. Англ. пат. 695462; РЖХим, 1955, 38899.
54. Австрал. пат. 161930; РЖХим, 1956, 23466.
55. Австр. пат. 174921; РЖХим, 1955, 50559.
56. Канад. пат. 497891; РЖХим, 1955, 33231.
57. Пат. США, 2647911; РЖХим, 1955, 2980.
58. Швейц. пат. 297401; РЖХим, 1956, 56188.
59. Франц. пат. 1028502; РЖХим, 1955, 30471.
60. Пат. ФРГ 896980; РЖХим, 1956, 17682.
61. R. Action, A. Loebe, F. Eirich. J. Am. Chem. Soc., 72, 5705 (1950).
62. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1033 (1954).
63. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов. Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 808 (1957).
64. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Павлов. ДАН СССР, 102, 85 (1955).
65. Пат. ФРГ 882400; РЖХим, 1955, 56338.
66. S. W. Kantor, R. C. Osthoff, D. T. Hurd. J. Am. Chem. Soc., 77, 1685 (1955).
67. Пат. США 2678938; РЖХим, 1956, 30262.
68. Австрал. пат. 149747; РЖХим, 1954, 22765.
69. Англ. пат. 691486; РЖХим, 1955, 41720.
70. Англ. пат. 706719; РЖХим, 1955, 53766.
71. Пат. США 2676182; РЖХим, 1956, 17609.
72. Пат. ФРГ 912756; РЖХим, 1955, 53685.
73. Канад. пат. 498985; РЖХим, 1955, 53692.
74. Пат. США 2714115; РЖХим, 1956, 30735.
75. Канад. пат. 500485; РЖХим, 1956, 27235.
76. Пат. США 2757189; С.А., 51, 1653 (1957).
77. E. G. Rochow, K. Gengold. J. Am. Chem. Soc., 76, 4852 (1954).
78. В. С. Фихтенгольц, К. А. Ржендаицкая, А. Л. Клебавский. ЖОХ, 27, 2984 (1957).

79. Пат. США 2628213; РЖХим, 1954, 28089.
80. Канад. пат. 497726; РЖХим, 1955, 36081.
81. Пат. США 2718483; РЖХим, 1956, 76391.
82. Пат. США 2706190; РЖХим, 1956, 27232.
83. Пат. США 2645624; РЖХим, 1955, 4579.
84. Пат. США 2714099; РЖХим, 1956, 30734.
85. Пат. США 2645628; РЖХим, 1955, 17603.
86. Англ. пат. 707587, 707564; РЖХим, 1956, 2295.
87. Франц. пат. 1040941; РЖХим, 1955, 38492.
88. Франц. пат. 10307037; РЖХим, 1955, 22532.
89. Пат. США 2636896; РЖХим, 1954, 45654.
90. Пат. США 2689859; РЖХим, 1955, 53682.
91. Канад. пат. 492790; РЖХим, 1955, 44651.
92. Пат. США 2485928; С. А., 44, 3007 (1950).
93. К. Д. Петров, М. И. Иткина. ЖОХ, 17, 220 (1947).
94. Пат. США 2382082; С. А., 40, 148 (1946).
95. C. Young, P. Servais, C. Currie, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
96. T. Alfrey, F. Hohn, H. Mark. J. Polymer Sci., 1, 102 (1946).
97. L. Sommer, D. Bailey, W. Strong, F. Whitmore. J. Am. Chem. Soc., 68, 1881 (1946).
98. C. A. Burkhard, B. Decker, D. Harker. J. Am. Chem. Soc., 67, 2174 (1945).
99. М. М. Котоп. ЖПХ, 12, 134 (1939).
100. К. А. Андриянов, Б. М. Брейтман. ЖОХ, 17, 1528 (1947).
101. C. A. Burkhard. J. Am. Chem. Soc., 67, 2173 (1945).
102. L. H. Tyler, L. Sommer, F. Whitmore. J. Am. Chem. Soc., 70, 2876 (1948).
103. F. Price. J. Am. Chem. Soc., 70, 871 (1948).
104. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 3996 (1955).
105. К. А. Андриянов, В. А. Одивец. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 684 (1957).
106. К. А. Андриянов, М. Б. Фромберг. ЖПХ, № 1, 12 (1958); E. Warrick, M. Hunter, A. Baggy. Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
107. К. А. Андриянов, С. И. Джончельская, Ю. К. Петрашко. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2. Л., ЦБТИ, 1958, стр. 45; M. Hunter, J. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., 68, 2284 (1946).
108. R. Kribble, J. Elliot. J. Am. Chem. Soc., 68, 2291 (1946).
109. Пат. США 2494940; С. А., 43, 667 (1949).
110. К. А. Андриянов, С. А. Голубцов, Н. Н. Соколов. Сб. Высокомолекулярные соединения, № 12 М., Госхимиздат, 1952.
111. Пат. США 2449572; С. А., 43, 440 (1949).
112. Пат. США 2521672; С. А., 45, 2260 (1951).
113. Пат. США 2528606; С. А., 45, 1810 (1951).
114. Пат. США 2588393; С. А., 46, 4853 (1952).
115. Н. Н. Соколов. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М., Госэнергоиздат, 1959.
116. К. А. Андриянов, С. Е. Якушкина. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 457 (1960).
117. К. А. Андриянов, И. А. Курашева. ДАН СССР, 126, 997 (1959).
118. В. В. Коршак. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1953.
119. Б. В. Максоров. Труды Конференции по электроизоляционным материалам. М.—Л., ОНТИ, 1930, стр. 128.
120. D. Scott. J. Am. Chem. Soc., 68, 356 (1946).
121. К. А. Андриянов, Д. Я. Живкин, А. Г. Кузнецова. ЖОХ, 29, 1504 (1959).
122. К. А. Андриянов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, № 6, 1033 (1954).
123. К. А. Андриянов, Н. Н. Соколов, Т. Н. Ганкина. ЖОХ, 26, 1691 (1956).
124. К. А. Андриянов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева. ЖОХ, 26, 1102 (1956).
125. Н. Н. Соколов. Методы синтеза полпорганосилоксанов. М., Госэнергоиздат, 1959, стр. 105.
126. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андриянов. ЖОХ, 29, 1270 (1959).
127. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андриянов. ЖОХ, 29, 1279 (1959).
128. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андриянов. ЖОХ, 29, 1508 (1959).

129. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов. ЖОХ, 29, 1518 (1959).
130. Н. С. Лезнов, С. А. Сабун, К. А. Андрианов. ЖОХ, 29, 1514 (1959).
131. A. Gilbert, S. Kantor. J. Polymer Sci., 40, 35 (1959).
132. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкин. Выходимол. соедин., 2, 1508 (1960).
133. Франц. пат. 1072503; РЖХим, 1956, 30736.
134. Франц. пат. 1036843; РЖХим, 1955, 41312.
135. P. D. George, J. R. Elliott. J. Am. Chem. Soc., 77, 3493 (1955).
136. Пат. США 2662909; РЖХим, 1955, 22527.
137. Пат. ФРГ 933230; РЖХим, 1956, 59752.
138. L. Sommer, W. English, I. Ansul, D. Vivona. J. Am. Chem. Soc., 77, 2485 (1955).
139. M. Prober. J. Am. Chem. Soc., 77, 5180 (1955).
140. L. Sommer, R. Piosch. J. Am. Chem. Soc., 75, 6337 (1953).
141. Франц. пат. 1080089; РЖХим, 1955, 50565.
142. Канад. пат. 515205; РЖХим, 1956, 75386.
143. Пат. ФРГ 880487; РЖХим, 1955, 41722.
144. Канад. пат. 496624; РЖХим, 1955, 30368.
145. Англ. пат. 705639; РЖХим, 1955, 35666.
146. Пат. США 2644805; РЖХим, 1954, 24439.
147. Пат. ФРГ 891330; РЖХим, 1956, 44973.
148. Пат. США 2689843; РЖХим, 1955, 41727.
149. Пат. ФРГ 930481; РЖХим, 1956, 76387.
150. Пат. ФРГ 934910; РЖХим, 1956, 59755.
151. Канад. пат. 503078; РЖХим, 1955, 30369.
152. Канад. пат. 503092; РЖХим, 1955, 44648.
153. Канад. пат. 500498; РЖХим, 1955, 30374.
154. Канад. пат. 503076; РЖХим, 1955, 30367.
155. Канад. пат. 500018; РЖХим, 1956, 2299.
156. Канад. пат. 495019; РЖХим, 1956, 5293.
157. Канад. пат. 500017; РЖХим, 1956, 2298.
158. Пат. США 2634284; РЖХим, 1954, 19145.
159. Канад. пат. 500159; РЖХим, 1956, 17610.
160. Японск. пат. 1097; РЖХим, 1956, 52685.
161. Пат. США 2634252; РЖХим, 1954, 13835.
162. Пат. ФРГ 910341; РЖХим, 1956, 5295.
163. Швейц. пат. 295650; РЖХим, 1955, 56876.
164. Пат. ФРГ 886075; РЖХим, 1955, 53694.
165. Канад. пат. 500486; РЖХим, 1956, 27233.
166. Франц. пат. 1032011; РЖХим, 1955, 47596.
167. Пат. США 2647881; РЖХим, 1955, 8523.
168. Пат. США 2676948; РЖХим, 1956, 23923.
169. Пат. США 2676163; РЖХим, 1956, 17611.
170. Франц. пат. 1042019; РЖХим, 1955, 30373.
171. Пат. ФРГ 926811; РЖХим, 1955, 48800.
172. Австр. пат. 174735; РЖХим, 1956, 23617.
173. Пат. США 2727875; РЖХим, 1956, 66649.
174. Пат. США 2687388; РЖХим, 1955, 53767.
175. Англ. пат. 698300; РЖХим, 1955, 44645.
176. Англ. пат. 716293; РЖХим, 1956, 11219.
177. Швейц. пат. 289995; РЖХим, 1955, 47590.
178. Канад. пат. 495377; РЖХим, 1955, 53691.
179. Шведск. пат. 139912; РЖХим, 1955, 47597.
180. Пат. ГДР 3925; РЖХим, 1955, 22516.
181. С. И. Дженчельская, К. А. Андрианов, Ю. К. Петрашко. ЖОХ, 28, 685 (1958).
182. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2. Л., ЦБТИ, 1958, стр. 45.
183. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко. Пластические массы, № 3, 20 (1960).
184. S. Pinner, V. Wucherley. Plastics, 23, 27 (1958).
185. К. А. Андрианов, А. И. Глухова. Хим. пром., № 6, 347 (1957).
186. A. Gray. Mater. and Methods, № 1, 42 (1955).
187. Rubber World, № 2, 133 (1955).
188. К. А. Андрианов, О. И. Грнбапова, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколова, Сунь Шу-мэн. Выходимол. соедин., 2, 521 (1960).
189. S. Nitzsche, M. Wick. Ang. Chem., 15, 515 (1957).
190. R. C. Servais, J. H. Riley. Rubber and Plast. Age, 38, 690 (1957).

191. И. К. Ставицкий. Хим. наука и пром., 2, 331 (1957).
192. Н. Б. Бараповская, А. А. Берлици, М. З. Захарова, А. И. Мазанин. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2. Л., ЦБТИ, 1958.
193. Англ. пат. 2469883; С. А., 43, 5624 (1949).
194. Англ. пат. 618452; С. А., 43, 5625 (1949).
195. Англ. пат. 2448756; С. А., 43, 432 (1948).
196. Пат. США 2484595; С. А., 44, 240 (1950).
197. Англ. пат. 618451; С. А., 43, 5624 (1949).
198. Пат. США 2457688; С. А., 43, 2608 (1949).
199. E. Rochow. An introduction to the chemistry of the silicones. N. Y., 1951.
200. А. Я. Королев, К. А. Андриянов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская. ДАН СССР, 89, 65 (1953).
201. C. Weir, W. Lesser, L. Wood. J. Res. Nat. Bur. Standards, 44, 367 (1950).
202. J. Aston. Ind. Eng. Chem., 34, 514 (1942).
203. W. Roth. J. Am. Chem. Soc., 69, 474 (1947).
204. W. Roth, D. Harker. Acta crystallogr., 1, 34 (1948).
205. M. Hunter, J. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., 68, 667 (1946).
206. D. Scott. J. Am. Chem. Soc., 68, 356 (1946).
207. P. Flory. J. Reiner chem. Phys., 11, 521 (1943).
208. C. Doede, A. Panogrossi. Ind. Eng. Chem., 39, 1372 (1947).
209. H. Fox, P. Taylor, W. Zisman. Ind. Eng. Chem., 39, 1401 (1947).
210. M. Hunter, M. Gordon, A. Barry, J. Hyde, R. Heidenrich. Ind. Eng. Chem., 39, 1389 (1947).
211. D. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts and Sci., 77, 115 (1949).
212. N. Wright, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
213. R. Sauer, D. Mead. J. Am. Chem. Soc., 68, 1794 (1946).
214. C. Hurd. Ind. Eng. Chem., 38, 384 (1946).
215. W. Pathode, D. Wilcock. J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
216. C. Young, P. Servais. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
217. R. Ewell, H. Eyring. Chem. Phys., 5, 726 (1950).
218. A. Barry. J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
219. P. Flory, F. Fox. J. Polymer Sci., 5, 745 (1950).
220. M. Hewing. Trans. Faraday Soc., 46, 613 (1950).
221. Пат. США 2457688; С. А., 43, 2808 (1949).
222. Англ. пат. 594485; С. А., 42, 3256 (1948).
223. Пат. США 2452216; С. А., 43, 2026 (1949).
224. Пат. США 2469883; С. А., 43, 5624 (1949).
225. Англ. пат. 618452; С. А., 43, 5626 (1949).
226. Пат. США 2472629; С. А., 43, 6464 (1949).
227. Пат. США 2492129; С. А., 44, 2271 (1950).
228. Пат. США 2454759; С. А., 43, 2036 (1949).
229. S. Hundert. Ind. Eng. Chem., 40, 1877 (1948).
230. Пат. США 2480620; С. А., 43, 9520 (1949).
231. В. Бажант, В. Хваловский, И. Ратоуский. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960, стр. 169.
232. H. Fletcher, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 71, 2922 (1949).
233. К. А. Андриянов. Кремнийорганические полимерные соединения. М., Госэнергоиздат, 1946.
234. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов. Высокомолекулярные соединения, 1, 1496 (1959).
235. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2. Л., ЦБТИ, 1958, стр. 57.
236. Rubber World, 135, 124 (1956).
237. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 3990 (1955).
238. M. Sprung, F. Guenther. J. Am. Chem. Soc., 77, 6045 (1955).
239. A. Barry, W. Daudt. J. Am. Chem. Soc., 77, 4248 (1955).
240. К. А. Андриянов, В. А. Одинец. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 684 (1957).
241. К. А. Андриянов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1033 (1954).
242. Англ. пат. 603076; С. А., 43, 442 (1949).
243. Пат. США 2504839; С. А., 44, 6196 (1950).
244. Пат. США 2462640; С. А., 43, 4517 (1949).
245. Пат. США 2432891; С. А., 44, 2221 (1950).
246. Англ. пат. 638313; С. А., 44, 8166 (1950).
247. Пат. США 2501525; С. А., 44, 3841 (1950). Англ. пат. 621883; С. А., 43, 6464 (1949).
248. Пат. США 2456627; С. А., 43, 2030 (1949).
249. Пат. США 2398672; С. А., 40, 3767 (1946).

- 250. Пат. США 2470497; С. А., 43, 6864 (1949).
- 251. Пат. США 2470479; С. А., 43, 6864 (1949).
- 252. Канад. пат. 500485; РЖХим, 1956, 27235.
- 253. J. Infiesta, G. Gusman. An. Real soc. esp. fis y quim Ser B., 45, 495 (1949); С. А., 44, 4415 (1950).
- 254. Англ. пат. 591149; С. А., 42, 586 (1948).
- 255. Пат. США 2505431; С. А., 6674 (1950).
- 256. Пат. США 2462640; С. А., 43, 4517 (1949).
- 257. Пат. США 2499865; С. А., 44, 6676 (1950). Пат. США 2906616; С. А., 44, 7092 (1950).
- 258. Англ. пат. 608955; С. А., 43, 3237 (1949).
- 259. Пат. США 2308196; С. А., 44, 8165 (1950).
- 260. Пат. США 2476132; С. А., 43, 8210 (1949).
- 261. Пат. США 2460799; С. А., 43, 3233 (1949).
- 262. Пат. США 2449572; С. А., 43, 440 (1949).
- 263. К. А. Андреев, А. А. Жданов. Высокомолекулярное соединение, 2, 1071 (1960).
- 264. К. А. Андреев, Г. Я. Румба. Высокомолекулярное соединение, 4, 1060 (1962).

Глава IV

ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНЫ

В этой главе рассматриваются высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи молекулы наряду с атомами кремния и кислорода, также и атомы бора, алюминия, германия, титана, олова, свинца, сурьмы, фосфора, висмута и др. К этим полимерам относятся: полиалюмоорганосилоксаны, содержащие в главной цепи молекул группы

>Si-O-Al< ; полибороорганосилоксаны, содержащие в главной цепи

группы >Si-O-B< ; полтитаноорганосилоксаны, имеющие группы

>Si-O-Ti< ; полиоловоорганосилоксаны, содержащие группы

>Sn-O-Si< ; полигерманийорганосилоксаны, содержащие в главной

цепи группы >Ge-O-Si< ; полисвинцеорганосилоксаны с группами

-Pb-O-Si< ; полифосфорорганосилоксаны, имеющие в составе главной

цепи группы >Si-O-P(=O)< ; поливисмуторганосилоксаны с цепями мо-

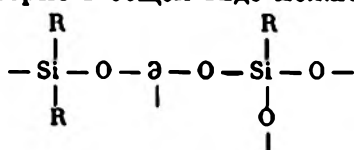
лекул типа >Si-O-Bi< ; полисурьмаорганосилоксаны, содержащие

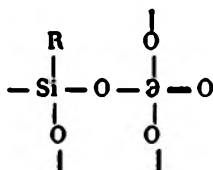
звенья >Si-O-Sb(=O)< ; поливанадийорганосилоксаны, имеющие груп-

пы O=V-O-Si< , поликобальторганосилоксаны и полиникельорганосилоксаны, в цепях молекул которых содержатся группы -Co-O-Si<

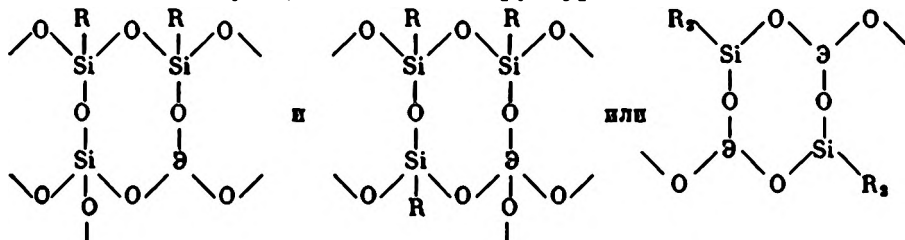
и -Ni-O-Si< .

Высокомолекулярные соединения, главные цепи молекул которых построены из атомов кремния, кислорода и неорганических элементов, могут иметь различную структуру. Эти полимеры могут иметь разветвленные цепи молекул, которые в общем виде можно представить так:





Известны также циклолинейные и циклоразветвленные полиэлементоорганосилоксаны следующей типичной структуры:



Это своеобразие структур главных цепей молекул полиэлементоорганосилоксанов в значительной степени определяет их свойства.

Известно, что в результате изучения физики и химии органических высокомолекулярных соединений установлена определенная зависимость между структурой главных цепей полимерных молекул и их некоторыми важнейшими свойствами. Такие свойства полимеров, как способность растворяться в органических растворителях и плавиться при нагревании, обычно взаимно связаны и зависят главным образом от структуры молекулярных цепей. Высокомолекулярные соединения, главные цепи молекул которых имеют линейное или разветвленное строение, как правило, растворяются в органических растворителях и плавятся при нагревании. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых имеют спирную или пространственную структуру, обычно не плавятся при нагревании и не растворяются в растворителях.

Такую взаимную связь между структурой главных цепей больших молекул, их растворимостью и плавлением можно наблюдать на многих примерах среди различных классов органических высокомолекулярных соединений — полиэфиров, фенолформальдегидных, мочевино-меламинформальдегидных смол, эпоксидных и других полимеров. Все эти полимеры обладают растворимостью и плавлением в начальной стадии, когда полимерные молекулы имеют линейную или разветвленную структуру. Однако при дальнейших превращениях, которые обычно протекают с незначительным изменением химического состава и главным образом в результате сшивания полимерных линейных молекул в пространстве, они теряют растворимость и способность плавиться при нагревании.

В случае непредельных высокомолекулярных соединений (непредельные полиэфиры, сополимеры ди- и трифункциональных непредельных соединений и т. д.) также можно получить полимеры, которые хорошо растворяются и плавятся; молекулярные цепи таких полимеров имеют линейное или разветвленное строение. При дальнейших химических превращениях в результате полимеризации линейных молекул за счет двойных связей эти сополимеры без изменения химического состава переходят из линейных в спирные и пространственные продукты. Этот процесс всегда сопровождается потерей растворимости и способности плавиться.

Значительное влияние на указанные свойства линейных полимеров оказывают водородные связи (трудная растворимость некоторых полимеров) или жесткость молекул и плотность упаковки цепей (политетрафторэтилен, полиэтилен). Однако в этих случаях связь между плавлением, растворимостью и структурой цепей полимерных молекул сохраняется. При изучении свойств полимеров с неорганическими цепями молекул, где молекулярные цепи построены из атомов кремния кислорода и неорга-

ногенных элементов, были обнаружены некоторые особенности в их свойствах.

Так, например, полиалюмоорганосилоксаны, молекулы которых содержат группировки $\text{—}\text{Si—O—Al—}$ в главных цепях, или полиалю-

ноорганосилоксаны, содержащие группы $\text{—}\text{Si—O—Ti—}$, обладают очень

хорошей растворимостью в неполярных органических растворителях, как, например, в бензоле или толуоле, но в то же время они не плавятся до 600°C. [1]. Это обстоятельство заставляет более тщательно изучить причины такого несоответствия между растворимостью и плавлением полимеров.

Термомеханические кривые, снятые для растворимого полиалюмофенилсилоксана и полиалюмоэтилсилоксана, являются типичными для полимеров с пространственной структурой молекул (рис. 99). Такое несоответствие между растворимостью и плавлением у полиалюмофенил- и полиалюмоэтилсилоксанов

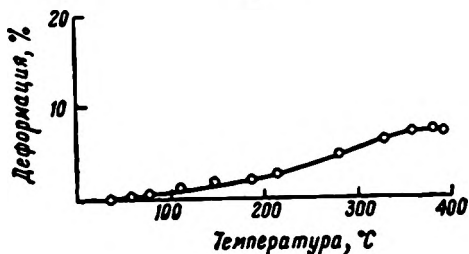


Рис. 99. Термомеханическая кривая для полиалюмофенилсилоксана.

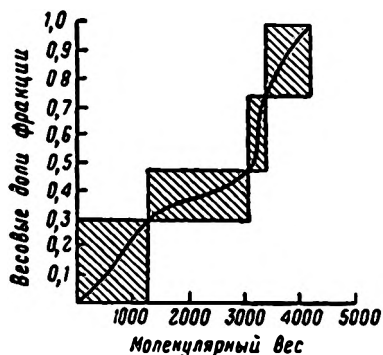


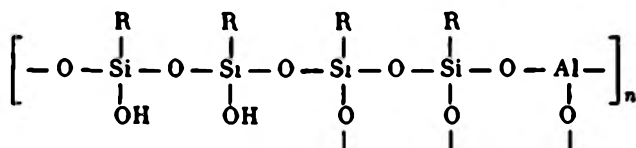
Рис. 100. Интегральная кривая распределения молекулярных весов полиалюмофенилсилоксана.

при относительно невысоком молекулярном весе (рис. 100) связано с особенностями структуры цепей полимера. Химический анализ полиалюмофенилсилоксана и определение молекулярного веса показывают, что полиалюмофенилсилоксан содержит 49,26% С; 4,23% Н; 18,51% Si; 4,26% Al и 5,53% гидроксильных групп. Это соответствует отношению $\text{Si/Al} = 4,1$.

Молекулярный вес неплавкого полиалюмофенилсилоксана равен 2400. Фракционирование полимера из раствора в четыреххлористом углеводе осаждением петролейным эфиром показывает, что выделенные фракции имеют минимальный молекулярный вес 1200, а максимальный ~ 4 000. Это видно из интегральной

кривой распределения молекулярных весов полиалюмофенилсилоксана (рис. 100).

Химический состав полимера соответствует такой формуле звена цепи:



Молекулярный вес такого звена равен 585, а коэффициент n равен 4,1. Вычисленное содержание элементов из формулы звена цепи составляет 49,25% С; 3,76% Н; 19,15% Si; 4,62% Al и 5,81% гидроксильных групп.

Легко видеть, что такое звено цепи является составной частью сложной циклической или пространственной полимерной молекулы. Растворимость и невысокий молекулярный вес полимера исключают предположение о пространственной структуре молекулы. Циклическая структура

полимерной молекулы легко объясняет хорошую растворимость полимера в обычных органических растворителях.

Полиалюмоэтилсилоксан имеет такие же свойства, как и полиалюмофенилсилоксан; он не плавится при нагревании, но растворяется в четыреххлористом углероде, хлорбензоле, ацетоне и этиловом спирте, частично растворяется в толуоле, бензоле и петролейном эфире. Следовательно, полиорганометаллоилоксаны, в частности полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан, имеют сложную циклическую структуру. Они в отличие от известных полимеров, имеющих линейную или спирную и пространственную структуру молекул, не имеют взаимной связи между растворимостью и плавлением. Эти полимеры хорошо растворяются в органических растворителях, но температура плавления их лежит выше температуры разложения, как у неплавких полимеров с пространственной структурой молекул [3]. Такое свойство полимеров может представлять большой технический интерес.

Интересные данные для выяснения структуры главных цепей молекул полиметаллоорганосилоксанов были получены при изучении колебательных спектров полиалюмометилсилоксана, полиалюмоэтилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана, полтитанометилсилоксана, полтитаноэтилсилоксана и полтитанофенилсилоксана [2].

Были изучены спектры поглощения мономерных соединений: *трис*-(триметилсилокси)алюминия, *трис*-(триэтилсилокси)алюминия и *тетракис*-(триэтилсилокси), титана содержащих связи >Si-O-Al< и >Si-O-Ti< , а также полимеров — полиметилсилоксана, полиэтилсилоксана и полифенилсилоксана, содержащих только связи >Si-O-Si< .

Объектами исследования служили *трис*-(триметилсилокси)алюминий $\text{Al[OSi(CH}_3)_3]_3$ с т. пл. 98—100°C, растворимый в бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде; *трис*-(триэтилсилокси)алюминий $\text{Al[OSi(C}_2\text{H}_5)_3]_3$ с т. пл. 327°C, растворимый в бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде; *тетракис*-(триэтилсилокси)титан $\text{Ti[OSi(C}_2\text{H}_5)_3]_4$; полиметилсилоксан $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,6})_n$, полученный гидролизом метилтрихлорсилана; полиэтилсилоксан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,6})_n$, полученный гидролизом этилтрихлорсилана.

Инфракрасные спектры поглощения были сняты на спектрометре ИКС-11 с фоторегистрацией спектров, с призмами из фтористого лития и каменной соли. В качестве источника излучения использовался штифт ИКР-1 (типа Нернста).

Соединения исследовались в виде 10%-ных растворов в четыреххлористом углероде и бензоле, а также в виде пасты в четыреххлористом углероде и в медицинском вазелиновом масле. В последнем случае толщина слоя не контролировалась.

Спектры поглощения, наблюдавшиеся в области 1200—800 см^{-1} для *трис*-(триметилсилокси)алюминия, *трис*-(триэтилсилокси)алюминия, *тетракис*-(триэтилсилокси)титана, полиалюмометилсилоксана, полиалюмоэтилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана, полтитанометилсилоксана, полтитаноэтилсилоксана, полтитанофенилсилоксана, полиметилсилоксана, полиэтилсилоксана и полифенилсилоксана изображены на рис. 101—103.

Для *трис*-(триметилсилокси)алюминия наблюдается интенсивная полоса при 1064 см^{-1} . Сопоставление этой частоты с частотой 1065 см^{-1} , отнесенной к колебанию связи >Si-O в *тетракис*-(триметилсилокси)силане $\text{Si[OSi(CH}_3)_3]_4$ и гексаметилдисилоксане, даст возможность предполо-

жить сходство колебаний связи >Si-O- в группах >Si-O-Si< и >Si-O-Al< . Замена кремния на алюминий не вызывает заметных изменений частоты колебаний этой связи.

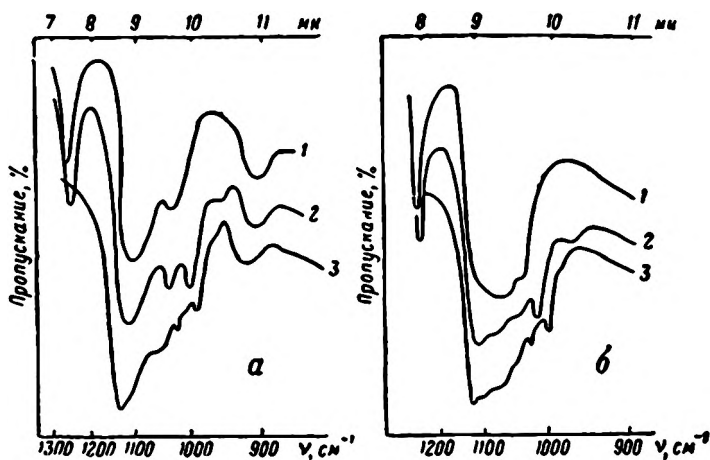


Рис. 101. Инфракрасные спектры поглощения:

а. 1 — полиалюмометилсилоксан; 2 — полиалюмоэтилсилоксан; 3 — полиалюмофенилсилоксан. б. 1 — полтитанометилсилоксан; 2 — полтитаноэтилсилоксан; 3 — полтитанофенилсилоксан.

Это подтверждается и наблюдаемой для *трис*-(триметилсилокси)алюминия частотой 845 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи >Si-C< в группе $\text{-Si(CH}_3)_3$, которая равна частоте колебания связи >Si-C<

для такой же группы в гексаметилдисилоксане и *тетракис*-(триметилсилокси)силане.

Для *трис*-(триэтилсилокси)алюминия наблюдается некоторое понижение частоты колебания связи >Si-O- до 1055 см^{-1} , что может быть объяснено увеличением углеродного радикала (для сравнения на рисунке приведен спектр гексаэтилдисилоксана).

В спектре *тетракис*-(триэтилсилокси)титана $\text{Ti[OSi(C}_2\text{H}_5)_3]_4$ поглощения в интервале $1070\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ вообще не наблюдается. Вместе с тем появляется новая интенсивная полоса 916 см^{-1} , которая скорее всего определяется колебанием группы >Ti-O-Si< ,

что в пределах ошибки измерений совпадает с литературными данными [4] для $\text{Ti[OSi(CH}_3)_3]_3$ — 919 см^{-1} и $\text{Ti[OSi(C}_6\text{H}_5)_3]_4$ — 926 см^{-1} .

Рассмотрение спектров полиалюмометилсилоксана, полтитанометилсилоксана и полиметилсилоксана показывает, что они идентичны в области $3100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

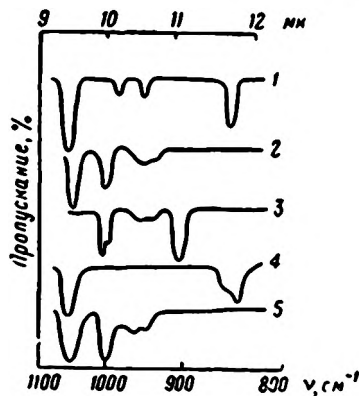


Рис. 102. Инфракрасные спектры поглощения:

1 — *трис*-(триметилсилокси)алюминия; 2 — *трис*-(триэтилсилокси)алюминия; 3 — *тетракис*-(триметилсилокси)титана; 4 — *тетракис*-(триметилсилокси)титана; 5 — гексаэтилдисилоксана.

Полналюмоэтилсилоксан, полтитаноэтилсилоксан и полиэтилсилоксан, а также полиалюмофенилсилоксан, полтитанофенилсилоксан и полифенилсилоксан имеют в тех же областях сходные между собой спектры. Для всех перечисленных полимеров различие в спектрах наблюдается только в области $1150-900\text{ см}^{-1}$.

При сравнении спектров полтитаноорганиосилоксанов с полналюмоорганиосилоксанами и полиорганиосилоксанами в интервале $1150-900\text{ см}^{-1}$ обнаружена для полтитанофенилсилоксана новая полоса при 922 см^{-1} , а для полтитанометилсилоксана и полтитаноэтилсилоксана — при 917 см^{-1} и 914 см^{-1} соответственно. Эти частоты можно отнести к связи

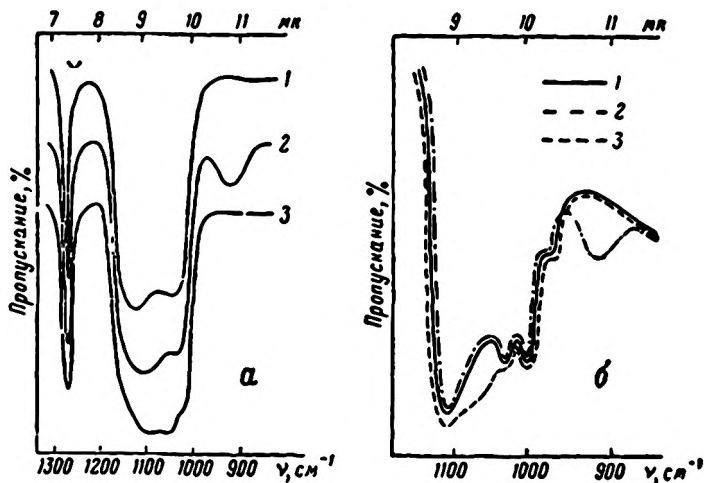
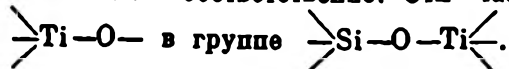


Рис. 103. Инфракрасные спектры поглощения:

а. 1 — полиметилсилоксана; 2 — полтитанометилсилоксана; 3 — полналюмометилсилоксана. б. 1 — полиэтилсилоксана; 2 — полтитанометилсилоксана; 3 — полналюмометилсилоксана.

В спектрах полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана в том же интервале ($1150-900\text{ см}^{-1}$) заметно повышение интенсивности полосы $1100-1060\text{ см}^{-1}$, которое уменьшается с уменьшением содержания алюминия в этих полимерах (рис. 104). Это поглощение можно отнести к связи $\text{>Al-O- в группе } \text{>Al-O-Si<.}$

В *трис*-(триметилсилил)алюминии и *трис*-(триэтилсилил)алюминии частота колебаний связи >Si-O- находится вблизи 1060 см^{-1} , а для полифенилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана, полтитанофенилсилоксана наблюдаются две полосы: очень интенсивная при 1099 см^{-1} и слабая при 1059 см^{-1} .

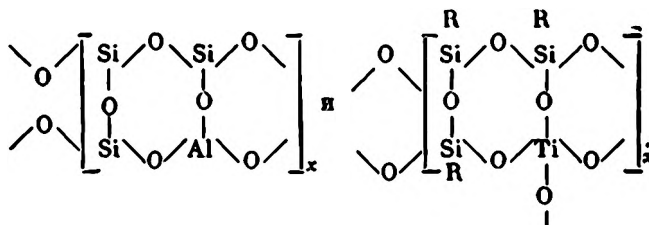
Максимум интенсивной полосы смещен, по-видимому, еще больше в сторону увеличения, но точность его определения затруднена наложением полосы поглощения фенильного радикала у атома кремния — 1130 см^{-1} . Для полиэтилсилоксана, полналюмоэтилсилоксана и полтитаноэтилсилоксана наблюдаются полосы при 1109 см^{-1} (сильная) и 1036 см^{-1} (слабая), а для полиметилсилоксана, полналюмометилсилоксана и полтитанометилсилоксана — при 1100 см^{-1} (сильная) и при 1030 см^{-1} (слабая).

Высокие частоты колебания связи >Si-O- у полифенилсилоксана, полиалюмофенилсилоксана, полтитанофенилсилоксана, а также у поли-

этилсилоксана, полиалюмоэтилсилоксана, полититаноэтилсилоксана, полиметилсилоксана, полиалюмометилсилоксана и полититанометилсилоксана могут быть результатом наличия тетрамерных силоксановых циклов, так как для циклотетрасилоксанов независимо от органических радикалов у кремния наблюдаются наиболее высокие частоты колебания связи

—Si—O— в области $1080\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ [5,6]. Появление слабого максимума в

полосе поглощения можно объяснить присутствием незначительных количеств тримерных полисилоксановых циклов и линейных участков цепи, а также взаимной ориентацией органосилоксановых циклов в пространстве. Эти данные показывают, что полиорганосилоксаны, полиалюмоорганосилоксаны и полититаноорганосилоксаны представляют собой полимеры, главные цепи молекул которых имеют циклолинейную структуру, содержащую преимущественно тетрамерные силоксановые циклы, связанные между собой через кислородные атомы:



Изучение термомеханических свойств элементоорганосилоксанов показало, что они имеют высокие температуры стеклования [7].

На рис. 105 приведены термомеханические кривые полиалюмофенилсилоксанов, имеющих различные отношения Si/Al (от 4 до 9). Как видно из рисунка, повышение содержания кремния в полимере приводит к более резкой деформации полимера при температуре выше 200°C . При переходе к полимеру, не содержащему алюминия (полифенилсилоксан) наблюдается резкое снижение температуры стеклования и чрезвычайно резкая деформация выше температуры стеклования.

На рис. 106 приведены термомеханические кривые растворимого полиалюмоэтилсилоксана ($\text{Si/Al} = 4$, молекулярный вес 40 000) и полиалюмоэтилсилоксана ($\text{Si/Al} = 4$, молекулярный вес 7200) и этих же полимеров, переведенных при нагревании в нерастворимое состояние. Кроме того, на этом же рисунке представлены термомеханические кривые для SiO_2 и неплавкой нерастворимой фенолформальдегидной смолы.

Как следует из приведенных данных, полимеры, неспособные к растворению, а также к развитию необратимых деформаций, ведут себя внешне сходно с пространственно неструктурированными растворимыми полимерами. Таким образом, полученные результаты термомеханического исследования приводят на мысль, что полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан имеют трехмерную структуру. Однако их полная растворимость в толуоле, хлорбензоле, ацетоне и этиловом спирте при комнатной температуре явно противоречит такому предположению.

Для более полного изучения структуры полимерных цепей полиалюмоорганосилоксанов были исследованы термомеханические свойства этих

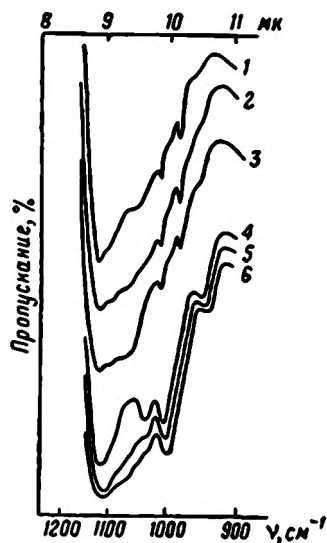


Рис. 104. Зависимость интенсивности поглощения от отношения чисел атомов кремния и алюминия в полимере:

Отношение Si/Al равно: 1 — 20; 2 — 9; 3 — 4; 4 — 25; 5 — 12; 6 — 5.

полимеров в пластифицированном состоянии. Для исследования были взяты полиалюмоэтилсилоксан с молекулярным весом 40 000 и отношением $Si/Al = 4,75$ и полиалюмофенилсилоксан с молекулярным весом 7 200 и отношением $Si/Al = 4$. Совмещение твердых хрупких полиалюмоорганосилоксанов с пластификаторами проводилось в 50%-ных растворах полимеров в бензоле. После введения соответствующего количества пластификатора растворитель удалялся сначала сушкой на воздухе (в течение 24 час.), а затем в вакууме при 20—25 мм рт. ст. и температуре

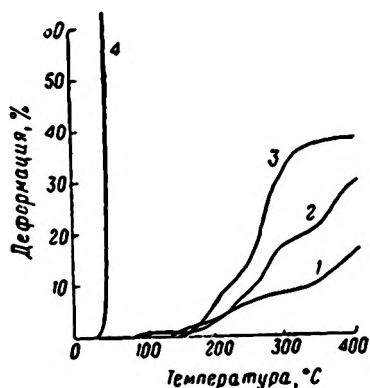


Рис. 105. Влияние отношения Si/Al на термомеханические свойства полиалюмоорганосилоксанов:

Отношение Si/Al равно: 1 — 4; 2 — 6; 3 — 9; 4 — полифенилсилоксан.

мягчению и появлению текучести при нагревании полимера до 180°C. Дальнейшая пластификация также ведет к снижению температуры текучести.

На рис. 109 приведены термомеханические кривые полиалюмофенилсилоксана, пластифицированного пентахлордифенилом. Как следует из экспериментальных данных, текучесть полимера возникает только при прибавлении к нему 50% этого пластификатора. Интересно, что 10% пластификатора практически не меняют характера размягчения полимера. При добавлении 30% пластификатора заметно повышается способность полимера к размягчению, но текучесть еще не появляется.

На рис. 110 даны термомеханические кривые полиалюмофенилсилоксана, пластифицированного дифенилом. Они свидетельствуют о том, что малая добавка пластификатора (около 10%) приводит к образованию менее деформирующегося продукта, в то время как дальнейшее повышение содержания пластификатора восстанавливает исходную деформируемость, а затем (при 35—50% дифенила) вызывает появление текучести.

Исследование термомеханических и других свойств полиалюмофенилсилоксана, главные цепи молекул которого построены из чередующихся

60—70°C. При этих условиях пластифицированные полимеры выдерживались в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

На рис. 107 изображены термомеханические кривые полиалюмоэтилсилоксана, пластифицированного трансформаторным маслом. При прибавлении к полимеру 5% трансформаторного масла уже удается перевести его в текучее состояние при температуре около 150°C. Прибавление 10 и 15% трансформаторного масла еще больше снижает температуру стеклования и температуру текучести. При прибавлении 50% трансформаторного масла полиалюмоэтилсилоксан остается жидким даже при комнатной температуре.

Термомеханические кривые полиалюмоэтилсилоксана, пластифицированного полидиэтилсилоксановой жидкостью (рис. 108), показывают, что введение 5% низкомолекулярной жидкости, близкой к полимеру по химическому составу, приводит к раз-

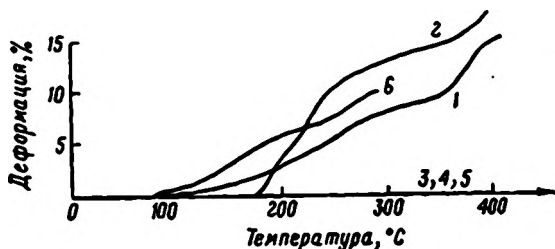
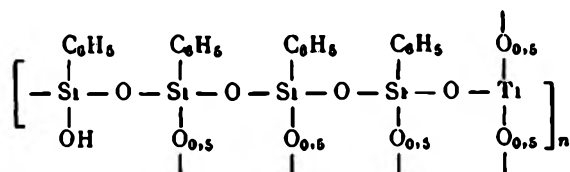


Рис. 108. Термомеханические кривые различных полимеров.

Растворимый (1) и нерастворимый (2) полиалюмофенилсилоксан; растворимый (3) и нерастворимый (4) полиалюмоэтилсилоксан; 5 — кварц; 6 — фенолформальдегидная смола (стадия С).

атомов кремния, кислорода и титана, и отвечающего эмпирической формуле



показывает, что полтитанофенилсилоксан имеет невысокую степень полимеризации. Молекулярный вес его не превышает 10 000. Он растворяется в бензоле, толуоле, дихлорэтано, хлорбензоле, четыреххлористом

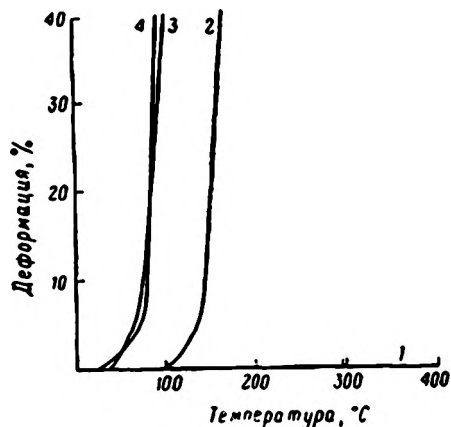


Рис. 107. Термомеханические кривые полидиметилсилоксана, пластифицированного трансформаторным маслом. Содержание пластификатора: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%

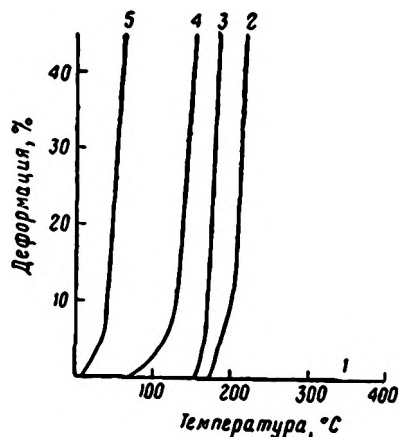


Рис. 108. Термомеханические кривые полидиметилсилоксана, пластифицированного жидкостью. Содержание пластификатора: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—50%.

углероде и других органических растворителях. Полтитанофенилсилоксан сохраняет растворимость в растворителях, даже после 15-часового

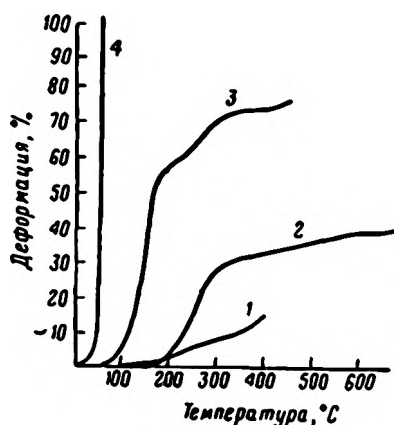


Рис. 109. Термомеханические кривые полидиметилсилоксана, пластифицированного пентахлордифенилом. Содержание пластификатора: 1—0%; 2—10%; 3—30%; 4—50%.

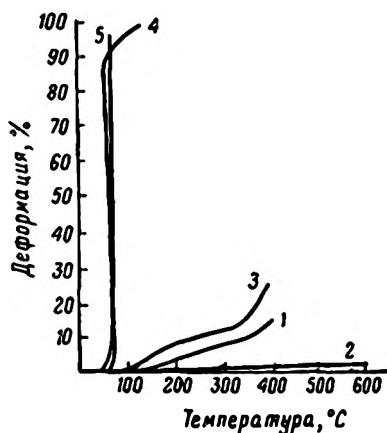


Рис. 110. Термомеханические кривые полидиметилсилоксана, пластифицированного дифенилом. Содержание пластификатора: 1—0%; 2—10%; 3—25%; 4—35%; 5—50%.

нагревания при 200°C. Однако нагревание в течение 15 мин. при 300°C снижает растворимость полимера в четыреххлористом углероде до 46%, а в бензоле и ацетоне — до 80 и 92% соответственно. Только после нагревания полимера при 400°C в течение 15 мин. он теряет растворимость полностью.

Термомеханические свойства полтитанофенилсилоксана показали, что его температура стеклования (T_g) лежит в области 150°C. Полимер, нагревавшийся в течение 15 час. при 200°C, имеет T_g 250°C и сохраняет растворимость в бензоле и других органических растворителях. После нагревания полимера при 300 и 400°C в течение 15 мин. T_g смещается в область 460°C. Экспериментальные данные показали, что исходный полтитанофенилсилоксан (растворимая форма) и полимер, нагревавшийся при различных температурах, имеют область эластического состояния, но при этом не наблюдается течения даже до 700°C.

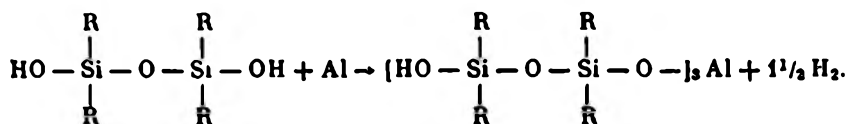
Все эти данные по пластификации отчетливо показывают, что исследованные растворимые полиалюмоорганосилоксаны не имеют пространственной структуры. Это видно из того, что при введении пластификатора (абсолютное количество добавки зависит от химической природы полимера и пластификатора) всегда можно добиться появления текучести. Очевидно, что при отсутствии химических деструктивных процессов текучесть может возникнуть только в неструктурированных системах в результате снижения вязкости полимера по мере насыщения его пластификатором. Неплавокость этих растворимых полимеров (в отсутствие пластификатора) обусловлена высокими температурами стеклования, лежащими выше исследованных температур (до 600°C). Возможно, что температуры стеклования этих полимеров находятся выше температур термического разложения и поэтому для чистого полимера принципиально не могут быть достигнуты. Причины возникновения столь высоких температур стеклования у исследованных полиалюмоорганосилоксанов должны быть обусловлены особенностями их молекулярного строения, в первую очередь большой жесткостью главных цепей полимерных молекул. Потеря деформируемости малопластифицированного полиалюмофенилсилоксана, вероятно, связана с повышением плотности упаковки полимера в результате добавления малых молекул, как это наблюдается у других полимеров с жесткими цепными молекулами.

Полиалюмоорганосилоксаны

Исследования свойств кремнийорганических соединений, содержащих гидроксильные группы у атома кремния, показали, что они обладают большой химической активностью. В кремнийорганических соединениях гидроксильная группа у атома кремния реагирует с металлами значительно легче, чем гидроксильные группы спиртов. Так, например, триэтилгидроксисилан отличается более высокой реакционной способностью по отношению к металлическому натрию, чем органический аналог — третичный гептиловый спирт [8]. Это объясняется большей положительной поляризацией атома кремния по сравнению с углеродом.

В 1947 г. было установлено, что кремнийорганические полимерные соединения, содержащие гидроксильные группы у атома кремния, реагируют не только с элементами I группы, но и с металлами III группы периодической системы элементов Менделеева. Реакции — гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений с элементами III группы приводили к образованию сложных продуктов, содержащих в главных цепях молекул наряду с атомами кремния и кислорода также и атомы металла. Такие соединения были названы полиалюмоорганосилоксанами [9]. Реакция между гидроксильной группой кремнийорганического соединения и металлами протекает с выделением водорода. Анализ продуктов

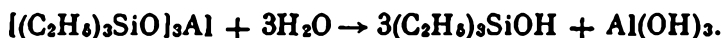
реакции показывает, что вступающий в реакцию алюминий содержится в полимере в эквивалентном количестве по отношению к выделившемуся водороду, а процесс протекает по следующей схеме:



Позднее была изучена реакция между триэтилгидроксисиланом и алюминием. При этом оказалось, что триэтилгидроксисилан реагирует с металлическим алюминием труднее, чем 1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксан, но процесс сильно ускоряется при введении в качестве катализатора хлорной ртути. В результате взаимодействия триэтилгидроксисилана и алюминия был получен [10] с выходом 88% от теоретического трис-(триэтилсилокси)алюминий — кристаллическое вещество с т. пл. 327°C, которое образуется по уравнению



Позднее по такой же реакции трис-(триэтилсилокси)алюминий был получен и другими авторами [11]. Структура полученного соединения была подтверждена гидролизом его в кислой среде. При гидролизе образуются триэтилгидроксисилан и гидрат окиси алюминия в соответствии с уравнением



Изучение реакционной способности различных гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений, 1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксана, диэтилдигидроксисилана, триэтилгидроксисилана и полифенилсилоксана с алюминием, магнием и натрием показало, что реакция с алюминием протекает с высокой степенью замещения водорода в гидроксильной группе только у 1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксана и триэтилгидроксисилана и в значительно меньшей степени у диэтилдигидроксисилана и полифенилсилоксана.

Для этого процесса, протекающего при 150—200°C, большое значение имеют условия реакции и структура гидроксилсодержащего кремнийорганического соединения. В зависимости от условий реакции и структуры исходного соединения процесс можно направить так, что гидроксильные группы будут вступать в реакцию межмолекулярной конденсации с образованием кремнийорганического полимера. Направление процесса реакции в сторону образования полиорганосилоксанов характерно для легко конденсирующихся соединений, например для диэтилдигидроксисилана. Соединения, у которых гидроксильные группы конденсируются между собой более медленно (1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксан), легко реагируют с алюминием с образованием полиалюмоэтилсилоксанов. Например, при нагревании 1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксана с алюминием количество вступающего в реакцию алюминия, определяемое по количеству выделившегося водорода, составляет 0,38 моля на 1 моль 1,3-дигидрокситетраэтилдисилоксана, как это указано в табл. 63.

Дальнейшие исследования показали, что полиалюмоорганосилоксаны можно получать также реакцией совместного гидролиза алкил-(арил)-галогеносилоланов с хлористым алюминием.

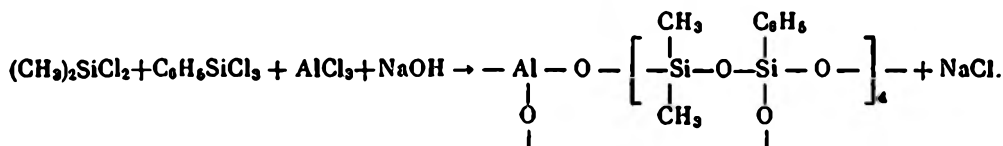
Реакцией согидролиза был получен полимер, содержащий в своем составе алюминий, связанный с атомами кремния через кислород, — полиалюмоокситетра (диметилфенилдисилоксан). Синтез его был осуществлен

Таблица 63

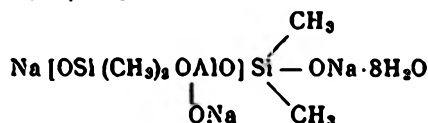
Реакционная способность гидроксисилоксанов по отношению к металлам

Вещество	Металл	% прореагировавших OH-групп	Число а-атомов металла, прореагировавших с 1 молем вещества	Теоретическое количество а-атомов металла, способное прореагировать с 1 молем вещества
$(C_2H_5)_3SiOH$	Al	88,0	0,29	0,33
$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	Al	1,2	0,008	0,66
$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Na	66,4	1,38	2,00
$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Mg	62,7	0,63	1,00
$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Al	58,2	0,38	0,66
Поллфенилсилоксан	Na	71,2—88,2	—	—
„	Al	5,6—9,0	—	—

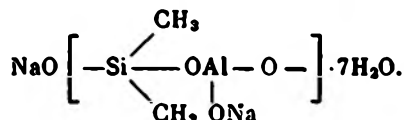
совместным гидролизом диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и хлористого алюминия в щелочной среде по реакции [12, 13]



При реакции диметилдиэтоксисилана с алюминатом натрия были выделены два вещества [14, 15]:

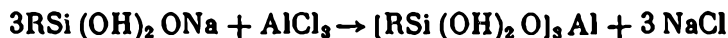


и

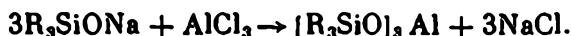


Большой интерес представляет способ получения полиалюмоалкил- и арилсилоксанов реакцией обменного разложения натриевых солей алкил- и арилсилантриолов хлористым или сернокислым алюминием [16].

При действии на полиорганосилоксаны концентрированной щелочью выделены соли [17], которые реагируют с $AlCl_3$ с образованием полиалюмоорганосилоксанов:



Эта реакция изучена также с триметилсиланолятом натрия [18]:

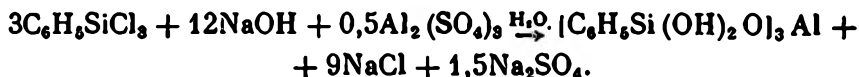


Реакция обменного разложения является удобным методом синтеза полиалюмоорганосилоксанов.

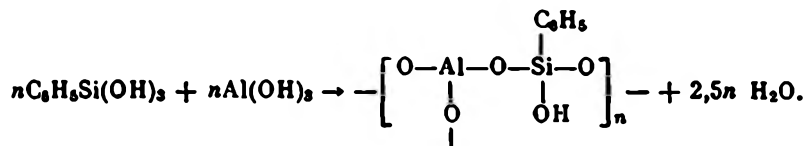
Полиалюмофенилсилоксан был получен как реакцией обменного разложения моноватривой соли фенилтригидроксисилана сернокислым алюминием, так и согидролизом фенилтрихлорсилана с сернокислым алюминием. Синтез полиалюмофенилсилоксана был осуществлен реакцией об-

мена по следующей схеме [19]:

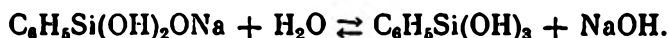
$3C_6H_5Si(OH)_2ONa + 0,5Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} [C_6H_5Si(OH)_2O]_3Al + 1,5Na_2SO_4$
или совместным гидролизом в щелочной среде:



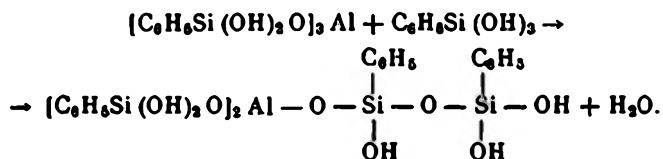
При совместном гидролизе в щелочной среде образование полиалюмоорганосилоксанов может происходить различными путями. Образующийся при гидролизе фенилтрихлорсилана фенилтригидроксисилан реагирует с гидратом окиси алюминия по схеме



В зависимости от щелочности или кислотности среды могут образовываться натриевые соли фенилтригидроксисилана, находящиеся в равновесии с фенилтригидроксисилоном:



В этих же условиях может протекать гомоконденсация фенилтригидроксисилана с образованием полифенилсилоксана или совместная поликонденсация с низкомолекулярными полиалюмофенилсилоксанами по схеме



В зависимости от отношения скоростей реакции, протекающих в системе, соотношение между кремнием и алюминием в конечном продукте может изменяться. В том случае, если образующийся при гидролизе органотригидроксисилан достаточно стабилен в условиях реакции, процесс будет направлен в сторону образования полиалюмоорганосилоксанов. При меньшей стабильности органотригидроксисилана преимущественное значение будет иметь реакция гомополиконденсации органотригидроксисилана с образованием полиорганосилоксана. Это особенно хорошо наблюдается при синтезе полиалюмофенил-, полиалюмоэтил- и полиалюмометилсилоксанов. В то время как полиалюмофенилсилоксаны, и полиалюмоэтилсилоксаны легко получают реакцией совместного гидролиза, полиалюмометилсилоксаны требуют гораздо более тщательного соблюдения условий проведения реакции, поскольку метилтригидроксисилан является наименее стабильным соединением по сравнению с этилтригидроксисилоном или фенилтригидроксисилоном.

Свойства полиалюмоорганосилоксанов были подробно изучены на примере полиалюмофенилсилоксана, полученного реакцией обменного разложения и имеющего отношение $Si/Al = 4$. Этот полимер представляет собой бесцветное прозрачное твердое, но хрупкое вещество; он легко растворяется в бензоле, толуоле, этиловом спирте, ацетоне, бензиловом спирте, циклогексаноне, целлозольве, хлорбензоле и четыреххлористом углероде, но не растворяется в петролейном эфире и уайт-спирите. Растворы полиалюмофенилсилоксана, нанесенные на твердую поверхность, после испарения растворителя при комнатной температуре образуют твердые прозрачные хрупкие пленки, которые сохраняют хорошую рас-

творимость в толуоле и других растворителях, но не плавятся при температурах до 500°С. Попытки сплавить полиалюмофенилсилоксан, полностью освобожденный от растворителя, при температуре 210°С и удельном давлении 400 кг/см², не приводит к желаемому результату. Спрессованный образец легко рассыпается в порошок.

Т а б л и ц а 64

Растворимость полиалюмофенилсилоксана (в %)

Температура нагревания полимера, °С	Продолжи- тельность на- гревания по- лимера, часы	Растворитель			
		толуол	этанол	ацетон	хлорбензол
150	10	100	100	100	100
200	2	11	100	100	47
200	4	4	91	100	7
200	10	Нерастворим	Нерастворим	2	Нерастворим
300	0,25	2	31	85	5
400	0,25	Нерастворим	2	3	Нерастворим
500	0,25		Нерастворим	Нераство- рым	

В табл. 64 показана растворимость (в %) полиалюмофенилсилоксана в растворителях после нагревания его при различных температурах. Из табл. 64 видно, что неплавкий полиалюмофенилсилоксан полностью сохраняет растворимость в растворителях даже после нагревания при 150°С в течение 10 часов.

Самым лучшим растворителем для полиалюмофенилсилоксана является ацетон, который полностью растворяет полимер после действия на него температуры 200°С в течение 4 час. Действие температуры 300°С в течение 15 мин. снижает растворимость полимера в ацетоне до 85%. Полимер перестает растворяться только после длительного действия температуры 200°С и кратковременного действия высокой температуры (400 и 500°С).

Опыты показывают, что при нагревании полимера в течение 10 час. при 150°С проходит поликонденсация за счет гидроксильных групп, содержание которых уменьшается от 5,53 до 2,6%, однако растворимость полимера при этом сохраняется. Следовательно, этот процесс не приводит к образованию полимера с пространственной структурой молекул. При действии на полимер более высоких температур (200—500°С) он постепенно теряет растворимость в органических растворителях и приобретает трехмерную структуру.

Как видно из опытов, образование пространственных молекул у полиалюмофенилсилоксана проходит быстро при 400—500°С. Вероятно, при действии на полимер высоких температур идут процессы отрыва органических радикалов и перестройки цепей с разрывом силоксановых и алюмосилоксановых связей в циклах и превращение их в пространственные структуры.

Фракционированием исходного полиалюмофенилсилоксана методом дробного осаждения можно выделить 4 фракции полимера, которые представляли собой твердые хрупкие продукты.

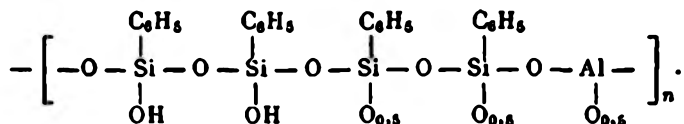
Результаты химического анализа полиалюмофенилсилоксана и его фракций приведены в табл. 65. Из табл. 65 видно, что полиалюмофенилсилоксан представляет собой сополимер, не содержащий неоднородных по химическому составу фракций. Рентгеноструктурный анализ полиалюмофенилсилоксана и фракции III показал, что они имеют аморфную структуру.

Таблица 65

Фракционирование полиалюмофенилсилоксана

Образец	Выход	Молекулярный вес фракции		Элементарный состав, %				Количество OH-групп, %	Si/Al
		азулиноскопический в бензоле	красноскопический в бензоле	C	H	Si	Al		
Исходный полимер	—	5 990	2415	49,30	4,45	18,29	4,31	4,29	4,0
Фракция I	21,5	2 770	1241	49,27	4,62	18,14	3,93	5,15	4,4
Фракция II	13,4	4 330	3114	49,60	4,58	18,19	4,95	4,95	4,1
Фракция III	19,2	7 880	3385	49,20	4,40	18,51	4,26	5,53	4,1
Фракция IV	17,95	11 800	4193	48,98	4,32	17,28	4,73	5,04	3,5

На основании результатов химического анализа полимер имеет следующую формулу элементарного звена:



Молекулярный вес такого элементарного звена равен 585, а средний молекулярный вес полиалюмофенилсилоксана, найденный азулиноскопически в бензоле, равен 5990. Следовательно, средний коэффициент полимеризации n равен 10. От первой фракции к последней n изменяется от 5 до 20. Отношение молекулярного веса наиболее высокомолекулярной фракции к молекулярному весу низкомолекулярной равно 4,26. Это указывает на невысокую полидисперсность полимера.

Легко видеть, что такое структурное звено является составной частью сложной циклической или пространственной полимерной молекулы. Растворимость и невысокий молекулярный вес полимера исключают предположение о пространственной структуре молекулы. Циклическая структура полимерной молекулы позволяет легко объяснить хорошую растворимость полимера в обычных органических растворителях.

По приведенной выше реакции обменного разложения из мононатриевой соли этилтригидроксисилана и алюмокалиевых квасцов можно получить полиалюмоэтилсилоксан, который также, как и полиалюмофенилсилоксан, представляет собой бесцветный хрупкий и стекловидный продукт. Полиалюмоэтилсилоксан имеет такие же свойства, как и полиалюмофенилсилоксан; он не плавится при нагревании, но растворяется в бензоле, толуоле, четыреххлористом углеороде, хлорбензоле, ацетоне и этиловом спирте.

Полиалюмоэтилсилоксан не удается сплавить при 210° С и удельном давлении 400 кг/см². Спрессованный образец легко рассыпается в порошок. После 10-часового нагревания полиалюмоэтилсилоксана при 150° С он сохраняет полную растворимость в ацетоне и растворяется на 90% в этиловом спирте. После нагревания при 200° С в течение 2 час. полимер теряет растворимость в этих растворителях. Полиалюмоэтилсилоксан теряет растворимость быстрее, чем полиалюмофенилсилоксан. Это явление, вероятно, объясняется тем, что превращение полиалюмоэтилсилоксана в нерастворимый продукт идет быстрее, чем у полиалюмофенилсилоксана за счет отрыва этильного радикала у атома кремния и образования силоксановой связи. Высокие температуры плавления полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана, превышающие температуры

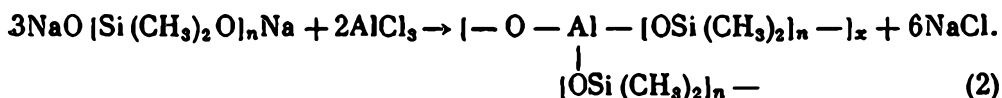
разложения полимеров, можно объяснить большой жесткостью их молекулярных цепей.

Полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан имеют сложную циклическую структуру молекул. Эти полимеры в отличие от известных высокомолекулярных соединений, имеющих линейную или спиральную и пространственную структуру молекул, не имеют взаимной связи между растворителями и плавлением. Они хорошо растворяются в органических растворителях, но их температура плавления лежит выше температуры разложения, как и у неплавких полимеров с пространственной структурой молекул.

Рассмотренные выше закономерности образования полиалюмоорганосилоксанов на основе трифункциональных мономеров в полной мере применимы и к синтезу полиалюмоорганосилоксанов из дифункциональных кремнийорганических мономеров. Синтез полиалюмоорганосилоксанов на основе дифункциональных кремнийорганических мономеров протекает труднее и требует более тщательного соблюдения условий реакции. Здесь на процесс образования полиалюмоорганосилоксана в значительной степени оказывает влияние устойчивость диалкилдигидроксисиланов, которые растворимы в воде и слабо реагируют с гидроокисью алюминия.

Гидролитическая устойчивость связи >Si-O-Al< в полиалюмоорганосилоксанах из дифункциональных мономеров также несколько меньше, так как в этом случае образуются менее разветвленные полимеры. Поэтому незначительное нарушение условий реакции, особенно кислотности среды, может резко снизить выходы продуктов и изменить химический состав получаемого полимера.

В одной из работ были описаны полиалюмодиметилсилоксаны, синтезированные при помощи реакции обменного разложения натриевых солей диметилсилоксанового ряда по следующей схеме [20]:



По приведенной схеме были синтезированы полиалюмодиметилсилоксаны (полимеры I, II, III, IV и V), у которых согласно данным химического анализа, отношение Si/Al составляло 0,8 (I); 1,3 (II); 3,2 (III); 6,8 (IV) и 23,3 (V).

Синтез столь различных по составу продуктов был осуществлен с целью изучения влияния алюминия на структуру и свойства полимеров. Ранее было показано, что полиалюмоорганосилоксаны, полученные на основе трифункциональных кремний-органических соединений, в частности этил- и фенилтрихлорсилана, обладая хорошей растворимостью в органических растворителях, не плавятся при температурах от 500° С и выше. Такое несоответствие между растворимостью и плавкостью полиалюмоэтилсилоксанов и полиалюмофенилсилоксанов связано с циклической структурой их молекулярных цепей.

Синтезированные полиалюмодиметилсилоксаны стабильны в растворах. Однако после удаления растворителя их способность растворяться находится в зависимости от химического состава элементарного звена полимера. Так, полимеры I и II после испарения растворителя представляют собой твердые хрупкие вещества, не растворимые 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 III после удаления растворителя сохраняет способность частично растворяться в полярных и не растворя-

ется в слабополярных растворителях. Полпалюмодиметилсилоксаны IV и V сохраняют растворимость как в полярных, так и в слабополярных растворителях даже после термообработки в течение 6 час. при 150° С. Данные о растворимости полпалюмодиметилсилоксанов приведены в табл. 66.

Т а б л и ц а 66

Растворимость полпалюмодиметилсилоксанов

Полимер	Отношение Si/Al	Растворимость в								
		ацетоне	метиловом спирте	этиловом спирте	бутиловом спирте	CCl ₄	бензоле	толуоле	серном эфире	хлорбензоле
I	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	3,2	×	+	×	×	—	—	—	—	—
IV	6,8	+	+	×	×	×	×	×	—	—
V	23,3	+	+	+	+	+	+	+	+	×
Полпалюмофенил- силоксан	4,1	+	+	+	+	+	+	+	+	+

П р и м е ч а н и е: Условные обозначения: + растворяется; × частично растворяется; — не растворяется.

Обращает на себя внимание резкое отличие растворимости полпалюмодиметилсилоксанов с отношением Si/Al до 3 (I и III) от полпалюмоэтилсилоксана и полпалюмофенилсилоксана с отношением Si/Al=4,1. Последние хорошо растворяются даже после нагревания в течение 10 час. при 150° С. Это отличие в свойствах двух типов полимеров связано с различной структурой их молекул: полпалюмодиметилсилоксаны I, II и III, несмотря на то, что они получены из дифункционального диметилдихлорсилана, легче структурируются, чем полпалюмоэтилсилоксан, полученный из трифункционального этилтрихлорсилана.

Результаты исследования термомеханических свойств полпалюмодиметилсилоксанов представлены на рис. 111. Из рисунка видно, что полимеры I и II не обладают текучестью и даже не размягчаются в диапазоне температур от 20 до 650° С, т. е. ведут себя как структурированные полимеры. Пластификация полимера II пентахлордифенилом не приводит к появлению текучести. Термомеханические свойства у полпалюмодиметилсилоксанов III, IV и V указывают на отсутствие структурирования полимеров, что согласуется с их хорошей растворимостью.

Исследование полпалюмодиметилсилоксанов показало, что в инфракрасных спектрах поглощения полимеров I, II, III, IV и V наблюдается определенная закономерность, связанная с содержанием в них алюминия. На рис. 112 представлены спектры этих соединений в интервале 980—1100 см⁻¹, на которых видны полосы, соответствующие колебаниям связей >Si-O-Si< и >Si-O-Al< . Из рис. 112 видно, что с увеличе-

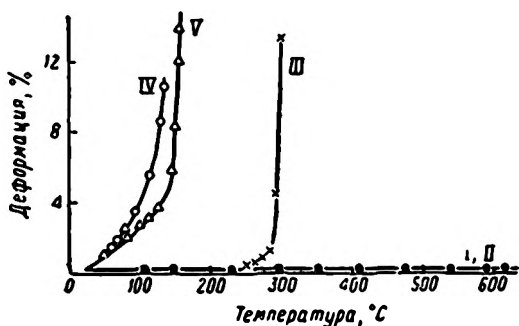


Рис. 111. Термомеханические кривые полпалюмодиметилсилоксанов I, II, III, IV и V.

нием отношения Si/Al в полимере от 0,8 до 23,3 наблюдается смещение полос поглощения в сторону более низких частот; остальной спектр в пределах $700-4000\text{ см}^{-1}$ не изменяется.

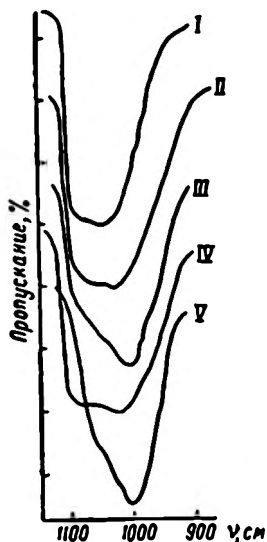


Рис. 112. Изменение инфракрасного спектра полиалюмодиметилсилоксанов I, II, III, IV и V в зависимости от состава.

У полимера V наблюдается интенсивное поглощение с максимумом 1070 см^{-1} . Возрастание содержания алюминия ведет к постепенному смещению максимума поглощения к 1000 см^{-1} для полимера I, у которого Si/Al ~ 1 . Однако у всех исследованных полимеров полоса поглощения расположена не выше 1070 см^{-1} .

На рис. 113 сравниваются спектры полимеров V и III со спектром полиалюмофенилсилоксана, полученного из фенилтрихлорсилана. Полоса поглощения у полиалюмофенилсилоксана сильно смещена до 1110 см^{-1} . Такое резкое смещение полосы поглощения в инфракрасном спектре полиалюмофенилсилоксана связано, по-видимому, с циклолинейной структурой полимерных молекул, состоящих преимущественно из алюмофенилсилоксановых циклов.

Смещение полос поглощения у полиалюмодиметилсилоксанов с отношением Si/Al = 0,8 и 3,2, т. е. меньшим и близким к таковому для полиалюмофенилсилоксана, обусловлено различной структурой молекул этих полимеров. На основании термомеханических свойств, данных по растворимости, и изучения инфракрасных спектров можно полагать, что полиалюмодиметилсилоксаны по своей структуре представляют собой разветвленные молекулы, кото-

рые содержат меньшее количество алюмоорганосилоксановых циклов, чем полиалюмофенилсилоксаны и полиалюмоэтилсилоксаны. Полиалюмодиметилсилоксаны были получены также при гидролизе диметилдихлорсилана растворами алюмината натрия [21].

При гидролизе диметилдихлорсилана растворами алюмината натрия, как правило, образуется трехфазная система, состоящая из осадка NaCl, водно-щелочного и органического слоев. Консистенция органических продуктов гидролиза определяется исходным соотношением $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и AlCl_3 . При молярном отношении реагентов 6 : 1—15 : 1 образуются липкие белые полутвердые полимеры. В интервале молярных отношений $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 20 : 1 - 45 : 1$ получаются полужидкие (мазеподобные) продукты, превращающиеся на воздухе в присутствии щелочи в хрупкие гели. При молярном отношении исходных реагентов 60 : 1 и выше получающиеся маслообразные продукты не проявляют тенденции к желатинизации при продолжительном хранении.

Несмотря на гелеобразную консистенцию и неплавкость, продукты, полученные в опытах с исходным отношением $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 30 : 1$ и 45 : 1, растворяются в бензоле на 96,8 и 96,1 % соответственно. Этот интересный факт совпадает с приведенными выше данными о том, что стеклообразные алюмосилоксановые полимеры, получающиеся при реакциях натриевых солей алкилтригидроксисиланов с солями алюминия, также сочетают неплавкость с хорошей растворимостью в ароматических углеводородах.

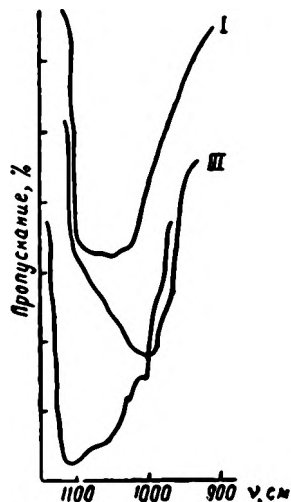


Рис. 113. Инфракрасные спектры полиалюмодиметилсилоксанов I, III и спектр полиалюмофенилсилоксана (отношение Si/Al—4).

Характеристики маслообразных полидиметилалюмосилоксанов

Исходное молярное отношение (CH ₃) ₂ SiCl ₂ · AlCl ₃	Свойства нейтральных продуктов гидролиза					
	Содержание алюминия, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Мол. вес	Содержание OH-групп, %	
					найдено	вычислено по мол. весу
3 · 2 *	Нет	1,4028	—	793	0,61	4,29
60 1	0,57	1,4069	0,9864	1027	1,78	3,31
100 1	0,30	1,4054	0,9785	1024	1,07	3,32
100 0	Нет	1,4058	—	1011	1,67	3,36

* Недостаточное количество щелочи

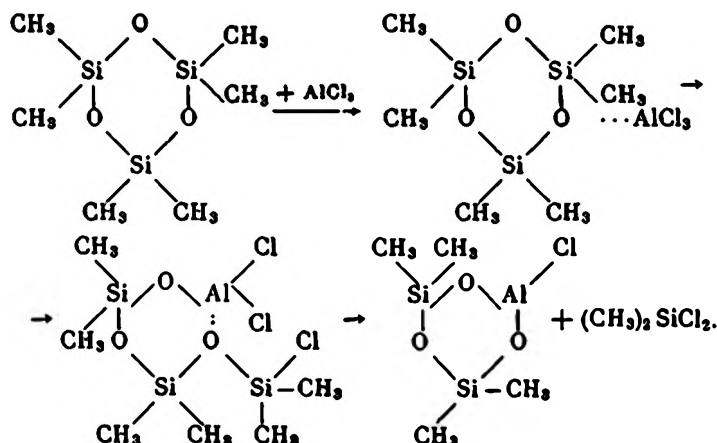
Характеристика маслообразных полидиметилалюмосилоксанов приведена в табл. 67.

Как можно видеть из данных, представленных в табл. 67, маслообразные продукты гидролиза (CH₃)₂SiCl₂ растворами алюмината натрия являются, как и продукты щелочного гидролиза чистого (CH₃)₂SiCl₂ смесью циклических и линейных низкомолекулярных продуктов.

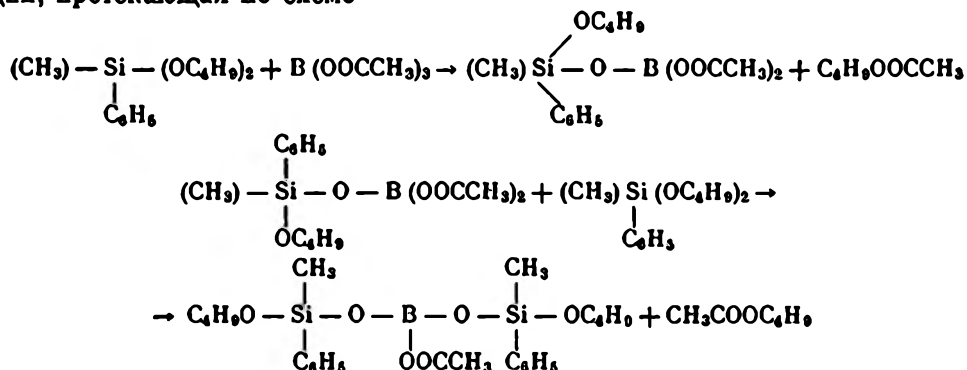
Полученные продукты были подвергнуты щелочной полимеризации. При этом было показано, что их каучукоподобные свойства являются чисто внешними. Получить вулканизаты на их основе не удастся, поскольку введение в них обычного для полидиметилсилоксанового каучука усиливающего наполнителя — «белой сажи» (SiO₂) — приводит к получению продукта мазеобразной консистенции.

Определение молекулярного веса (вискозиметрически, в бензоле) полимера, полученного в результате щелочной полимеризации полидиметилалюмосилоксанового полимера, содержащего 0,3% Al (см. табл. 67), дало величину всего лишь 17 000. Таким образом, введение уже очень малых количеств алюминия в силоксановую цепь, оказывает существенное влияние на свойства полидиметилсилоксановых полимеров. Это находится в соответствии с выявленным ранее влиянием кремнийорганических соединений с функциональностью выше двух на свойства линейных полидиорганосилоксановых эластомеров.

С целью получения полиалюмоорганосилоксанов было исследовано взаимодействие диорганодиклосилоксанов с хлористым алюминием [22, 23]. Реакция протекает с образованием низкомолекулярных соединений по схеме [24]



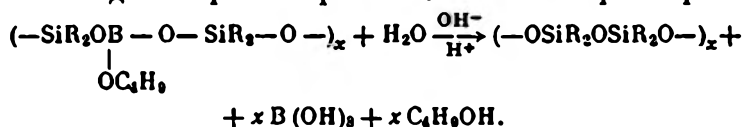
ксилиана с триацетоксибором также протекает реакция поликонденсации, которая сопровождается ростом вязкости продукта реакции, уменьшением содержания ацетатных групп и выделением бутилацетата. Этот процесс также рассматривается как реакция ступенчатой поликонденсации, протекающая по схеме



При замене в алкил(арил)алкоксилианах бutoксильной группы на этиoxильную эта реакция протекает значительно быстрее и полнее. Так, при нагревании метилфенилдиэtoксилиана с триацетоксибором реакция протекает на 86%, в то время как метилфенилдибутоксилиан реагирует с триацетоксибором только на 57%.

Все полученные полимеры представляют собой вязкие продукты светлo-коричневого цвета, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, диоксане, толуоле [33].

Исследование устойчивости связи $\text{Si} - \text{O} - \text{B}$ в полученных полиметилфенилборосилоксанах к действию водных растворов кислот и щелочей показывает, что эта связь легко расщепляется с выделением борной кислоты и жидкого кремнийорганического полимера по реакции



Делались попытки синтеза полибороорганосилоксанов согидролизом дифенилдиxлорсилана с фенилдифторбором [34] с последующей конденсацией продуктов согидролиза при высоких температурах. Однако этот метод в силу большой чувствительности связи $\text{Si} - \text{O} - \text{B}$ к гидролизу требует очень строгого соблюдения pH среды при согидролизе. Описан метод получения полимера согидролизом фенилтрихлорсилана с бутиловым эфиром борной кислоты в молярном соотношении 3 : 1. Реагенты перед согидролизом предварительно кипятились в течение 20 час. [35]. Такой полимер в смеси с 50% полиметилсилоксана образует теплостойкие, не растрескивающиеся покрытия.

Борная кислота реагирует с α , ω -дихлорполидиметилсилоксанами с образованием полимеров, которые обладают интересными гидрофобизирующими свойствами. Предположительно схему реакции можно представить так [36, 37]:



Полибородиметилсилоксаны получают также реакцией борной кислоты с дихлордиметилсиланом в растворителе или в отсутствие растворителя [41].

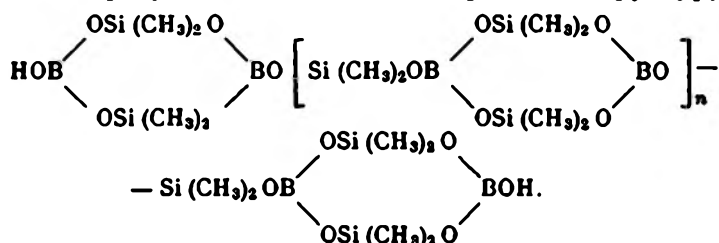
При проведении реакции без растворителя борную кислоту и диметилдиxлорсилан в молярном отношении 1 : 3, 1 : 1, 2 : 3, 3 : 2 или 3 : 1

нагревали в колбе, закрытой хлоркальциевой трубкой, при 90°С до прекращения выделения хлористого водорода. В зависимости от соотношения исходных веществ получали различные полимеры — от вязкой жидкости до белого непрозрачного твердого продукта. При введении в конце реакции дополнительного количества диметилдихлорсилана выход хлористого водорода достигал 100%, а полимер получался в виде вязкой жидкости; на концах молекул этого полимера были атомы хлора. При проведении реакции в растворе борную кислоту смешивали с диметилдихлорсиланом и с различным количеством тетрагидрофурана. Установлено, что такие растворители, как эфиры и кетоны, оказывают каталитическое действие, бензол и четыреххлористый углерод являются инертными растворителями; пиридин и третичные алифатические амины немного снижают скорость реакции. Температура незначительно влияет на скорость реакции. Высокие выходы (в тетрагидрофуране) получали при 20—30°С.

При соотношении $B(OH)_3 : (CH_3)_2SiCl_2 = 2 : 3$, получался прозрачный вязко-эластичный полимер с молекулярным весом ~ 750 ; выход хлористого водорода при этом составлял 90—95% от теоретического. Полимер содержал следы борной кислоты; в закрытом сосуде он хранился без изменения, а на воздухе в результате гидролиза быстро становился твердым белым и непрозрачным. С помощью инфракрасных спектров было показано, что в полимере содержатся гидроксильные концевые группы.

Молекулярные веса как твердых, так и жидких полимеров были низкими, в пределах от 500 до 1000. Разница в свойствах полимеров обусловлена природой концевых групп. В твердом полимере концевые гидроксильные группы, по-видимому, образуют прочные водородные связи. Так, например, полоса поглощения неассоциированных гидроксильных групп (при 3600 см^{-1}) в инфракрасном спектре твердого полимера сдвигалась в 3235 см^{-1} , а в спектре растворов — к 3400 см^{-1} ; наблюдались также более слабые полосы при 3350 , 3450 , 3300 и 3240 см^{-1} , в зависимости от степени ассоциации. При атомах хлора на концах полимерных молекул водородные связи не образуются, и полимер остается жидким.

Реакция борной кислоты с диметилдихлорсиланом при молярном соотношении $2 : 3$ протекает сложно. В качестве промежуточного продукта конденсации образуется соединение $(HO)_2B-O-Si(CH_3)_2-O-B(OH)_2$. Данные по определению молекулярных весов, состава и природы концевых групп полимера указывают, что полимер имеет структуру



Циклы, содержащие более двух атомов бора, не образуются.

Термостойкость полимера определяли по потере веса при нагревании на воздухе при 210°С над пятиокисью фосфора. Потеря веса может быть обусловлена как дегидратацией за счет концевых гидроксильных групп, так и улетучиванием низкомолекулярной фракции полимера. Интенсивность полосы поглощения гидроксильных групп в инфракрасном спектре полимера значительно снижается после нагревания, что указывает на продолжающийся процесс поликонденсации.

Для создания поперечных связей полимер облучали в запаянных ампулах пучком электронов на линейном ускорителе (4 Мэв), причем дозы составляли 10^7 , $5 \cdot 10^7$, 10^8 , $5 \cdot 10^8$, 10^9 и $5 \cdot 10^9\text{ рад}$. С увеличением дозы

облучения увеличивалась жесткость образцов, а при дозах больше $5 \cdot 10^8$ рад образцы становились хрупкими. При дозах до $5 \cdot 10^8$ рад не наблюдалось увеличения стойкости к гидролизу, при более высоких дозах облучения образцы становились все более инертными к действию воды, а при дозе $5 \cdot 10^9$ рад образцы потеряли растворимость и способность плавиться и негидролизировались при хранении в контакте с водой. При облучении выделялись газообразные продукты, содержащие 34,1% H_2 , 54,2% CH_4 и 11,7% C_2H_6 .

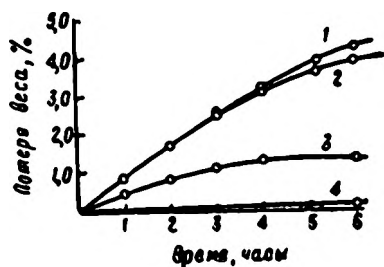


Рис. 114. Потеря веса полиборорганохлоридов при $210^\circ C$.

1 — исходный; 2 — доза $4 \cdot 10^8$ рад; 3 — доза $3 \cdot 10^8$ рад, 4 — доза $1,2 \cdot 10^8$ рад

Потеря веса при нагревании облученных образцов (рис. 114) была значительно меньше, по-видимому, вследствие сшивания низкомолекулярной части полимера во время облучения. Проверить это предположение по изменению молекулярного веса не удалось, так как облученный полимер терял растворимость.

Облучение является эффективным методом повышения стойкости полиборорганохлоридов к гидролизу.

Исследовались также продукты поликонденсации диалкилдиалкоксисиланов с алкилендиборной кислотой

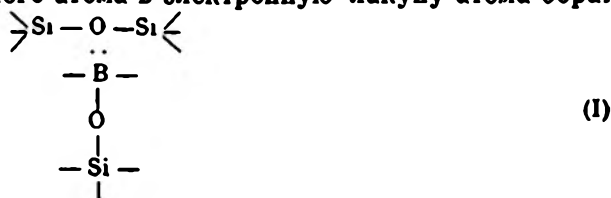


где $R = CH_3$ или C_2H_5 .

С тетраметилдиборной кислотой получают полимеры, имеющие консистенцию вязких жидкостей, с *n*-фенилендиборной кислотой — хрупкие твердые вещества, растворимые в обычных органических растворителях. Наиболее по свойствам продукт получен из смеси *n*-фенилендиборной кислоты (2 : 1) и дифенилдиметоксисилана, но, как и все полимеры, содержащие группу $B-O-Si$, он медленно реагирует с атмосферной влагой.

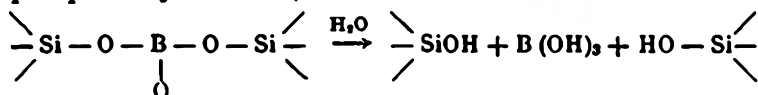
Исследование реакции поликонденсации между борной кислотой и низкомолекулярными α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами показало, что при этой реакции образуются полимеры, содержащие на каждые 0—100 атомов кремния одну группу —Si—O—B— и обладающие интересными свойствами. Такие полимеры при продолжительных непрерывно действующих нагрузках ведут себя как пластический текучий материал; при кратковременной нагрузке они проявляют высокоэластические свойства (упругий отскок $\sim 50\%$), а при ударных нагрузках ведут себя как хрупкое стекло [42]. Аналогичные полимеры получают и при поликонденсации α, ω -диэтоксиполидиметилсилоксанов с эфирами борной кислоты.

Высокоэластические свойства наблюдаются даже у полимера с молекулярным весом 660, полученного при осторожном частичном гидролизе *трис*-(этоксидиметилсилиокси)бора $[(C_2H_5O)(CH_3)_2SiO]_3B$. Высокоэластические свойства обусловлены, как полагают, обратимыми пространственными структурами, которые образуются в результате внедрения электронной пары кислородного атома в электронную лауну атома бора:



Полиборорганосилоксаны, полученные конденсацией α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов или α, ω -диэтоксиполидиметилсилоксанов (с молекулярным весом от 1 000 до 10 000) с триацетоксибором, обладают специфическими свойствами. Если эти полимеры содержат 1 атом бора на 100 атомов кремния, то они не вулканизуются перекисями в условиях, обычных для полидиметилсилоксанов. При отношении $\text{Si/B} = 200$ они вулканизуются плохо, но при комнатной температуре склеиваются между собой из-за пластического течения. Только при отношении $\text{Si/B} = 250$ получают эластомеры, образующие вулканизаты с прочностью 45 кг/см^2 , также самопроизвольно склеивающиеся на холоде. При дальнейшем повышении содержания бора способность к самосклеиванию у полимеров падает. Полимеры с отношением $\text{Si/B} = 500$ образуют резины с прочностью 80 кг/см^2 , близкие по свойствам к полидиметилсилоксановым резинам.

Полиборорганосилоксаны до вулканизации легко гидролизуются, но после вулканизации устойчивы к действию воды. Самосклеивание этих каучуков можно рассматривать как сложный химический процесс, который содержит три стадии. Первая стадия сопровождается образованием донорно-акцепторных связей по схеме (I), в результате чего осуществляется адгезия. Затем в результате действия влаги воздуха, происходит гидролитический распад связей —Si—O—B— , который приводит к частичной реверсии вулканизации:



Образующиеся при этом гидроксильные группы вступают в реакцию конденсации, что приводит к самосклеиванию и холодной вулканизации эластомера.

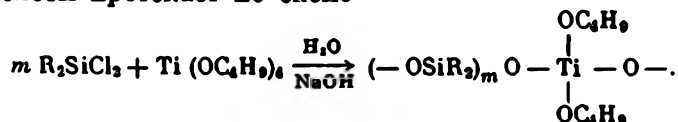
В патентной литературе описано введение борной кислоты, эфиров борной кислоты и борного ангидрида в полидиметилсилоксановые каучуки. Указывается, что получаемые полимеры при этом приобретают ряд интересных специфических свойств [38, 39]. Так, при введении указанных веществ полидиметилсилоксан, сохраняя текучесть при постоянной нагрузке, приобретает большую упругость при мгновенно приложенном усилии («прыгающая замазка»).

Указанные выше добавки улучшают формование и шприцевание композиций на основе полифенилметилсилоксанов и полиметилвинилсилоксанов, содержащих наполнители [40] и увеличивают эластичность материалов. Для снижения упругих свойств указанных полимеров рекомендуется вводить глицерин. Эти композиции, наполненные TiO_2 или литоном, можно использовать в качестве вакуумных замазок.

Полтитаноорганосилоксаны

Полимеры, цепи молекул которых состоят из атомов кремния, титана и кислорода, были получены реакцией совместного гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром ортотитановой кислоты, а также при взаимодействии продуктов гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром ортотитановой кислоты с последующей конденсацией при температуре 200°C .

Реакция согидролиза алкилхлорсиланов с бутиловым эфиром ортотитановой кислоты протекает по схеме

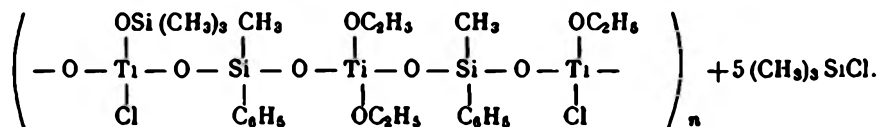


В результате поликонденсации при 200° С продуктов, полученных по указанной реакции, образуются стеклоподобные полимеры, растворимые в спирте, ацетоне, смеси спирта и толуола. Соотношение между кремнием и титаном в полимере можно изменять в широком интервале от 5 : 1 до 30 : 1 в зависимости от соотношения реагентов, взятых в реакцию [43].

Для получения полтитаноорганосилоксанов и полтитанооксанов, кроме указанного, можно использовать и другие способы. Так, можно проводить частичный гидролиз, с тем чтобы сохранить у атомов титана часть алкоксильных групп. Для этой цели смесь тетрабутоксититана с дибутылдibuтоксисиланом гидролизуют в неводном растворителе [44—46]. В других патентах рекомендуется получать смешанные полимеры нагреванием продуктов полного гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с этиловым эфиром ортотитановой кислоты [47].

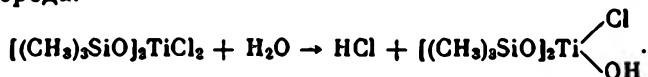
Взаимодействие алкил- или арилгидроксисиланов с тетрабутоксититаном можно проводить при нагревании в инертном растворителе, например в толуоле.

Полтитаноорганосилоксаны получали также реакцией гетерофункциональной конденсации *бис*-(триметилсилокси)дихлортитана с фенилметилдиэтоксисиланом. При нагревании смеси реагентов при 150° С выделяется триметилхлорсилан и образуется полимер, химический состав которого соответствует написанному в уравнении соединению [48]:

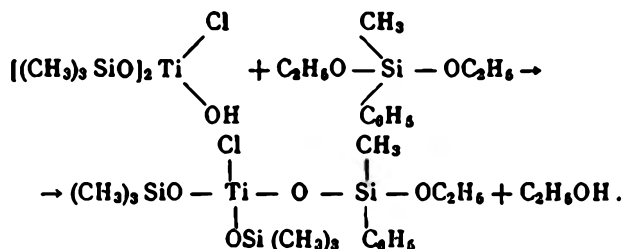


Получаемый полимер хорошо растворим в бензоле и толуоле и представляет собой высокоэластичный при комнатной температуре продукт, при нагревании легко вытягивающийся в нити, которые под действием влаги воздуха становятся хрупкими.

Исследование этой реакции на других примерах показало, что не только фенилметилдиэтоксисилан, но и диметилдibuтоксисилан реагирует с *бис*-(триметилсилокси)дихлортитаном с выделением триметилхлорсилана (а не хлористого бутила) и образованием полимера. Химический состав полученного полимера и образование триметилхлорсилана в количествах, близких к приведенным в уравнении, показывает, что эта реакция протекает очень сложно. Специальные исследования показали, что началом реакции является взаимодействие присутствующей в реакционной среде влаги с *бис*-(триметилсилокси)дихлортитаном с выделением хлористого водорода:

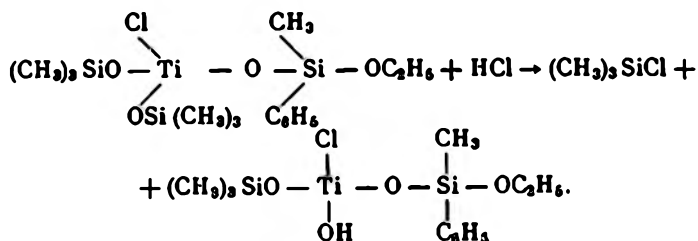


Начальный продукт реакции реагирует с фенилметилдиэтоксисиланом с выделением спирта:

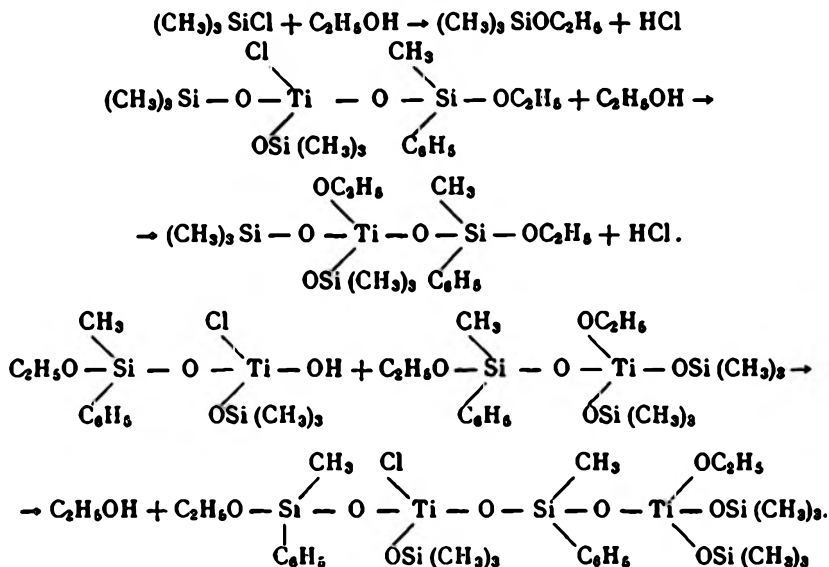


Хлористый водород реагирует с триметилсилоксановой группой, связан-

ной с титаном, с образованием триметилхлорсилана:

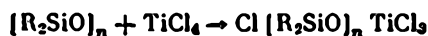


Выделяющийся спирт реагирует с триметилхлорсиланом с образованием триметилэтоксисилана, который так же был выделен в незначительных количествах:

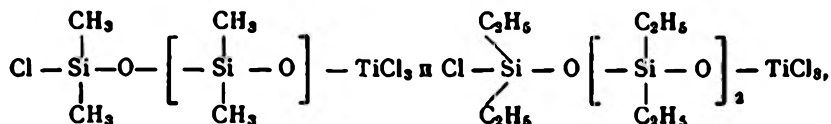


Выделяющиеся в процессе спирт и хлористый водород все время регенерируются в реакционной среде и вступают далее в реакцию с образованием триметилхлорсилана, триметилэтоксисилана и полимера приведенного выше состава.

При изучении реакции алкилциклоксиланов с четыреххлористым титаном было найдено, что октаметилтетрациклоксилан и гексаэтилциклотрисилан взаимодействуют с четыреххлористым титаном при температуре выше 140° С с раскрытием цикла. Эти реакции протекают по следующей схеме [49]:

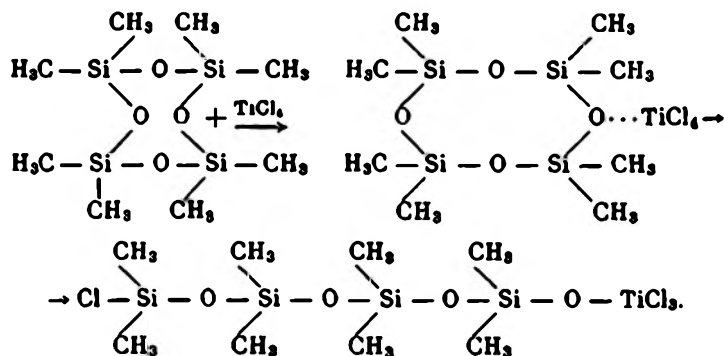


В результате реакции были получены следующие вещества:



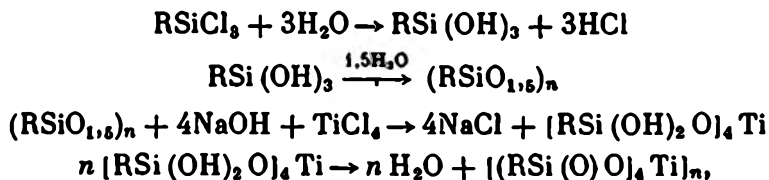
которые представляют собой бледно-желтые жидкости, весьма чувствительные к влаге воздуха. При длительном хранении в закрытом стеклянном сосуде они несколько темнеют на свету. Процесс образования этих соединений протекает в отсутствие катализаторов, поэтому легко удается выделить продукты высокой степени чистоты.

Механизм реакции, как можно полагать, состоит в том, что вначале атом кислорода силоксановой связи образует координационную связь с атомом титана в четыреххлористом титане, при этом образуется неустойчивый переходный комплекс с ослабленной связью кремний — кислород в цикле. В результате происходит разрыв цикла и присоединение хлора к хлортитановой группы по концам цепи. Этот процесс может быть представлен следующей схемой:



Эта реакция может служить одним из методов введения титана в органо-силоксановую линейную цепь молекулы.

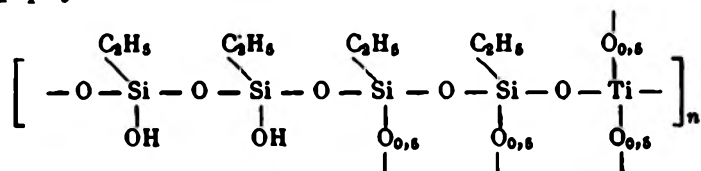
Большой интерес представляют методы синтеза полтитаноорганосилоксанов, основанные на реакциях обменного разложения [50]. Для синтеза полтитаноорганосилоксанов используют также реакцию обменного разложения натриевых солей алкил(арил)тригидроксисиланов с четыреххлористым титаном с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Общая схема синтеза полтитаноорганосилоксанов может быть выражена такими реакциями:



где R = CH₃, C₂H₅ или C₆H₅.

Несмотря на то, что полтитанометилсилоксан и полтитаноэтилсилоксан образуются в результате взаимодействия трифункциональных соединений с тетрафункциональным мономером, получаемые полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. Полтитанометилсилоксан хорошо растворяется в ацетоне, а полтитаноэтилсилоксан — в бензоле, толуоле, серном эфире, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и других органических растворителях. Эти полимеры, подобно полиалюмоорганосилоксанам, не плавятся при нагревании до 500° С.

Элементарный состав полтитаноэтилсилоксана соответствует эмпирической формуле



со средней степенью полимеризации *n*, равной 22. Элементарный состав

полититанометилсилоксана отвечает формуле

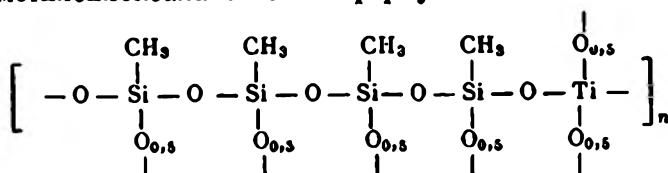


Таблица 68

Растворимость полититаноэтилсилоксана

Условия нагревания полититаноэтил- силоксана		Растворимость. %	
температура. °С	продолжитель- ность. часы	толуол	четырёххлорис- тый углерод
150	10	100	100
200	2	94,6	99
200	4	14,4	25
300	0,25	Не растворяется	

Полититанометилсилоксан теряет растворимость в ацетоне после нагревания при 150° С в течение 1 часа.

В табл. 68 показано изменение растворимости полититаноэтилсилоксана в толуоле и четырёххлористом углероде в зависимости от продолжительности нагревания полимера при различных температурах.

Из табл. 68 видно, что полититаноэтилсилоксан сохраняет растворимость даже после нагревания при 200° С в течение 2 час., но перестает растворяться после 15-минутного нагревания при 300° С.

Исследование термомеханических свойств полититанометилсилоксана и полититаноэтилсилоксана показало, что эти полимеры как в растворимой форме, так и в нерастворимом состоянии не имеют высокоэластической и вязко-текучей области на термомеханических кривых (рис. 115 и 116). Однако они не могут иметь трехмерную структуру молекул, так как полностью растворяются в органических растворителях.

Как видно из рис. 115 и 116, пластификация полититанометилсилоксана пентахлордифени-

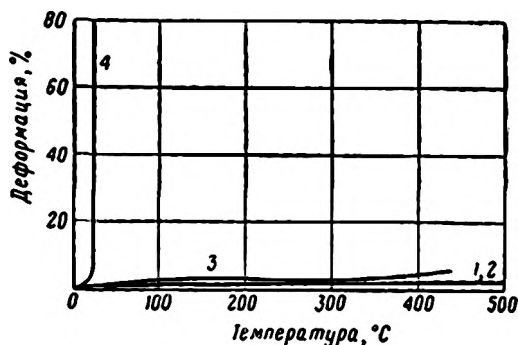


Рис. 115. Термомеханические кривые полититанометилсилоксана:

1 — растворимый; 2 — нерастворимый; 3 и 4 — пластифицированный пентахлордифенилом. Содержание пластификатора: 3 — 30%; 4 — 50%.

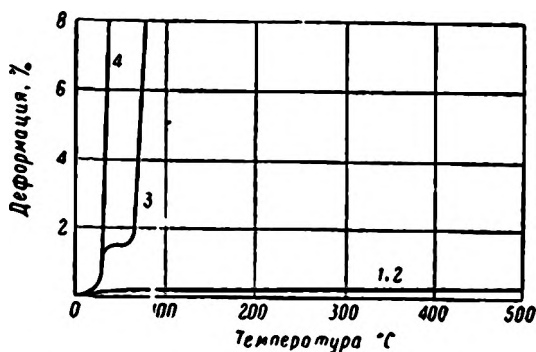


Рис. 116. Термомеханические кривые полититаноэтилсилоксана:

1 — растворимый; 2 — нерастворимый; 3 и 4 — пластифицированный углеводородом с т. кип. 320°С. Содержание пластификатора: 3 — 30%; 4 — 50%.

лом (в количестве 50%), а полититаноэтилсилоксана — углеводородом с т. кип. 320° С (50%) приводит к появлению вязко-текучего состояния при 20 и 25° С соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что полититанометилсилоксан и полититаноэтилсилоксан — неструктурированные полимеры. Введение в полититанометилсилоксан 30% пентахлордифенила не приводит к появлению текучести (рис. 115).

У полититаноэтилсилоксана, пластифицированного 30% углеводорода, температура стеклования T_g равна 20° С, а температура течения T_f лежит в области 67° С (рис. 116). Как видно из этой же кривой, у пластифицированного полититаноэтилсилоксана имеется ясно выраженная область высокоэластического состояния, находящаяся в интервале температур 22—65° С.

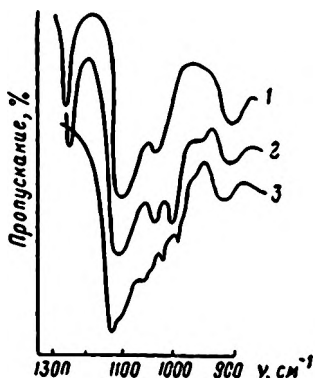


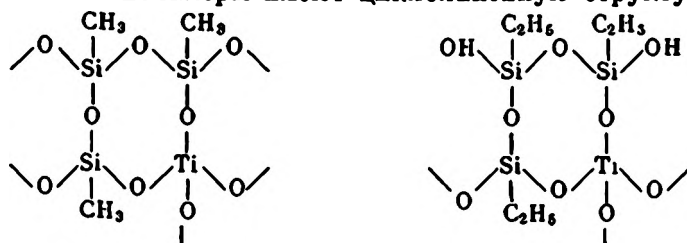
Рис. 117. Инфракрасные спектры поглощения:

- 1 — полититанометилсилоксан;
2 — полититаноэтилсилоксан;
3 — полититанофенилсилоксан.

а в полититаноэтилсилоксане — в области 1109 $см^{-1}$ (сильная) и 1036 $см^{-1}$ (слабая). Такие высокие частоты колебания связи $\text{Si} - \text{O} -$ 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 $см^{-1}$) [51, 52].

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

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



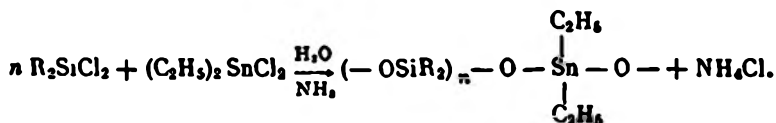
Температура плавления таких циклолинейных полимерных молекул лежит выше температуры их разложения, как у неплавких полимеров с пространственной структурой молекул.

Полиоловоорганосилоксаны

Полимеры, главные цепи молекул которых построены из атомов кремния, кислорода и олова и обрамлены органическими группами, известны под названием полиоловоорганосилоксанов. Эти полимеры представляют не только научный, но и практический интерес.

Связь $\text{>Si} - \text{O} - \text{Sn}<$ обладает высокой полярностью, что способствует созданию термостабильных полимеров. Кроме того, известно, что оловоорганические соединения, вводимые в жидкие органосилоксановые полимеры, улучшают их смазочные свойства и стабильность.

Полнорганоловоорганосилоксаны впервые были получены при совместном гидролизе диэтилдихлоролова с диэтилдихлорсиланом или диметилдихлорсиланом, а также со смесью диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана с последующей поликонденсацией продуктов согидролиза [53]. Эта реакция выражается следующей схемой:



Согидролиз осуществлялся действием толуольного раствора диэтилхлоролова и соответствующих алкил(арил)хлорсиланов на 10%-ный водный раствор аммиака при 50—55° С. В процессе согидролиза среда поддерживалась щелочной (конечное значение pH 8,5). Были получены прозрачные жидкие полимеры желтого цвета, частично растворимые в бензоле, толуоле, эфире, ацетоне и спирте. При нагревании при температуре 105—150° С эти полимеры превращаются в твердые неплавкие стеклоподобные вещества, не растворимые в органических растворителях.

Состав полнорганоловоорганосилоксанов можно изменять в зависимости от соотношения взятых в реакцию мономеров. Исследование фракционного состава полимера, полученного из 0,6 моля диэтилдихлорсилана, 0,3 моля фенилтрихлорсилана и 0,1 моля диэтилдихлоролова, показало, что все фракции содержат в своем составе кремний и олово, причем соотношение между кремнием и оловом меняется: фракция, растворимая в спирте, содержит значительно больше олова, чем фракции, растворимые в ацетоне и толуоле (табл. 69).

Т а б л и ц а 69

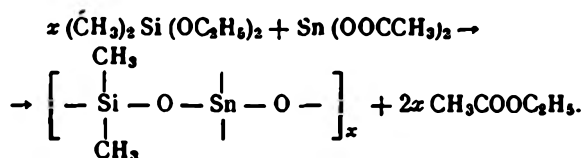
Характеристики фракций полиоловоорганосилоксанов

Продукт	Количество, г	Содержание, %		Отношение Si/Sn
		кремния	олова	
Исходный полимер	8,6193	20,79	8,60	20,3
Фракция, извлеченная спиртом	0,6192	17,34	17,86	4,1
Фракция, извлеченная ацетоном	2,4127	21,18	9,69	9,3
Фракция, извлеченная толуолом	4,5884	22,61	8,60	11,5

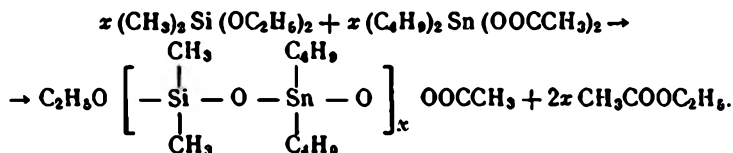
Полиоловоорганосилоксаны получают также реакцией гетерофункциональной конденсации.

При длительном нагревании диметилдиэтоксисилана с диэтоксоловом или с диизобутилдиэтоксоловом при 120° С выделяется этилацетат и получается полимер, содержащий 56,8% Sn и 13,4% Si такого

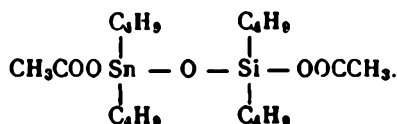
состава [54]:



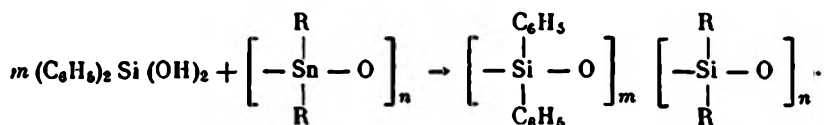
При нагревании эквимолекулярных количеств диметилдиэтоксисилана и ди(изо-бутил)диацетоксилова при 120° С выделяется этилацетат по реакции



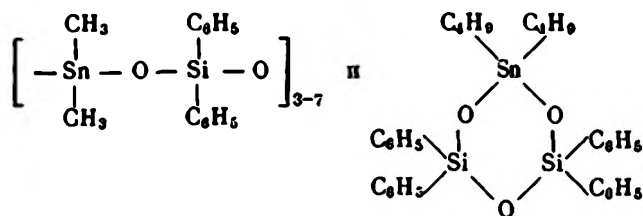
При этом наряду с указанным направлением реакции, которая приводит к образованию полимера, имеет место другая реакция, которая приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. Среди них был выделен димер такого состава:



Недавно предложен метод получения оловосилоксанов конденсацией дифенилдигидроксисилана с оловоорганическими окисями:



Так, например, при нагревании дифенилдигидроксисилана с окисью диметиллола или дибутилола были получены полимеры, состав которых соответствовал структурам:



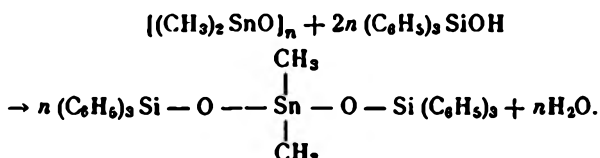
Реакцию проводят в любом растворителе (например, в диоксане), в котором растворим дифенилдигидроксисилан. В процессе реакции нерастворимая оловоорганическая окись постепенно переходит в раствор, из которого полимерный продукт выделяют после отгонки растворителя. Реакцию можно также проводить без растворителя при нагревании смеси твердых реагентов в вакууме.

Продукты, полученные в результате этой реакции, представляют собой прозрачные хрупкие вещества с низкой температурой плавления (50—70° С), растворимые в органических растворителях. Молекулярный

вес этих полимеров, измеренный криоскопически в бензоле, находится в пределах 1 000—5 000 [55]. Полимеры трудно реагируют с водой, но разбавленные неорганические кислоты их легко гидролизуют. Структура полимеров была определена по инфракрасному спектру поглощения и

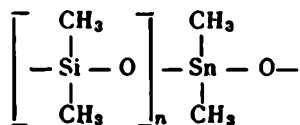
химическим данным; тот факт, что связь >Si-O-Sn< действительно

образуется при реакции гидроксисиланов с окисью олова, был установлен при реакции трифенилсиланола с окисью диметилолова. Диметил-бис-(трифенилсилокси) олово было выделено с хорошим выходом:



Этот метод удобен для получения полимеров, которые содержат арильные группы у атома кремния, так как диарилдигидроксисиланы сравнительно легко могут быть синтезированы. В этой реакции можно использовать также окиси диарилолова, однако они реагируют медленнее алкильных производных.

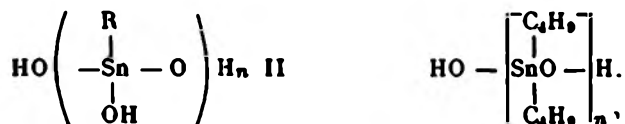
Реакцией согидролиза диметилдихлорсилана с диметилдихлороловом были получены полидиметилоловополидиметилсилоксаны такой структуры [56]:



где $n=2$ или 4.

В патентах имеется указание на синтез полимеров с помощью дегидратации диорганодигидроксилова. Эти соединения можно получать из соответствующих дихлоридов или кислот типа $\text{R}_2\text{SnO}(\text{OH})_2$ [57] или таким методом [58]: $\text{Sn}(\text{OH})_2$, водный спирт, едкий калий и иодистый этил нагревают в течение 6—8 час., после чего спирт отгоняют. В реакционный сосуд пропускают углекислый газ; при этом образуется белый аморфный полимер. Полученный полимер нерастворим в разбавленной HCl и устойчив до 360°C . Он разлагается, не плавясь.

Ароматические органотригидроксипроизводные олова также образуют аналогичные полимеры, которые плавятся при очень высоких температурах. При отщеплении воды от органотригидроксипроизводных олова образуются полимерные соединения, которые имеют эмпирическую формулу и вероятную структуру типа [1]:



Оловоорганические полимеры (например, полимер (II)) являются стабилизаторами поливинилхлорида.

По своей теплостойкости полиоловоорганосилоксаны близки к теплостойкости полиорганосилоксанов.

Полигерманодиметилсилоксаны

Полигерманодиметилсилоксаны были получены совместным гидролизом диметилдихлорсилана с диметилдихлор (дибром) германом [60]. При согидролизе смеси диметилдихлорсилана с диметилдибромгерманом, взятых в молярном отношении 95 : 5, был получен бесцветный маслоподобный полимер. Элементарный анализ нейтрального высушенного полимера показал, что соотношение звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{CH}_3)_2\text{GeO}$ в полимере составляет 98 : 2.

В последующих опытах по согидролизу диметилдихлорсилана с диметилдигалогидгерманими в качестве гидролизующей среды использовалась смесь спирта с водой при температуре 5—10° С, взятая в объемном отношении 2,2—4 : 1 к смеси мономеров. Конечная кислотность водно-спиртового слоя после гидролиза составляла 23—25 вес. %.

Таблица 70

Совместный гидролиз диметилдихлорсилана с диметилдигалогидгерманими в водно-спиртовой среде

№ опыта	Взято для гидролиза, моля		Свойства гидролизата						Элементарный анализ		
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{GeX}_2$	n_D^{20}	d_4^{20}	$n_{\text{спирт}}^{20}$	мол вес	содержание ОН-групп, %		найдено, %		
							найдено	вычислено по мол. весу	С	Н	Si + Ge
1	1,55	—	1,3982	0,9582	3,45	352	0,06	9,66	—	—	—
2	2,425	0,075	1,3987	0,9603	4,14	369	—	—	—	—	—
3	1,425	0,075	1,4034	0,9797	—	582	0,16	5,84	32,03	8,03	38,61
4	1,539	0,081	1,3986	0,9607	—	357	0,03	9,52	32,01	8,05	38,61
5	2,38	0,125	1,3989	0,9607	4,04	356	—	—	—	—	—
6	1,35	0,15	1,3987	0,9597	—	357	0,03	9,52	31,61	7,93	39,39
7	0,65	0,1625	1,4004	0,9665	4,49	416	—	—	—	7,78	—
8	—	0,0425	Твердый нерастворимый полимер						20,27	5,0	61,25

Из данных, приведенных в табл. 70, можно видеть, что при совместном гидролизе диметилдихлорсилана и диметилдигалогидгерманов в среде водного спирта получаются маслообразные низкомолекулярные полигерманодиметилсилоксаны, имеющие преимущественно циклическое строение.

С целью получения каучукоподобных полимеров синтезированные низкомолекулярные германосилоксаны полимеризовались в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим разбавлением кислоты водой. Полимеризация приводит к образованию липкого текучего полимера или мягкого нелипкого каучукообразного высокомолекулярного соединения.

Из данных, представленных в табл. 71, следует, что полимеризация германосилоксановых масел идет медленнее, чем обычных циклических диметилсилоксанов. Через некоторое время после введения концентрированной серной кислоты система становится двухфазной за счет выделения белого хлопьевидного осадка. Продолжение перемешивания сопровождается исчезновением второй фазы, масло постепенно загустевает и после разбавления кислоты водой превращается в гомогенный прозрачный каучукоподобный полимер. По-видимому, при действии серной кислоты на низкомолекулярные германодиметилсилоксаны в первую очередь рас-

щепляются связи —Si—O—Ge— с промежуточным выделением диметилгерманоксановых фрагментов, вступающих затем в реакцию с диметил-

Таблица 71

Поллимеризация низкомолекулярных германосилоксанов

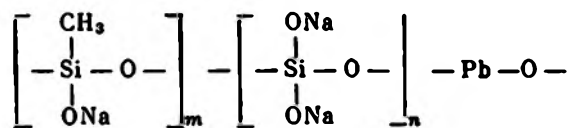
Продукт гидролиза из опыта № (см. табл. 70)	Содержание Ge в продукте гидроли- за, %	Условия полиме- ризации		Выход сухого нед- тражного полиме- ра, %	Свойства полимера					Шифр полимера
		количество H ₂ SO ₄ , вес. %	продолжи- тельность пе- ремешива- ния до раство- рения в кисло- те, часы		характери- стическая вязкость [η]	мол. вес. × 10 ⁻⁴	содержание ле- гучих (4 часа при 150° С), вес. %	растворимость в бензоле, %	температура стеклования, °С	
1	—	2	6	91,0	8,59	494,0	6,9	100	—123	ДМС
2	+	4	6	89,1	0,880	360,4	3,6	100	—124	ГС-2
4	1,93	4	4	86,4	1,403	738,9	5,9	100	Но опре- делялась	ГС-4
5	+	4	6,3	85,8	1,500	818,9	1,9	100	—123	ГС-4
6	3,82	4	6,5	86,2	0,997	437,0	3,3	100	—122	ГС-6
7	7,48	6	10,5	88,0	1,007	443,6	3,8	98	—121	ГС-7

силоксановыми участками цепи с образованием высокомолекулярных каучукоподобных полигерманодинметилсилоксанов.

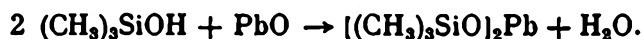
На основе синтезированных полигерманодинметилсилоксановых каучуков были получены вулканизаты, свойства которых приведены в табл. 72. Данные таблицы показывают, что с увеличением содержания германия в полимере относительное удлинение вулканизатов снижается. В то же время по термостойкости при 250—300° С германосилоксановые вулканизаты не уступают вулканизатам из стандартного СКТ и несколько превосходят лабораторные образцы на основе каучука из неразогнанного гидролизата (CH₃)₂SiCl₂.

Поливинилорганосилоксаны

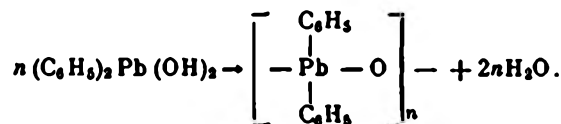
Метил(фенил)диэтоксисилан реагирует с (CH₃COO)₂Pb в спирте с образованием поливинилорганосилоксанов. При взаимодействии метилалкоксисиланов с водно-щелочными растворами плюмбита натрия получают клееподобные или кристаллические вещества, которым приписывается такой состав [61, 62]



Доказательством образования связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$ служит реакция образования бис-(триметилсилокси)свинца [63]:



Описаны также полимеры, полученные при конденсации дифенилгидроксисвинца, известные под названием «органоплюмбоксаны» [64]. Общее выражение схемы реакции можно представить так:



Известны полимерные свинцовые кислоты. В литературе не отмечены случаи практического применения полимеров, содержащих свинец.

Свойства вулканизатов германоэпоксидных каучуков

Шифр исходного каучука (см табл. 71)	Свойства вулканизатов 1*																		
	до термостарения				после термостарения при 250° С в течение									после термостарения при 300° С в течение					
					72 час.			120 час.			240 час.			24 час. 4*			48 час.		
	сопротивле- ние разрыву, кг/см²	относитель- ное удлине- ние, %	набухание за 3 су- ток, %		сопротив- ление разрыву, кг/см²	относи- тельное удлине- ние, %	коэфф- циент термо- стойкости 1*	сопротив- ление разрыву, кг/см²	относи- тельное удлине- ние, %	коэфф- циент термо- стойкости	сопротив- ление разрыву, кг/см²	относи- тельное удлине- ние, %	коэфф- циент термо- стойкости	сопротив- ление разрыву, кг/см²	относи- тельное удлине- ние, %	коэфф- циент термо- стойкости	сопротив- ление разрыву, кг/см²	относи- тельное удлине- ние, %	коэфф- циент термо- стойкости
			в бен- зине	в бен- золе															
СКТ	41	285	169	139	36	110	0,39	38	85	0,30	43 3*	65	0,23	28	80	0,28	31 4*	30	0,10
ДМС	35	265	272	139	39	85	0,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ГС-2	37	240	165	134	37	95	0,40	41	75	0,31	40	40	0,17	32	65	0,27	34	50	0,21
ГС-4	34	230	148	117	44	100	0,46	40	75	0,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ГС-5	38	210	162	132	36	90	0,43	33	65	0,31	33	50	0,24	30	55	0,26	28	55	0,25
ГС-6	37	230	150	123	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	55	0,24	—	—	—
ГС-7	34	185	145	114	—	—	—	36	45	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—

^{1*} Рецептура смесей (в вес. ч.) полимер — 100; белая сажа У-333—50; окись цинка — 5; перекись бензона — 2; вулканизация — 10 мин. при 120°С в процессе и 6 час. при 200°С в термостате.

^{2*} По относительному удлинению.

^{3*} Для СКТ после 360 час.

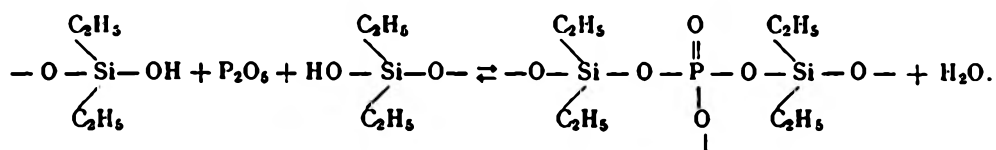
^{4*} Предварительная закалка — 6 час при 250°С.

^{5*} Для СКТ после 72 час.

Полифосфорорганосилоксаны

Полифосфорорганосилоксаны — высокомолекулярные соединения, главные цепи молекул которых построены из атомов кремния кислорода и фосфора и обрамлены органическими группами.

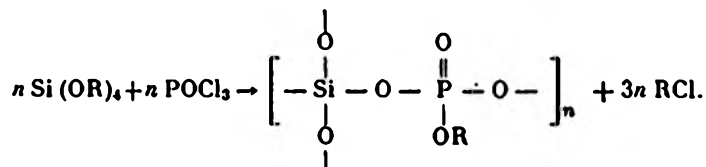
Полимеры этого класса были получены при действии на продукты гидролиза диэтилдихлорсилана пятиокисью фосфора. Так, при гидролизе диэтилдихлорсилана водой получают жидкие полимеры, которые при нагревании в течение 24 час. с P_2O_5 при $200^\circ C$ превращаются в твердый гелеобразный продукт. Это объясняют реакцией присоединения P_2O_5 к жидким полидиэтилсилоксанам, содержащим OH -группы у кремния по схеме [65]



Образующийся сложный пространственный полимер при действии воды гидролизуеться по связи $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ и снова превращается в полидиэтилсилоксан исходного состава. Так например, полидиэтилсилоксан с молекулярным весом 440, полученный гидролизом диэтилдихлорсилана водой, после нагревания при $200^\circ C$ с 30% P_2O_5 превращается в твердый не растворимый в растворителях гель, который после гидролиза водой разрушается. Выделенный из продуктов разложения геля жидкий полидиэтилсилоксан имеет средний молекулярный вес 580. Реакция между полиорганосилоксанами и P_2O_5 может идти и с введением в полимерную цепь фосфора за счет разрыва связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Так, например, реакция между гексаалкилдисилоксаном и P_2O_5 протекает по уравнению [66]:



При нагревании тетраалкоксисиланов с хлорокисью фосфора были получены полимеры по реакции

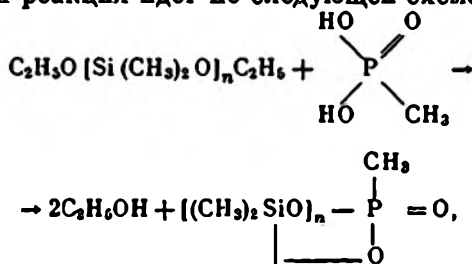


Эти полимеры легко гидролизуются водой [67, 68]. Образование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ в предыдущей реакции было подтверждено синтезом трис(триалкилсилл) фосфатов по схеме



Конденсация α, ω -диэтоксиполидиметилсилоксанов с метилфосфиновой кислотой оказалась удобным методом синтеза смешанных кремний-фосфорорганических соединений. Процесс протекает в направлении образования циклических продуктов с незначительным выходом высокополимеров. Увеличение расстояния между алкоксильными группами в α, ω -диэтоксиполидиметилсилоксанах не меняет направления реакции [69].

Во всех случаях реакция идет по следующей схеме:



где $n = 1, 2, 3$.

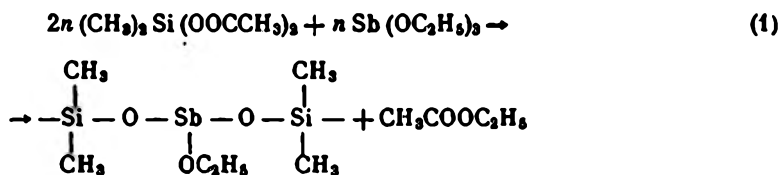
При смешении реагентов наблюдается разогревание смеси, но для завершения реакции необходимо нагревание извне.

Образующиеся циклические соединения содержат столько же диметилсилоксановых групп, сколько их имеется во взятом α, ω -диэтоксидиметилсилоксане. Так, при конденсации метилфосфиновой кислоты с α, ω -диэтоксидиметилсилоксаном при $n = 3$ был выделен гексаметилцикло(метилфосфинокси)трисилоксан с выходом 70%. При конденсации метилфосфиновой кислоты с α, ω -диэтоксидиметилсилоксаном при $n = 2$ образуется тетраметилцикло(метилфосфинокси)дисилоксан с выходом 40%. Конденсация метилфосфиновой кислоты с диметилдиэтоксисилоксаном приводит к образованию тетраметилцикло(диметилфосфинокси)дисилоксана с выходом 33%.

Полученные соединения представляют собой бесцветные вязкие перегоняющиеся под вакуумом жидкости, которые легко гидролизуются влагой воздуха. При нагревании с кислотными катализаторами циклические соединения образуют полимеры.

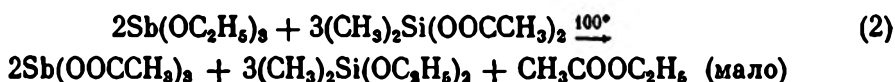
Полсурьмоорганосилоксаны

В одной из работ была описана реакция получения полимерных соединений, содержащих в цепях молекул наряду с кремнием и кислородом также и сурьму. Было установлено, что при нагревании триэтоксисурьмы с диметилдиэтоксисилоксаном образуются полимерные продукты с выделением этилацетата. Авторы полагают, что реакция протекает по схеме [70]



Наряду с линейными полимерами в этой реакции образуются и циклические продукты.

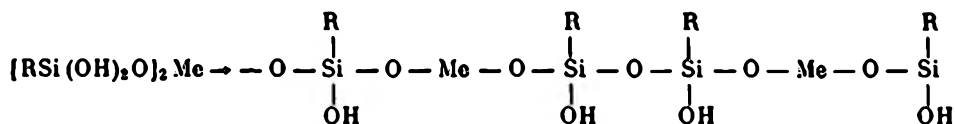
При реакции между диметилдиэтоксисилоксаном и триэтоксисурьмой наблюдаются две резко выраженные стадии процесса. При температуре ниже 100°C происходит в основном обмен функциональными группами:



Дальнейшее повышение температуры сопровождается бурной реакцией, которая приводит к получению полимера, как это показано выше. Полученные полимеры легко гидролизуются подкисленной водой и на определенной стадии растворимы в органических растворителях, образуя пленки при испарении растворов.

**Полналюмокобальторганосилоксаны
и полналюмоникельорганосилоксаны**

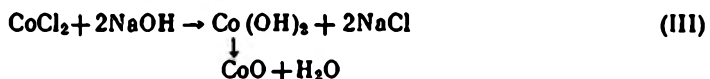
Реакция обменного разложения натриевых солей алкилгидроксисиланов приводит к синтезу полиметаллоорганосилоксанов по схеме



Однако попытки применить эту реакцию для синтеза полимеров, содержащих такие металлы, как кобальт и никель, не приводят к положительным результатам. При взаимодействии натриевых солей фенилтригидроксисилана или этилтригидроксисилана в водно-спиртовой среде с хлористым кобальтом или хлористым никелем реакция всегда протекает так, что кобальт и никель выпадают в осадок в виде окисей или гидроокисей. Изменение условий реакции и соотношений реагирующих компонентов также не приводят к положительным результатам. Во всех случаях при реакции получаются кремнийорганические полимеры, не содержащие в своем составе кобальта и никеля.

Анализ полученных результатов показывают, что при применении солей кобальта и никеля в обменных реакциях с натриевыми солями этил- и фенилтригидроксисилана процесс, изображенный выше, не получает развития. В этом случае реакция идет по другой схеме [71].

В реакционной среде всегда присутствует вода как в растворителе, так и в применяемой соли. Поэтому, кроме указанной выше реакции (I), в системе протекают также следующие сопутствующие процессы:



Из перечисленных выше реакций наибольшее значение имеет реакция (II). Образующаяся при гидролизе щелочь взаимодействует с хлористым кобальтом или хлористым никелем, превращая их в соответствующую гидроокись по реакции (III). Эта реакция является заключительной и выводит металлы из взаимодействия с полиорганосилоксанами.

Легко видеть, что реакция (III) протекает с большей скоростью, чем реакция (I). Поэтому для введения в полимерную цепь полиорганосилоксанов кобальта или никеля необходимо или уменьшить скорость реакции (III), чтобы направить процесс по схеме (I) или ввести такой компонент, который способен снижать концентрацию щелочи, что способствовало бы протеканию реакции (I). Для связывания щелочи, образующейся по уравнению (III), применяют хлористый алюминий, который в форме гидроокиси также способен вступать в реакцию конденсации с алкилтригидроксисиланами по реакции (IV). Таким образом, при проведении реакции обменного разложения натриевых солей алкил- или арилтригидроксисиланов со смесью хлористого алюминия и хлористого кобальта или хлористого никеля следует ожидать образования смешанных полимеров — полиорганоалюмокобальтосилоксанов и полпорганоалюмоникельсилоксанов. В этом случае в реакционной среде присутствуют два галогенида металлов, из которых один является более активным, а другой

менее активным. Активный галогенид, если он находится в избытке, должен связывать щелочь, образующуюся по реакции (II) и способствовать вступлению в реакцию менее активного галогенида. С изменением соотношений галогенидов в сторону увеличения неактивного галогенида количество вступившего в реакцию металла должно вначале увеличиваться, а затем резко снижаться (табл. 73), так как количество присутствующего активного галогенида становится недостаточным для связывания щелочи.

Таблица 73

Соотношения реагирующих компонентов в процессе образования полнимолекулярного кобальтоорганического комплекса

Количество (в молях)			Молекулярное отношение $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$	Количество, %		Выход полимера, % от теорет.
соли этилтригидроксисилана	хлористого алюминия	хлористого кобальта		нерастворимого осадка	полимера	
0,15	0,05	—	0	0,16	14,28	97,0
0,15	0,04	0,015	0,375	0,38	15,22	99,3
0,15	0,035	0,023	0,643	0,41	15,58	99,6
0,20	0,04	0,04	1,000	0,51	18,50	87,0
0,15	0,025	0,038	1,500	7,51	10,42	61,7
0,20	0,03	0,055	1,820	4,22	6,40	58,6
0,15	0,02	0,045	2,250	8,36	8,27	49,9
0,15	0,01	0,06	6,000	9,27	7,72	44,9

Действительно, при реакции обменного разложения смеси хлористого кобальта и хлористого алюминия с натриевой солью этилтригидроксисилана количество вступившего в реакцию кобальта увеличивается с изменением молекулярного отношения $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$ от 0 до 1. Как только молекулярное отношение $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$ становится большим 1, количество вступающего в реакцию хлористого кобальта резко снижается (рис. 118).

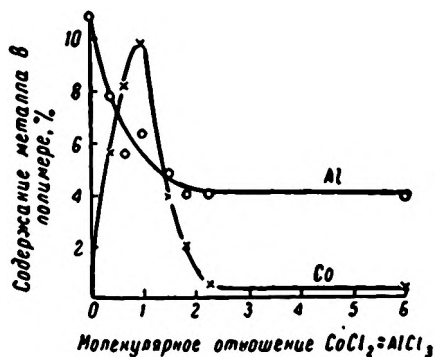


Рис. 118. Зависимость содержания кобальта в полимере от молекулярного отношения хлористого кобальта к хлористому алюминию в реакционной среде

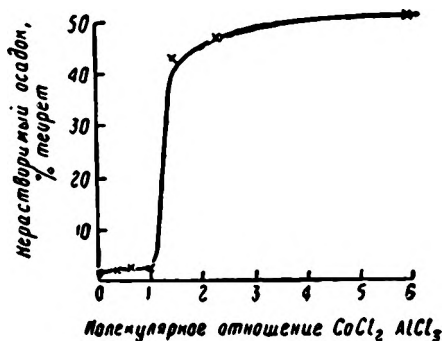


Рис. 119. Количество кобальта, выпавшего в осадок, в зависимости от молекулярного отношения хлористого кобальта и хлористого алюминия в реакционной среде

При этом следует отметить, что алюминий практически количественно вступает в реакцию. На рис. 119 приведено содержание нерастворимого осадка ($\text{Co}(\text{OH})_2$), образующегося при реакции в зависимости от молекулярного соотношения $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$. Из рис. 119 и данных, приведенных

Таблица 74

Элементарный состав полналюмокобальторганосилоксанов

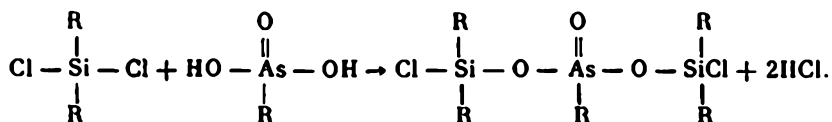
Молекулярное отношение $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$	Состав полимера, %					Молекулярное отношение $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$	Состав полимера, %				
	C	H	Si	Al	Co		C	H	Si	Al	Co
0	23,50	5,75	25,51	10,81	—	1,500	24,93	5,43	26,78	4,76	3,93
0,375	22,51	5,25	24,20	7,78	5,65	1,820	25,30	5,73	29,26	4,04	2,03
0,643	21,76	5,11	23,61	5,61	8,16	2,250	25,85	5,70	28,95	4,02	0,44
1,000	19,71	5,45	22,47	6,36	9,85	6,000	25,17	5,95	29,90	3,91	0,35

в табл. 74, также видно, что кобальт практически количественно вступает в реакцию при молекулярном соотношении $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3 < 1$.

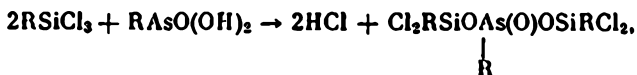
Полимер, полученный из натриевой соли фенилтригидроксисилана, хлористого кобальта и хлористого алюминия, был подвергнут фракционированию из раствора в бензоле осаждением петролевым эфиром. Анализ выделенных фракций показал, что алюминий довольно однородно распределен во фракциях, тогда как кобальт содержится в основном в наименее растворимых фракциях полимера. Полученные фракции были весьма лабильны и при удалении растворителя теряли растворимость.

Полларсеноорганосилоксаны

Органические производные мышьяковой кислоты при нагревании реагируют с диалкил(диарил)хлорсиланами с образованием органоарсеносилоксанов по схеме [72]

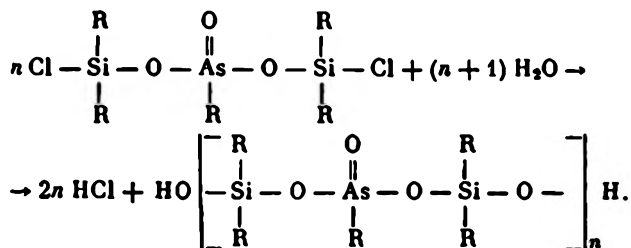


Подобная реакция протекает и при конденсации трифункциональных кремнийорганических мономеров, например:



где $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5 .

Дальнейший гидролиз водой образующихся продуктов приводит к получению полимеров такой структуры:



Это твердые смолообразные полимеры, обладающие инсектицидными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович. Высокомол. соед., 1, 743 (1959).
2. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Н. П. Гашникова. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 857 (1960).
3. К. А. Андрианов. Усп. хим., 27, 1257 (1958).
4. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 3. Л., ЦБТИ, 1958, стр. 70.
5. N. Wright, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
6. C. Young, P. Servais, C. Currie, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Т. И. Дикарева, Э. З. Аснович. Высокомол. соед., 1, 244 (1959).
8. L. Sommer, E. Pietrusza, F. Whitmore. J. Am. Chem. Soc., 68, 2282 (1946).
9. К. А. Андрианов. Авт. свид. СССР 71115 (1947).
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Павлов. ДАН СССР, 102, 85 (1955).
11. E. Wiberg, K. Kanzler. Пат. ФРГ 937557 (1958).
12. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 74 (1956).
13. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина. Бюлл. ВХО им. Менделеева, № 3, 2 (1955).
14. Л. М. Ханапашвили. Автореферат кандидатской диссертации. М., МХТИ им. Менделеева, 1957.
15. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Л. М. Ханапашвили. Труды МХТИ им. Менделеева, 24, 333 (1957).
16. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. ДАН СССР, 114, 1005 (1957).
17. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Л. М. Волкова. Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 45.
18. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина. Бюлл. ВХО им. Менделеева, № 3, 4 (1955).
19. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович. Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1760 (1959).
20. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко. Высокомол. соед., 1, 1514 (1959).
21. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов. Высокомол. соед., 1, 1496 (1959).
22. Англ. пат. 685183; С. А., 48, 2761 (1954).
23. Пат. США 2645654; С. А., 48, 7050 (1954).
24. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова. Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1261 (1961).
25. E. Wiberg. Naturforsch., 8, 609 (1953).
26. F. Schaffer, M. Lisner. Chem. Technik, 2, 181 (1950).
27. Paint Technol., 11, 277 (1946).
28. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 615 (1962).
29. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 303 (1957).
30. Пат. США 2440101 (1948); С. А., 42, 6375 (1948).
31. Англ. пат. 643298 (1950); С. А., 45, 7819 (1951).
32. М. Г. Воронков, В. И. Згоиник. ЖОХ, 27, 1476 (1957).
33. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Л. М. Волкова. Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 46.
34. Японск. пат. 1441 (1952); С. А., 47, 6179 (1953).
35. Японск. пат. 3493 (1953); С. А., 48, 7932 (1954).
36. Пат. США 2434953 (1948); С. А., 42, 2985 (1948).
37. Канад. пат. 497728 (1953); РЖХим, 1955, 22533.
38. Пат. США 2541851 (1951); С. А., 45, 4485 (1951).
39. Пат. США 2609201 (1951); С. А., 47, 347 (1953).
40. Пат. США 2721857 (1955); С. А., 50, 3794 (1956).
41. R. Vale. J. Chem. Soc., N 5, 2252 (1960).
42. M. Wick. Kunststoffe, 50, 433 (1960).
43. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева. Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 798 (1956).
44. Пат. США 2716656; С. А., 50, 1372 (1956).
45. Англ. пат. 728751; С. А., 49, 1287 (1955).
46. Австр. пат. 160036; РЖХим, 1955, 417.
47. Пат. США 2512058; С. А., 44, 8698 (1950).
48. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева. ДАН СССР, 135, 616 (1960).
49. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко. ДАН СССР, 131, 561 (1960).
50. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович. Высокомол. соед., 2, 136 (1960).
51. N. Wright, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).

52. C. Joung, P. Servais, C. Currie, M. Hunter. J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
53. К. А. Андрянов, Т. Н. Ганьна, Е. Н. Хрусталева. Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 798 (1956).
54. F. Henglein, R. Long, Z. Smeat. Makromolek. Chem., 22, 103 (1957).
55. W. Noll. Chemie und Tehnologie der Silicone. Weinheim, 1960.
56. R. Okawara, D. White, K. Fujitani, H. Sato. J. Am. Chem. Soc., 83, 1342 (1961).
57. Пат. США 2484508.
58. P. Pfeiffer. Ber., 35, 3305 (1902).
59. S. Atlas, H. Mark. Angew. Chem., 72, 255 (1960).
60. И. К. Ставпцкий, С. Н. Борисов. Высокомол. соедин., 1, 1496 (1959).
61. Л. М. Хананашвили. Автореферат кандидатской диссертации. М., МХТИ им. Менделеева, 1957.
62. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Л. М. Хананашвили. Труды МХТИ им. Менделеева, 24, 333 (1957).
63. W. Patnode. J. Am. Chem. Soc., 67, 2272 (1945).
64. N. Sidgwick. The chemical Element and their Compounds. Oxford, 1950.
65. T. Alfrey, F. Hohn, H. Mark. J. Polymer Sci., 1, 102 (1946).
66. М. Г. Воронков. ЖОХ, 25, 469 (1955).
67. Д. А. Каратеев. Тезисы докладов научно-технической конференции МХТИ им. Менделеева. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 41.
68. А. П. Крешков, Д. А. Каратеев. ЖОХ, 27, 2715 (1957).
69. К. А. Андрянов, Т. В. Васильева, Л. М. Хананашвили. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1030 (1961).
70. F. Henglein, R. Long, R. Scheinost. Makromolek. Chem., 18, 102 (1956).
71. К. А. Андрянов, А. А. Ждапов. Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1590 (1959).
72. C. Eaborn. Organosilicon Compounds. London, 1960, p. 322.

Глава V

ПОЛИОРГАНОЭЛЕМЕНТООКСАНЫ

Полиорганоеlementооксаны представляют собой большую группу полимеров, молекулярные цепи у которых построены из атомов кислорода и неорганических элементов. Их строение в общем виде может быть представлено в следующем виде:



В качестве обрамляющих групп у атомов, образующих молекулярные цепи, используют органические радикалы CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $\text{CH}_2 = \text{CH}$,

ClC_6H_4 , ROC_6H_4 или группы типа $\text{R}_3\text{SiO}-$, $\text{R}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, $\text{R}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ и т. д.

К этой группе полимеров относятся полиалюмооксаны с цепями молекул

$\begin{array}{c} \diagup \text{Al}-\text{O}-\text{Al} \diagdown \end{array}$ и полиалюмоэlementооксаны с цепями молекул

$\begin{array}{c} \diagup \text{Al}-\text{O}-\text{Э} \diagdown \end{array}$, полиборооксаны $\begin{array}{c} \diagup \text{B}-\text{O}-\text{B} \diagdown \end{array}$ и полибороэlementооксаны

$\begin{array}{c} \diagup \text{B}-\text{O}-\text{Э} \diagdown \end{array}$, полтитанооксаны с цепями молекул $\begin{array}{c} \diagup \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} \diagdown \\ | \quad | \quad | \end{array}$ и др.

Полиалюмооксаны и полиалюмоэlementооксаны

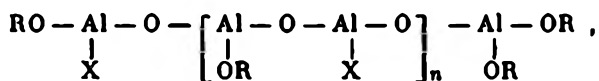
В последнее время в науке и технике проявляется интерес к органическим соединениям алюминия. Они применяются в качестве модифицирующих и сшивающих агентов для различных высокомолекулярных соединений и особенно для полимеров, применяемых в производстве лаков. В отличие от алюминийорганических соединений со связями $\text{Al}-\text{C}$, которые находят применение в качестве катализаторов полимеризации олефинов при низком давлении, эти соединения являются производными алколюлятов алюминия и имеют органические радикалы, которые связаны с атомом алюминия через кислород.

Алколюляты Al , полученные из низших алифатических спиртов, являются твердыми веществами, чрезвычайно чувствительными к влаге. Алюминиевые алколюляты высших и многоатомных спиртов более устойчивы к гидролизу. Так, например, алколюляты алюминия и диэтилен- или триэтиленгликоля или бутандиола не гидролизуются атмосферной влагой.

Полимерные продукты, получаемые термической конденсацией [1] или осторожным гидролизом [2, 3] алколюлятов алюминия, имеют элементарные звенья формулы

$\left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{Al}- \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right]$. Эти соединения имеют

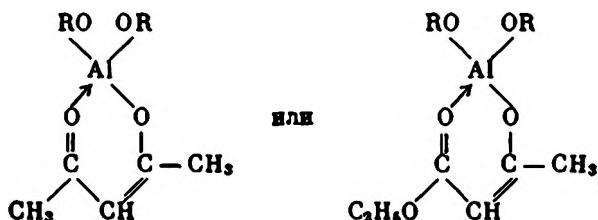
практически такую же реакционную способность, как и мономерный алкоголь алюминия. Менее реакционноспособные продукты получают только при замене алкоксигрупп гидролитически более устойчивыми группами. Такими продуктами являются, например, алюминиевые мыла, получаемые из полимерных алкоголят алюминия и насыщенных жирных кислот, которым приписывают следующую структуру [4]:



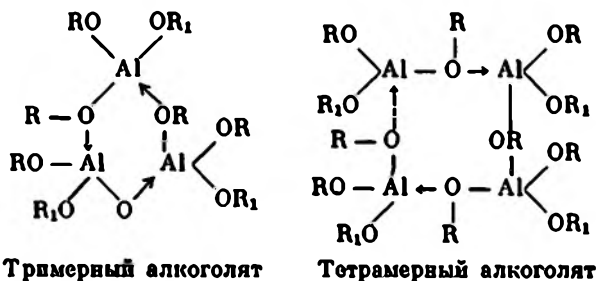
где X представляет собой остаток насыщенной жирной кислоты. Подобные продукты были описаны также в патентной литературе. Такие полимеры могут иметь элементарные звенья формулы $\left[\begin{array}{cc} -\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}- \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{X}_1 \end{array} \right]$, где X и X₁ представляют собой одинаковые или различные остатки органических кислот [5].

Гидролитическая стойкость алкоголят алюминия заметно повышается, если в качестве обрамляющих групп используются соединения, способные образовывать енольные формы и внутрикомплексные связи с атомами алюминия, находящимися в составе цепи полимера.

Подобные стабильные растворы алкоголят Al устойчивы и обнаруживают в зависимости от количества и типа стабилизатора более быструю или более медленную способность к реакции гидролиза [9, 10]. При стабилизации ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром предполагается такая структура стабилизированных алкоголят алюминия:



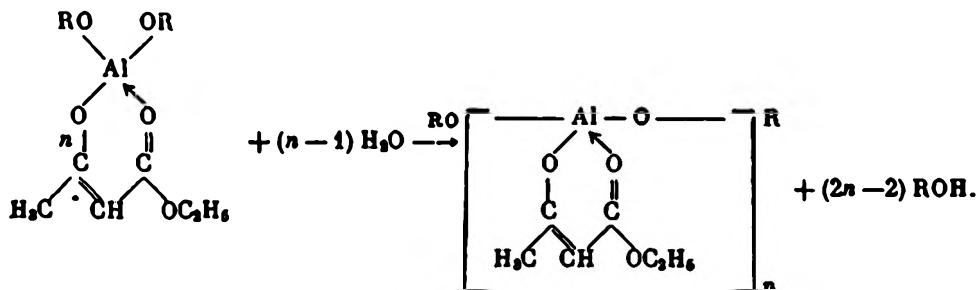
Образовавшиеся циклы придают алкоголяту более высокую устойчивость по отношению к воде и другим соединениям, легко вступающим в реакцию с алкоголями. Они могут полимеризоваться за счет вторичных связей атома алюминия, образуя более сложные циклические структуры [11]:



где R — остаток спирта и R₁ — остаток стабилизатора (ацетоуксусного эфира, ацетилацетона и т. д.).

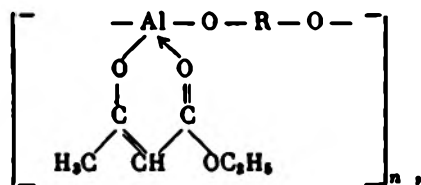
При нагревании алкоголят алюминия с соединениями, обладающими кето-енольной таутомерией, образуются полимеры [6]. Подобные полимеры можно также получать [7] контролируемым гидролизом первичных продуктов реакции алкоголят алюминия и енолов эфиров

β-кетокислот. Строение этих полимеров может быть выражено следующей формулой:



Вместо гидролиза можно использовать алкоголиз многоатомными спиртами [8].

В этом случае образуются полимеры с элементарным звеном



где R — остаток двухатомного спирта.

При взаимодействии алкоголятов алюминия с гликолями также получают полимеры, содержащие алюминий. В зависимости от соотношения реагентов после удаления летучих продуктов получается нерастворимый и неплавкий полимер, имеющий трехмерную структуру. Для ограничения реакций, приводящих к сшиванию цепей, рекомендуется проводить синтез с применением стабилизованного енолом алкоголята. Конденсацией гликолей со стабизованными алкоголятами получают полимеры, обладающие хорошей растворимостью. При высоком содержании таутомерно реагирующего соединения и малом содержании гликоля получают вязко-текучие полимеры. Температура плавления полимеров зависит от содержания алкоголята и находится в пределах 50—170° С. В табл. 75 приведены данные по температурам плавления различных полимеров [25].

Таблица 75

Свойства полимеров из многоатомных спиртов и алкоголятов алюминия

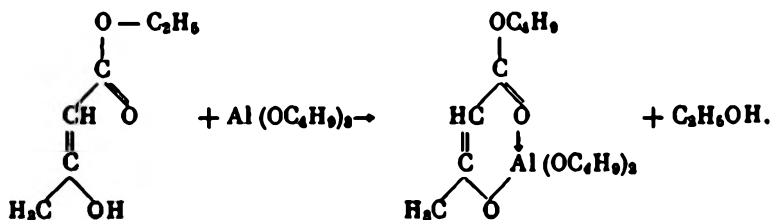
Диол	Содержание Al, %	Область плавления, °С	Мол. вес
1,3-Бутандиол	9,0—9,5	70—80	
1,4-Бутандиол	9,0—9,5	75—80	
1,5-Гександиол	9,0—9,5	75—80	
Трициклодекадиметилпол	5,7—6,0	75—80	
Тводигликоль	7,5—8,0	106—110	
Этиленгликоль	—	105—110	2020
Диэтиленгликоль	—	105—110	980
Триэтиленгликоль	—	75—130	1100

Наряду с указанными в таблице диолами для получения полиорганомоноксидов используют также 2,2-диметил-1,3-пропиленгликоль, 2-бутен-1,4-диол, 2-бутин-1,4-диол и др. При алкоголизе трехатомными и многоатомными спиртами, например бутантриолом, гексантриолом, три-

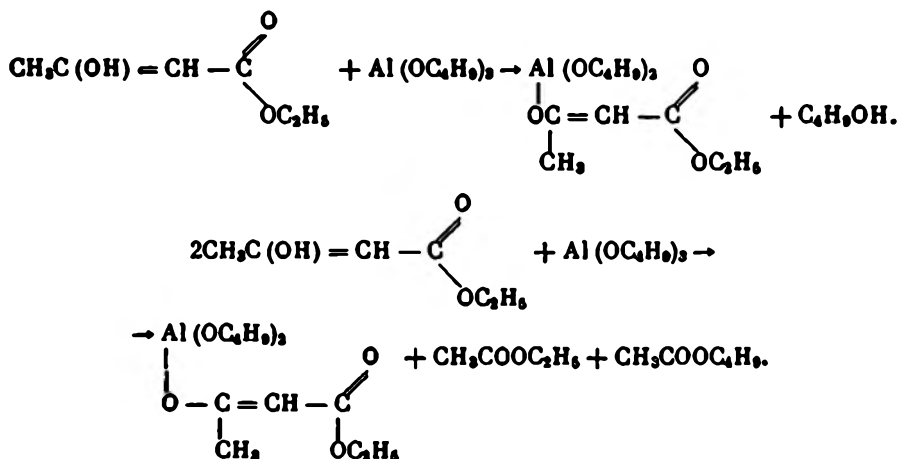
метилпропаном, пентаэритритом, триэтаноломином, получают полимеры с разветвленной структурой. Полиорганомоноксаны могут содержать в цепи также атомы азота или серы, если для реакции применены многоатомные спирты, содержащие указанные элементы [26].

Полиорганомоноксаны получают гидролизом или нагреванием мономеров, полученных из этилата алюминия и ацетоуксусного эфира; на основе экспериментальных данных сделан вывод о механизме реакции.

Ацетоуксусный эфир, который употребляется в качестве стабилизатора, реагирует с алколюлятом алюминия с выделением спирта, но при нагревании также имеет место побочная реакция переэтерификации самого ацетоуксусного эфира. При действии этилата Al на ацетоуксусный эфир наблюдается образование этилового спирта, бутилового спирта, этилацетата и бутилацетата [12]:



При этом образуется 1 молекула этанола из 1 молекулы ацетоуксусного эфира. Реакция протекает так:



В зависимости от соотношений исходных реагентов образуются легкоподвижные жидкости или смолообразные вещества, которые растворяются в органических растворителях. Такие «стабилизированные» алколюляты алюминия образуют полимеры при частичном гидролизе алкоксильных групп [13].

Особое внимание исследователи уделяют продуктам, которые образуются в результате реакции 1 моля этилата алюминия и 1 моля ацетоуксусного эфира [20]. Это очень вязкие желтоватые жидкости, которые в отличие от алколюлятов алюминия имеют значительно меньшую реакционную способность. Так, например, при гидролизе этих соединений водой при нормальной температуре не получается нерастворимой гидроксиды алюминия, как это наблюдается при гидролизе алколюлятов алюминия.

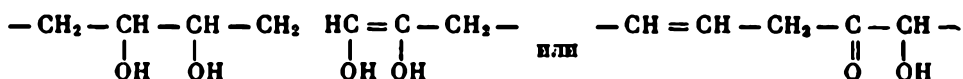
При тщательно контролируемом гидролизе этих веществ в неполярном растворителе таким количеством воды, которое соответствует молярному отношению $\text{Al} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ с последующим нагреванием до 160°C , получают раствор, из которого можно отогнать жидкую фазу, содержа-

щую кроме растворителя, этиловый спирт и небольшое количество омыляемого щелочами вещества. Количество этого омыляемого вещества в пересчете на ацетоуксусный эфир очень незначительно. Количество выделяющегося этилового спирта составляет 85—90% от теоретически возможного. Это означает, что из продукта, образующегося при реакции 1 моля этилата алюминия с 1 молем ацетоуксусного эфира, получается после гидролиза водой такое количество этилового спирта, которое соответствует 85—90% всех присутствующих в продукте, связанных с алюминием, этоксильных групп.

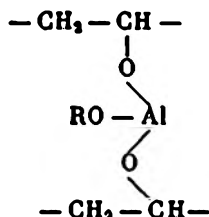
После отгонки жидкой фазы получают желто-коричневую жидкость, которая после охлаждения представляет собой твердый хрупкий полимер, хорошо растворимый в обычных органических растворителях.

При действии алкоголятов Al на неполимеризованные растительные масла, например соевое масло, происходит образование твердой пленки через 24 часа. Как известно, соевое масло даже при длительном стоянии не образует твердой пленки. У полимерных продуктов на основе льняного, соевого и касторового масла при введении алкоголятов алюминия значительно повышается устойчивость пленок к действию щелочей, влаги и нагревания. Алкоголяты алюминия оказывают аналогичное действие на масляные лаки на основе модифицированных фенольных или малеиновых смол [14].

Алкоголяты алюминия взаимодействуют с окисленным маслом, содержащим оксигруппы и оксикетонные группы [15, 16]:



при этом происходит сшивание молекул по схеме



Тримерный или тетрамерный алкогольат может точно также вступать в реакцию с маслом, причем реакционноспособными, по-видимому, являются только те алкоксильные группы, которые находятся не в составе цикла.

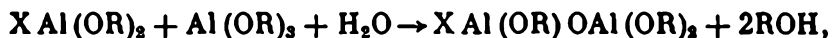
В результате введения в масла алкогольатов алюминия достигается увеличение молекулярного веса, уменьшается по сравнению с обычным маслом поглощение кислорода и снижается выделение летучих жирных кислот.

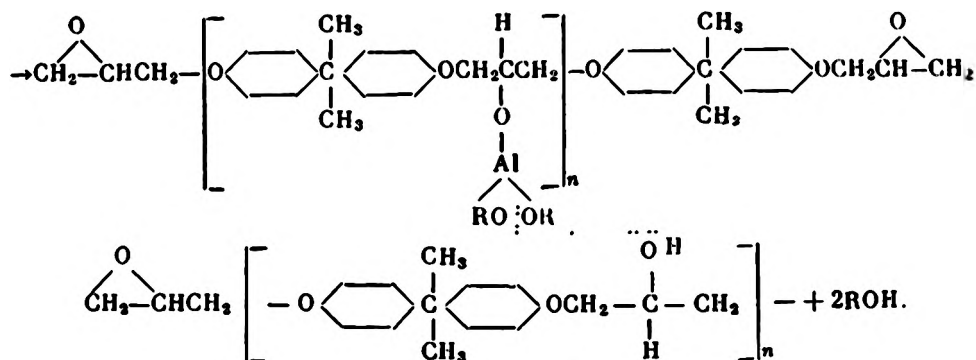
Алкоксигруппы алкогольатов алюминия легко замещаются более высокомолекулярными алкоксильными и карбоксильными группами, особенно остатками жирных кислот. Эта реакция происходит при комнатной температуре с выделением спирта.

При действии бутилата алюминия или соединения с аналогичной структурой на насыщенные жирные кислоты в присутствии незначительного количества воды образуются следующие соединения [17]:

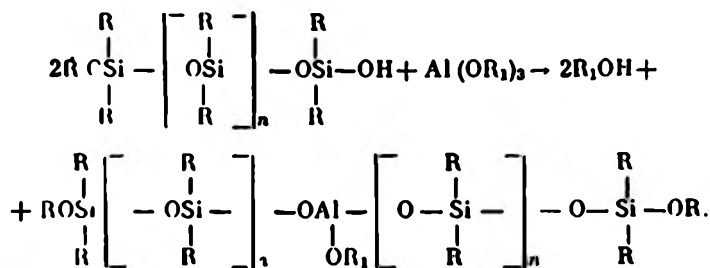


где X остаток жирной кислоты.





Рассматриваемые реакции между функциональными группами органических полимеров и алкогелятами алюминия показывают различные возможности образования высокополимерных соединений при помощи алкогелятов алюминия. Эту реакцию можно использовать для образования полимеров из полиорганосилоксанов и алкогелята алюминия, например по схеме:



Большой интерес представляют новые, недавно синтезированные полимеры, у которых цепи молекул содержат только атомы алюминия и кислорода, а в качестве обрамляющих групп использованы триалкилсилоксановые группы [21]. Полиорганосилоксаноалюмооксаны, имеющие элементарное звено формулы $[-\text{O}-\text{Al}(\text{OSiR}_3)_2\text{OAl}(\text{OSiR}_3)-]$ по структуре молекул и химическому составу отличаются от высокомолекулярных соединений, известных до этих работ.

Синтез полиорганосилоксаноалюмооксанов был осуществлен в результате изучения свойств полученного ранее *трис*-(триэтилсилокси)алюминия. Было найдено, что при действии слабой соляной кислоты *трис*-(триэтилсилокси)алюминий гидролизует по реакции [22]

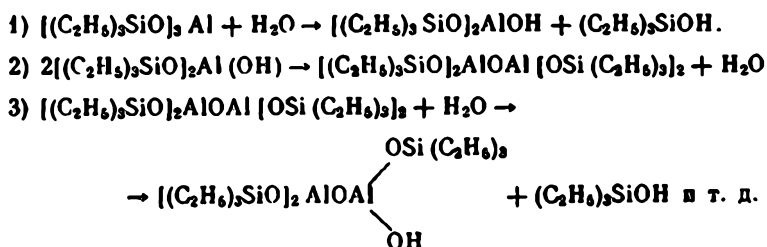


Способность связи $\text{>Si}-\text{O}-\text{Al}<$ при некоторых условиях подвергаться гидролитическому расщеплению была положена в основу реакции получения полиорганосилоксаноалюмооксанов. Реакция превращения *трис*-(триэтилсилокси)алюминия в полимерные вещества — политриэтилсилоксаноалюмооксаны — изучалась в двух направлениях: в первом случае *трис*-(триэтилсилокси)алюминий подвергался термической конденсации при 165—170° С с продувкой воздухом; во втором случае он гидролизовался недостаточным количеством воды в разбавленных растворах [23]. При нагревании с продувкой воздухом исходный кристаллический продукт постепенно превращался в полимер, не кристаллизую-

щийся при охлаждении, вязкость которого возрастала с увеличением длительности нагревания. В качестве побочных продуктов при реакции были выделены гексаэтилдисилоксан и триэтилсиланол.

Анализ полученного полимера показал, что он содержит 13,15% Al и 19,65% Si, в то время как *трис*-(триэтилсилокси)алюминий содержит 6,41% Al и 20,00% Si. Средний молекулярный вес полимера был равен 4100. Это соответствует средней степени полимеризации, равной 23.

При нагревании *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с продувкой воздухом образование триэтилсиланола могло произойти только в результате гидролиза *трис*-(триэтилсилокси)алюминия под действием влаги, содержащейся в пропускаемом воздухе. Образовавшийся триэтилсиланол в условиях реакции конденсируется затем в гексаэтилдисилоксан, выделяя воду, которая вновь принимает участие в гидролизе. Описанный процесс может быть выражен следующей схемой:



Таким образом, реакция превращения *трис*-(триэтилсилокси)алюминия в полимер при нагревании в токе воздуха протекает по схеме ступенчатой поликонденсации. Следует также отметить, что при нагревании *трис*-(триэтилсилокси)алюминия при 220°С без пропуска воздуха за то же время не наблюдается сколько-нибудь заметной конденсации и роста вязкости продукта.

Полиорганосилоксаноалюмооксаны представляют собой прозрачные бесцветные стеклоподобные вещества, растворимые в бензоле, спирте, ацетоне. При нанесении растворов на твердые поверхности после испарения растворителей образуются пленки.

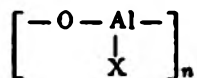
Характерным составным элементом главной цепи молекулы в полимерах этого класса является группа $-O-Al<$. В отличие от полиорганосилоксанов эта группировка не связана с углеводородными радикалами, а с алкоксильными или триалкилсилоксановыми группами.

Большое значение в сопоставлении и оценке свойств полиорганосилоксанов и полиорганоалюмооксанов имеет то обстоятельство, что силоксановая связь в противоположность алюмооксановой связи более стойка к гидролизу [24]. Синтез и изучение свойств полиорганоалюмооксанов позволяют выявить их ценные технические свойства и возможности их применения в технике. Эти вопросы находятся пока только в стадии разработки.

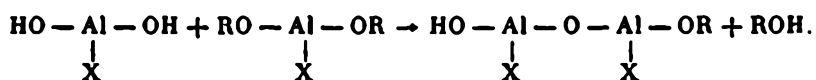
Практический интерес представляет использование полиорганоалюмооксанов (алуконов) для приготовления термостойких красок. До сих пор при использовании в качестве пигмента алюминиевой пудры связующими для термостойких красок являлись фенольные, акриловые, алкидные, мочевиновые, меламиновые и полиорганосилоксановые смолы, причем термостойкость покрытий определялась термостойкостью связующего. Применение полиорганоалюмооксанов в качестве связующего позволяет получать покрытия с высокой адгезией к металлу, устойчивые до температур 600°С. Полиорганоалюмооксаны, содержащие кислотные группы, можно применять в качестве водоотталкивающих средств для текстильных материалов без ухудшения их воздухопроницаемости.

В комбинации с другими полимерами полиорганоалюмооксаны используют для изготовления быстровысыхающих лаков, образующих пленки с повышенной твердостью и лучшими механическими и химическими свойствами. Для получения лаков наиболее пригодны полимеры, содержащие большое количество первичных гидроксильных групп. Полиорганоалюмооксаны также применяются в качестве отверждающих агентов в производстве фенольных и эпоксидных смол.

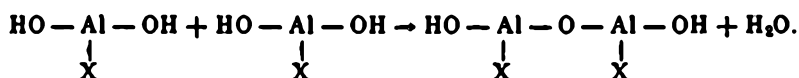
Полимерные основные соли алюминия и органических кислот общей формулы



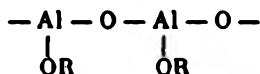
были получены при взаимодействии солей алюминия состава $(HO)_2AlX$. (X — остаток органической кислоты) с диалкоксалюминиевой солью типа $(RO)_2AlX$ при 100—150° С в инертном растворителе [27] по схеме



Предложен также метод получения таких полимеров из солей алюминия нагреванием последних при 100—200° С [28]:



Описаны полимеры, содержащие кислород в основной и боковых цепях макромолекул [29]. Описан также синтез полиорганоалюмоксанов такой структуры [30]:



где R — фенил или 8-хинолил.

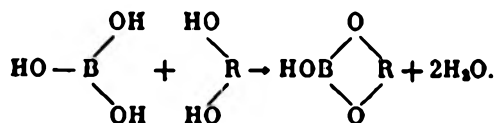
Полимеры с феноксигруппой получают нагреванием феноксидипропексиналюминия. Эти полимеры устойчивы до 400° С. Полимеры с 8-оксихинолильной группой также термически устойчивы.

Полиорганоборооксаны и другие полимеры, содержащие бор

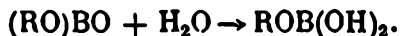
Среди обширной группы органических соединений бора эфиры борной кислоты и замещенные борные кислоты представляют большой интерес для синтеза полимеров, содержащих бор [31]. Эфиры борной кислоты при действии воды легко гидролизуются по реакции



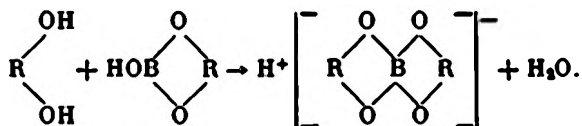
Однако кислые эфиры, указанные в реакции, не были выделены, хотя их образование как промежуточных продуктов является очевидным [32]. Такие соединения легко переходят в ангидридные формы с отщеплением воды из двух молекул кислого эфира. Кислые эфиры борной кислоты были получены при взаимодействии борной кислоты с двухатомным спиртом по реакции [33].



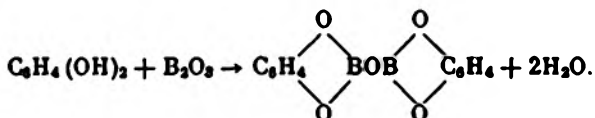
Недавно был получен моно-*l*-ментилборат (с т. пл. 132—135° С) гидролизом *l*-ментилметабората [34].



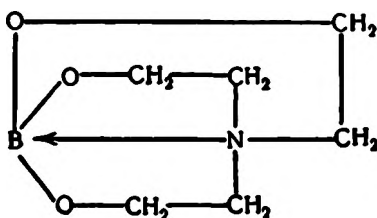
Гидролиз эфиров борной кислоты ускоряется при введении 1 *N* HCl, что указывает на расщепление связи бор — кислород, а не алкил — кислород [32]. Кислые эфиры легко реагируют с многоатомными спиртами, образуя комплексные кислоты:



При сплавлении пирокатехина с трехокисью бора был получен сложный борат такого строения [35]:

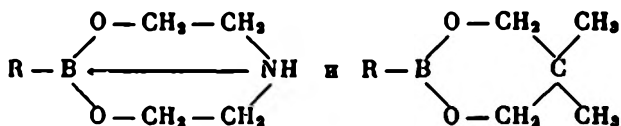


Борная кислота реагирует с триэтиламином с образованием твердого продукта с т. пл. 230° С, а с триэтаноламином дает маслянистую жидкость предполагаемого строения [36, 37]:

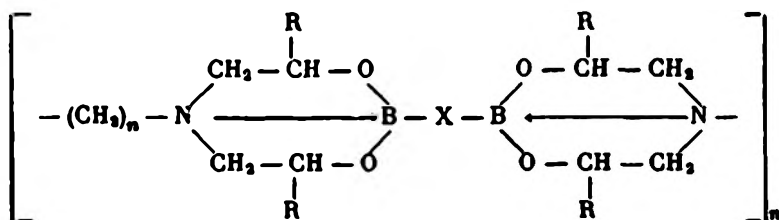


При действии борной кислоты на 1,1,1-три(оксиметил)пропан был получен полимер состава $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{B}]_x$ [38].

Алкилендиборные кислоты при реакции с диолами образуют обычно циклические эфиры, которые в большинстве случаев гидролитически неустойчивы. При определении гидролитической стабильности эфиров алкилендиборных кислот было обнаружено, что стабильными оказались эфиры диэтанолamina и эфиры, содержащие неопентильную группу:



Из алкилендиборных кислот и тетра(оксиалкилированных) полиметиленаминамины были получены полиэфиры следующего строения:



Ангидриды моноалкилзамещенных борных кислот получали также окислением триалкибора [42].

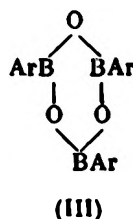
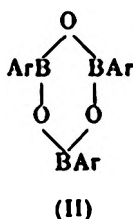
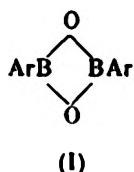
Было установлено, что при таком окислении сначала образуются замещенные эфиры борной кислоты, которые гидролизуются по реакции [43]



Из диметил- α -нафтилбората был получен ангидрид α -нафтилбората [41].

Ангидрид метилборной кислоты был получен нагреванием B_2O_3 и триметилбора при $300\text{--}330^\circ \text{C}$ в течение 6 час. [44], а также гидролизом гексаметилборазола ограниченным количеством воды.

Структура ангидридов алкил- и арилборных кислот была изучена измерением молекулярных весов криоскопическим методом в нитробензоле. Установлено, что эти соединения имеют молекулярный вес, соответствующий смеси димера и тримера [45], изображаемых формулами (I) и (II). На основании последних исследований для ангидрида фенолборной кислоты установлена структурная формула (III).



Тримерная природа ангидридов алкилборных кислот (n -пропил-, n -бутил-, изобутил-, n -амил и n -гексилборной кислоты) была показана при помощи определения их молекулярных весов [40, 42, 44].

Результаты, полученные при измерении электронной дифракции паров ангидрида метилборной кислоты, соответствовали планарному шестичленному кольцу с чередующимися атомами бора и кислорода, причем метильные группы были присоединены к атомам бора к плоскости кольца [46, 47]. Были определены расстояния и углы между связями. Исследование спектра комбинационного рассеяния для этого ангидрида подтвердило его циклическую структуру [48].

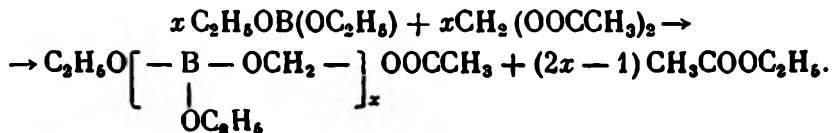
Ангидрид n -бутилборной кислоты [49] окисляется легко, причем его окисление замедляется в присутствии фенол- β -нафтиламина, а не гидрохинона. Какие-либо доказательства образования промежуточных перекисных соединений отсутствуют. Ангидриды легко гидролизуются до соответствующей кислоты [50, 51] по реакции



Из других соединений бора следует еще отметить полимеры, полученные при действии электрического разряда на смесь хлористого бора и окиси углерода [62].

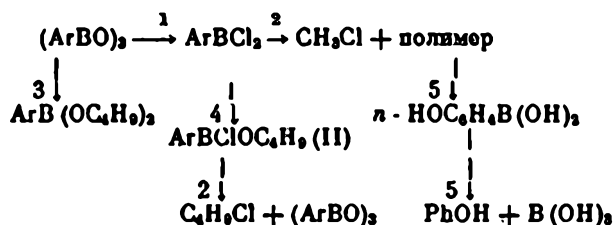
Полиэфиры [63] и полиамиды получают конденсацией гликолей и диаминов с борной кислотой [64] при температуре ниже 100°C . При взаимодействии борной кислоты с этилендиаминном и 2-амино-2-метил-1-пропанолом были получены растворимые в воде полимеры.

Полиборилформали получают при взаимодействии триэтилбората с избытком метиленацетата в присутствии этилата натрия [64]:



Полиборилформалл легко гидролизуются горячей водой с образованием борной кислоты и полиоксиметилена. В глубоком вакууме они не разлагаются до температуры 120° С. Известны также кремниевые эфиры борных кислот, которые получают взаимодействием диметилдиацетоксисилана с $B(OC_2H_5)_3$ в присутствии этилата натрия. В зависимости от соотношений реагентов образуются вязкие масла или смолообразные полимеры при увеличении триэтилбората в реакционной смеси. Эти полимеры устойчивы до 400—450° С, легко растворяются в циклогексане, эфире, ацетоне и диоксане. С увеличением содержания бора стойкость полимеров к гидролизу понижается. В поисках термически и гидролитически стабильных полимеров были исследованы новые соединения: *n*-метоксифенилбордихлорид (I), *n*-бутил-*n*-метоксифенилхлорборат (II), фенилбордихлорид и дифенилборхлорид.

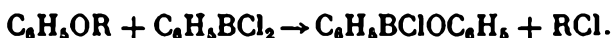
Проведенные исследования свойств *n*-метоксифенилбората иллюстрируются следующей схемой:



где 1 — BCl_3 ; 2 — нагревание; 3 — C_4H_9OH ; 4 — C_4H_9OH ; 5 — H_2O .

Продолжительное нагревание *n*-метоксифенилбордихлорида при 290—300° С приводит к образованию метилхлорида (100%) и твердого полимера формулы $CH_3O[C_6H_4BClO]_nC_6H_4BCl_2$, содержащего хлор, и хлористого водорода.

Образование метилхлорида происходит в результате диметилирования, так как известно, что фенилбордихлорид расщепляет эфиры, включая аралкильные эфиры, согласно следующей схеме:



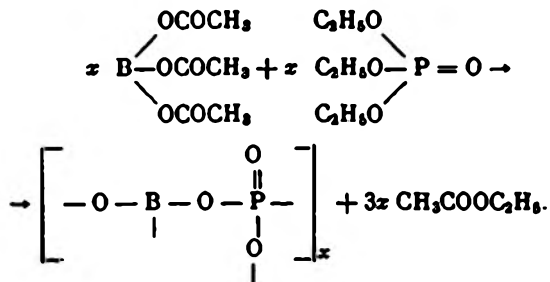
Образование HCl идет за счет возникновения поперечных связей между полимерными цепями по реакции Фриделя — Крафта в результате присоединения атома бора одной цепи к бензольному ядру соседней цепи. Для такой реакции высокая температура не имеет значения, ибо *n*-метоксифенилбордихлорид или его поликонденсат сам катализирует реакцию Фриделя — Крафта.

Полученный полимер легко гидролизуетс; в продуктах гидролиза содержатся борная кислота и фенол. При нагревании *n*-гидроксифенилборной кислоты образуются те же продукты.

Дифенилборхлорид стабилен при 200—210° С. При длительном нагревании получается неплавкий осадок, который представляет собой полимер состава $C_6H_5[BClC_6H_4]_mBCl_2C_6H_5$. При нагревании дифенилбордихлорида с хлористым аммонием в запаянной трубке при 170—180° С в течение 40 час. получается полимер, растворимый полностью в метилхлориде. Фракционированием полимера с помощью пентана получена липкая фракция, растворимая в *n*-пентане. Нерастворимая в пентане часть не плавится при 300° С. Если реакцию проводить при 200—210° С в течение 80 час., получается бензол в количестве, эквивалентном одной фенильной группе. Часть неплавкого до 300° С продукта реакции растворяется в воде, другая часть — в хлороформе.

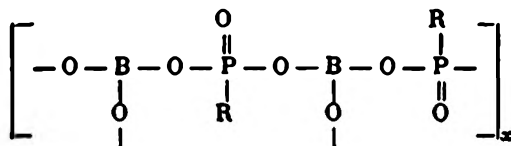
Проведенные исследования показывают, что несмотря на гидролитическую неустойчивость образующихся продуктов из арилборхлоридов можно получить термостойкие полимеры.

Полимерные смешанные ангидриды борной и метилфосфиновой кислот впервые были получены из дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты и эфира борной кислоты с отщеплением алкилхлорида, или из эфиров борной и фосфиновой кислот с отщеплением простого эфира. Триацетоксибор реагирует с триэтиловым эфиром фосфорной кислоты с отщеплением этилацетата согласно следующему уравнению:



Реакцию проводят в отсутствие растворителей и катализаторов; твердый бортриацетат образует при 120—125° С с эфиром фосфорной кислоты совершенно прозрачный гомогенный раствор, из которого непрерывно отгоняется этилацетат. Раствор постепенно становится вязким и остается до конца реакции прозрачным; реакция заканчивается через 3—4 часа. Продукты реакции промывают ацетоном и эфиром и сушат при 200° С. Получаемые полимеры очень гигроскопичны и не растворимы в органических растворителях, но плавятся при нагревании. Водой немедленно разлагаются. После нагревания до 300° С они устойчивы к воде. Вероятно, в этих условиях образуется полимер состава $(\text{BPO}_4)_x$.

При взаимодействии триацетоксибора с моно- и диэтиловым эфиром фенилфосфиновой кислоты получают полимеры, которые имеют следующее строение:



Продукты реакции только частично растворяются в горячем ацетоне, нитробензоле и формамиде [65—67].

Полиорганотитанооксаны

Титан является третьим членом IV группы периодической системы элементов. Это положение в периодической системе позволяет титану проявлять во многих соединениях как основные, так и кислотные свойства.

Начиная с конца прошлого столетия, делались неоднократные попытки получить титаноорганические соединения, содержащие связи $\text{Ti}-\text{C}$.

В последнее время был получен фенилтриизопропилтитанат $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ — соединение, легко разлагающееся кислородом воздуха и водой, и устойчивое только при температуре до 10° С в атмосфере азота. Синтезирован также бис-циклопентадиенилдихлортитан, который устойчив на воздухе и плавится без разложения при 289° С. Этими веществами и исчерпываются титаноорганические соединения со связями титан — углерод. Это ограничивает возможности синтеза титаноорганических полимо-

ров, построенных по типу кремнийорганических полимеров, с главными цепями молекул, состоящими из атомов титана и кислорода, обрамленных углеводородными радикалами. Большее значение получили полтитанооксаны, где титан связан с углеводородными радикалами через атом кислорода или азота.

Полтитанооксаны можно получать гидролизом эфиров ортотитановой кислоты, гидролизом триалкилсилоксигалоидтитанов или триалкилсилоксиалкоксипроизводных титанов и реакциями термической поликонденсации.

Гидролиз эфиров ортотитановой кислоты.

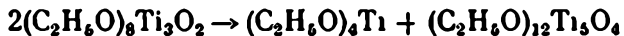
Эфиры ортотитановой кислоты во многом аналогичны эфирам ортокремневой кислоты; при их гидролизе образуются полимеры, содержащие цепи из последовательно соединенных атомов титана и кислорода.

Первые исследования по изучению продуктов частичного гидролиза эфиров ортотитановой кислоты были проведены Н. А. Несмеяновым, Р. Х. Фрейдлиной и Э. М. Брайниной [68]. Они изучали реакцию частичного гидролиза тетраэтоксититана и показали, что реакция выражается общей схемой:



Реакцию проводили в среде абсолютного этанола при нагревании и перемешивании. Из горячего отфильтрованного раствора по охлаждению выпадал белый осадок. По данным химического анализа и молекулярному весу, он представлял собой октаэтокситрититаноксан состава — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_8\text{Ti}_3\text{O}_2$.

Указанное соединение плавится в запаянном капилляре при 90—100° С. При нагревании под вакуумом продукт полимеризуется с образованием нового полимера, плавящегося при 165—170° С. Средняя степень поликонденсации равна 5; предполагаемая схема реакции следующая:



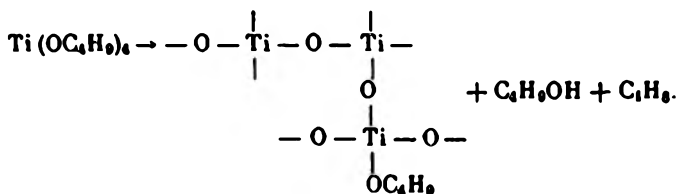
При взаимодействии тетраэтоксититана с водой в отношении 1 : 1 образуется растворимый в спирте продукт со степенью поликонденсации 8 и температурой плавления 150—160° С, а тетрабутоксититан при гидролизе 0,5 молями воды образует полимер с температурой плавления 185—190° С. Эти полимеры не точно соответствуют формуле в общем уравнении реакции, так как часть воды расходуется на образование связей $\text{Ti}-\text{OH}$.

При действии воды на тетрабутоксититан линейные полимеры образуются во всех случаях, когда молярное отношение воды к эфиру не превышает единицы, при этом сохраняется правильность общего уравнения реакции [68]. При большем количестве воды получают твердые нерастворимые полимеры [74].

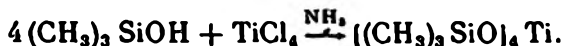
При гидролизе и конденсации тетрабутоксититана, тетрагептоксититана и тетрафеноксититана было показано, что глубина гидролиза и конденсации определяется количеством воды, взятой в реакцию [70]. Описаны полимеры, которые образуются при обработке эфиров ортотитановой кислоты фенолами и многоатомными спиртами [69, 71, 72]. Изучена также реакция гидролиза тетраэтоксититана водой [73]. Гексабутоксидтитаноксан был получен гидролизом тетрабутоксититана ортотитаната [75].

Полтитанооксаны получают при термическом разложении тетраалкоксисиланов. Первичными продуктами в этой реакции являются гексамоксидтитаноксаны [76]. В этих исследованиях продукты реакции анализировали без всякой предварительной очистки только на содержание титана; найденные при этом значения весьма отличались от вычисленных.

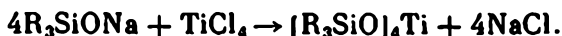
При нагревании тетрабутоксититана идет реакция поликонденсации с отщеплением спирта и ненасыщенного углеводорода [77] по схеме



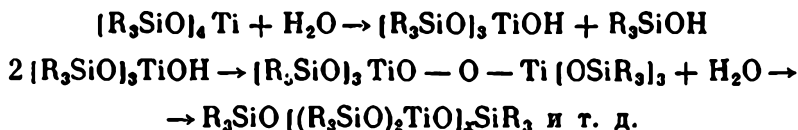
В ряде работ описывается синтез мономерных соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. *Тетракис*-(триметилсилокси)титан [78] был получен с выходом ~15% по реакции



Эта же реакция была использована для получения других соединений указанной структуры [79, 80]. При взаимодействии TiCl_4 с триметилсиланолем натрия образуются *тетракис*-(триалкилсилокси) титаны с выходом 80% по реакции [81]

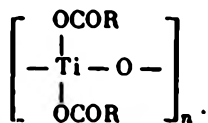


Гидролиз этих соединений в кислой среде протекает по схеме ступенчатой поликонденсации:

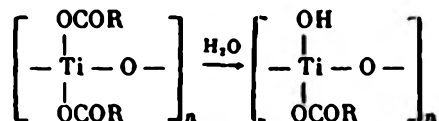


В результате реакции образуются полимерные полиорганосилоксанотитанооксаны. Эти новые полимеры в отличие от описанных ранее имеют цепи молекул из атомов кислорода и титана, обрамленных группами $\text{R}_3\text{SiO}-$. Они растворимы в обычных органических растворителях. Растворы таких полимеров после испарения растворителя образуют твердые лаковые пленки.

При гидролизе тетраадилоксититана образуются полимеры с элементарным звеном формулы



Эти полимеры можно гидролизовать далее с образованием гидроксилсодержащих полититанооксанов:



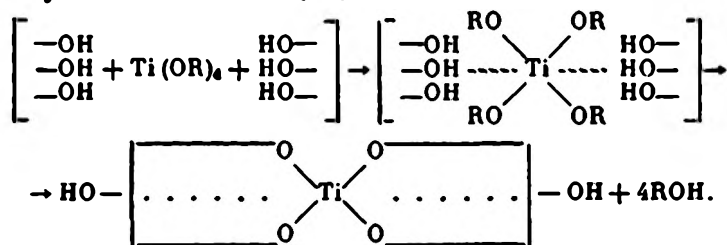
где $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

Такие полимеры могут состоять из разветвленных и сшитых молекул за счет гидроксильных групп. По данным патентной литературы, гидроксилсодержащие полититанооксаны рекомендуют применять в качестве поверхностно-активных веществ [82], гидрофобизирующих веществ [83] и агентов, замедляющих коррозию [84].

Полимеры с разветвленной и сшитой структурой молекул можно получить действием эфиров ортотитановой кислоты на органические

полимеры, содержащие OH-группы. Так, например, растворы нитроцеллюлозы или полиэфиров реагируют почти мгновенно с эфирами ортотитановой кислоты, образуя высокомолекулярные гели.

Химический процесс, протекающий при этом, можно представить следующей условной схемой [85]:

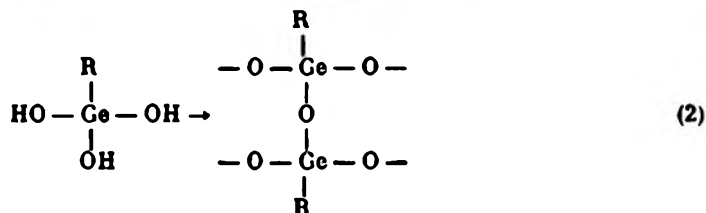
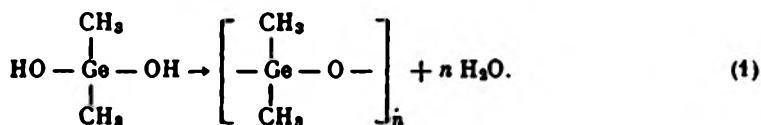


При частичном гидролизе тетрабутоксититана был получен полибутоксититаноксан состава $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{1,33}\text{TiO}_{1,33}]_{1,3}$. Этот полимер реагирует с трифенилгидроксисилоном с образованием *тетракис*-(трифенилсилокси)-титана. Это показывает, что полимер при действии трифенилсилола разрушается по связи >Ti—O—Ti< .

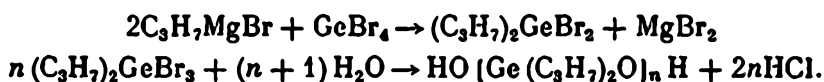
Поллорганогерманооксаны

Германий в IV группе периодической системы занимает место в той же подгруппе, что и кремний. Поэтому неудивительно, что германийорганические соединения образуют полимеры, подобные полиорганосилоксанам. При гидролизе диалкил- и диарилдигалоидгерманов образуются диалкил- и диарилдигидроксигерманы, которые при нагревании полимеризуются с образованием линейных полимеров с неопределенной температурой плавления.

Органотригидроксигерманы самопроизвольно дегидратируются и образуют нерастворимые полимеры, не плавящиеся до 300°С. Однако нагревание при 300°С приводит к их медленному разложению. Процесс образования германийорганических полимеров с линейной и разветвленной структурой молекул происходит по следующей реакции:



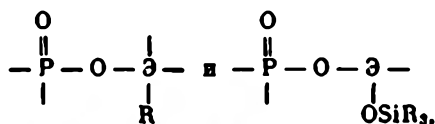
При взаимодействии избытка изопропилмагнийбромид с четыреххлористым германием с последующим гидролизом продуктов реакции водой получен полимер [87] по реакции



При взаимодействии дибутилцинка и диизобутилцинка с четыреххлористым германием в бензольном растворе получены полимеры с молекулярным весом от 20 000 до 100 000 [88].

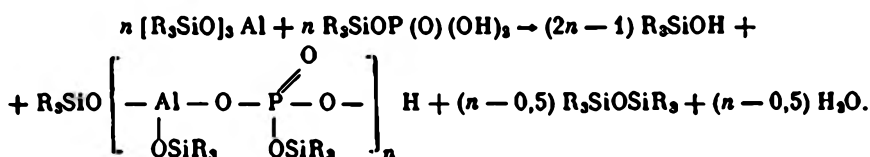
Полнорганофосфорэлементооксаны

Полнорганофосфорэлементооксаны охватывают группу полимерных соединений с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими или органосилоксановыми группами. По структуре цепей молекул химический состав полимеров может быть выражен такими формулами:

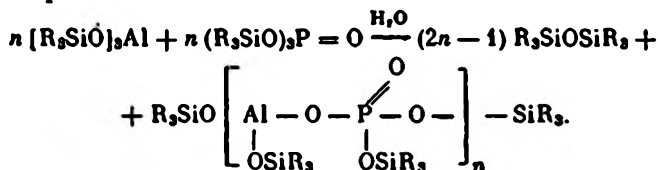


где Э = Al, B, Si; R = CH₃⁻, C₆H₅⁻, C₂H₅⁻, CH₂=CH⁻, CH₃O⁻, C₂H₅O⁻, C₆H₅O⁻ и т. д.

Полнорганофосфорэлементооксаны получают различными методами. Так, например, полиорганосилоксановофосфоралюмооксан был получен термической конденсацией *трис*-(триалкилсилокси)алюминия с триэтилсиоксифосфиновой кислотой по реакции [89].



При нагревании *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с *трис*-(триэтилсилил)-фосфатом при 170—230° С образуется гексаэтилдисилоксан и стеклоподобный полимер:



Изменение вязкости полимера в процессе реакции представлено на рис. 120. Как следует из кривой, вязкость 10%-ного раствора полимера в толуоле медленно возрастает, что характерно для процесса ступенчатой поликонденсации. К моменту окончания поликонденсации полимер имеет молекулярный вес 2336, что соответствует средней степени полимеризации 6, и сохраняет растворимость в толуоле.

При нагревании *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с *трис*-(триэтилсилил)фосфатом при 160—180° С с одновременным продуванием влажного воздуха образуется гексаэтилдисилоксан и стеклоподобный полимер. В процессе реакции идет медленное нарастание вязкости полимера (см. рис. 120), что также характерно для ступенчатой поликонденсации. Молекулярный вес образующегося полимера составляет 3566, что соответствует степени полимеризации, равной 9.

Характер образующихся полимеров и их свойства зависят от природы органического радикала в обрамляющих триалкилсилоксановых группах. При конденсации *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсиоксифосфиновой кислотой или *трис*-(триэтилсилил)фосфатом при 200—220° С были получены полимеры, растворимые в органических растворителях,

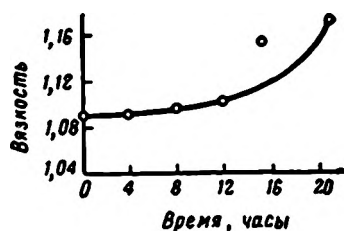
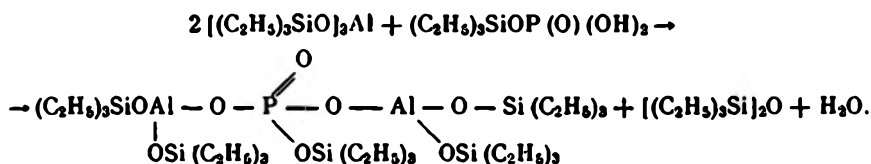


Рис. 120. Зависимость вязкости от времени поликонденсации.

которые при дальнейшем нагревании переходили в неплавкое, нерастворимое состояние. При конденсации в тех же условиях *трис*-(триметилсилокси)алюминия с триметилсилоксифосфиновой кислотой или *трис*-(триметилсиллил)фосфатом реакция протекала очень быстро с образованием твердых неплавких и нерастворимых полимеров, вероятно, пространственного строения.

Как следует из приведенных выше схем реакций, процесс образования полимеров сопровождается выделением гексаалкилдисилоксана и воды. Для подтверждения приводимых схем реакций была проведена поликонденсация 2 молей *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с 1 молем триэтилсилоксифосфиновой кислоты. Избыточное количество триэтилсилоксифосфиновой кислоты было взято с той целью, чтобы остановить рост полимерной цепи молекулы и получить низкомолекулярные продукты. В результате этих опытов был получен низкомолекулярный продукт конденсации и выделены гексаэтилдисилоксан и вода в количествах, соответствующих приводимому ниже уравнению реакции:



Продукт конденсации представлял собой вязкую прозрачную жидкость, хорошо растворимую в спирте, бензоле, толуоле. Анализ вещества соответствовал приведенному в уравнении соединению.

При поликонденсации *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсилоксифосфиновой кислотой в молярном отношении 1 : 1 получаются твердые полимеры. Наблюдение за ходом реакции поликонденсации по

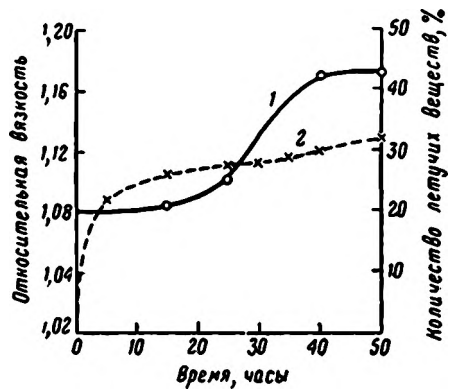


Рис. 121. Поликонденсация *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсилоксифосфиновой кислотой.

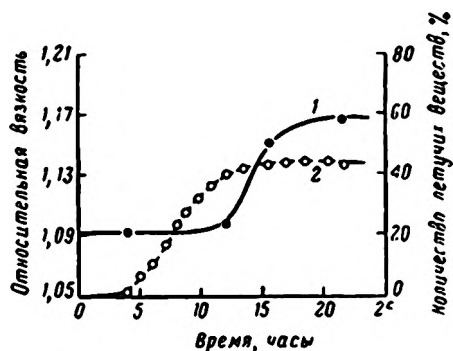
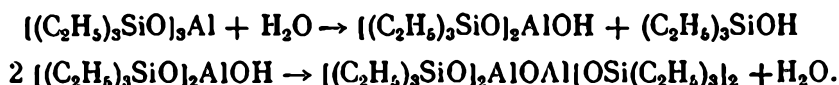


Рис. 122. Поликонденсация *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с *трис*-(триэтилсиллил)фосфатом.

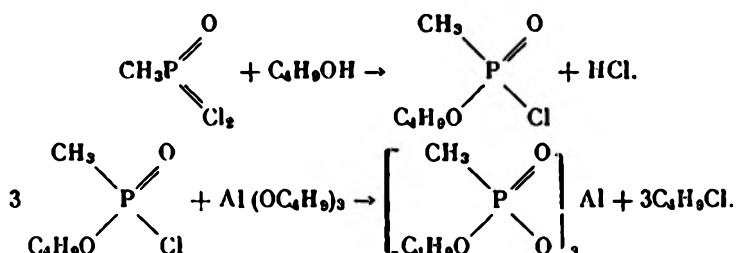
измерению вязкости 10%-ного раствора полимера в толуоле и определению количества выделившихся гексаэтилдисилоксана и воды показало, что имеет место связь между вязкостью полимера и количеством выделившихся низкомолекулярных веществ. На рис. 121 показано, что при реакции *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсилоксифосфиновой кислотой количество выделившихся низкомолекулярных продуктов закономерно возрастает (кривая 2) с увеличением вязкости образующегося полимера (кривая 1), что свидетельствует о ступенчатом протекании реакции поликонденсации.

На рис. 122 показана зависимость вязкости 10%-ного раствора полимера в толуоле (кривая 1) и количества выделившихся гексаэтилдисилокса-

на и воды (кривая 2) от времени поликонденсации *трис*-(триэтилсилокси)-алюминия с *трис*-(триэтилсилил)фосфатом с продувкой влажного воздуха. Здесь также наблюдается постепенный рост вязкости полимера при одновременном росте суммарного количества выделяющихся гексаэтилдисилоксана и воды. При нагревании (при 200—220° С) *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с *трис*-(триэтилсилил)фосфатом) в течение 40 час. без продувки влажного воздуха не было обнаружено выделения гексаэтилдисилоксана, и вязкость смеси продуктов практически осталась без изменения. Эти опыты показали, что для поликонденсации необходимо введение воды [91]. Вероятно, реакция протекает по схеме

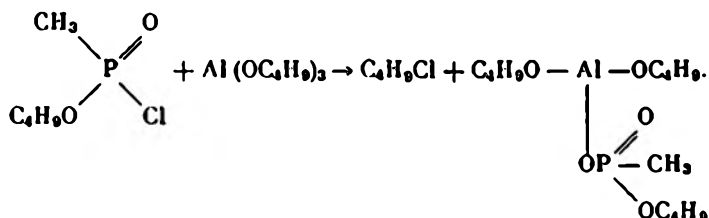


Синтез полиметилбутоксифосфилалюмооксана был осуществлен этерификацией хлорангидрида метилфосфиновой кислоты бутанолом и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты с бутилатом алюминия по реакции [90]

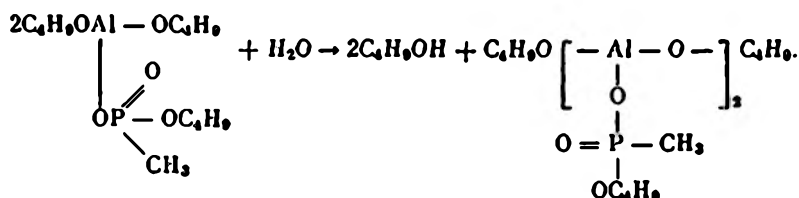


При первой реакции хлорангидрид метилбутоксифосфиновой кислоты был выделен в чистом виде с выходом 25,6% от теоретической. При этом синтезе образуется значительный кубовый остаток, состоящий из трудно-разделяемого продукта, вероятно, диметилбутоксипирофосфата. Вторая реакция протекает легко при температуре 110—140° С с выделением хлористого бутила в количестве, близком к теоретическому. В результате реакции образуется *трис*-(метилбутоксифосфинокси)алюминий с высоким выходом.

Также легко протекает реакция при эквимолекулярном отношении хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты и бутилата алюминия по схеме



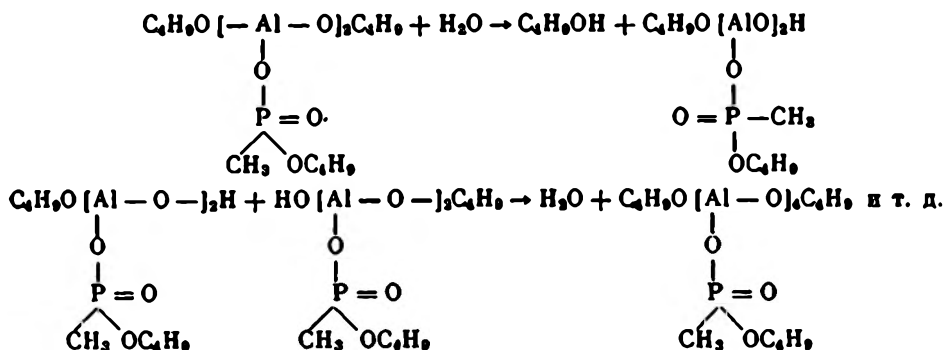
Однако выделить чистый метилбутоксифосфиндибутоксальюминий из-за его большой склонности к гидролизу не удалось. Был выделен димер следующего состава:



Полученные полимеры — твердые вещества: 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксид растворяется в ксилоле, бензоле, бутиловом и этиловом спиртах и не растворяется в метиловом спирте; *трис*-(метилбутоксифосфинокси)алюминий растворяется только в метиловом спирте. Исследование свойств этих соединений показало, что 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксид легко гидролизуются водой, а *трис*-(метилбутоксифосфинокси)алюминий устойчив к гидролизу даже при нагревании.

При действии воды на 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинаокси)-алюмооксид подвергаются гидролизу буюксильные группы, связанные с атомом алюминия. В связи с этим была сделана попытка изучить гидролиз 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана более подробно с целью синтеза этим методом полимеров с главными цепями молекул, состоящих из атомов алюминия и кислорода, обрамленных метилбутоксифосфиновыми группами.

Опыты показали, что гидролиз 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана водой протекает с выделением бутилового спирта и сопровождается ростом вязкости продукта гидролиза. Этот процесс проходит, вероятно, по схеме



При изучении гидролиза 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)-алюмооксидана, растворенного в ксилоле, было замечено, что при введении насыщенного водой бутанола в ксилольный раствор 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана раствор загустевает, но при стоянии или нагревании постепенно приобретает близкую к исходной вязкость. Нагревание ксилольного раствора 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана в смеси с насыщенным водой бутанолом при 120° С приводит к постепенному увеличению вязкости продукта, что указывает не только на гидролиз, но и на процесс уплотнения продуктов гидролиза. Вязкость раствора продуктов гидролиза возрастает с увеличением количества воды, взятой в реакцию.

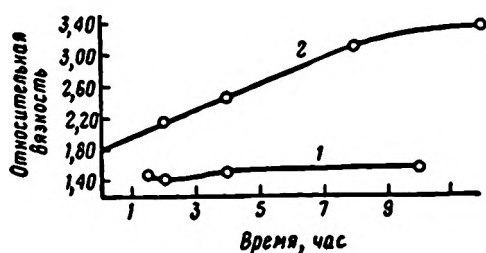


Рис. 123. Относительная вязкость 10%-ного раствора 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана в ксилольно-бутанольной смеси при гидролизе:

Количество H₂O (в молях): 1 — 1,0; 2 — 2,0.

На рис. 123 показаны данные, полученные при гидролизе 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксидана 1 и 2 молями воды. Продукт гидролизавали в ксилоле водным бутиловым спиртом.

Из рис. 123 видно, что вязкость раствора при гидролизе 1 молем воды изменяется мало, а при гидролизе 2 молями воды — значительно больше; однако общий рост вязкости при гидролизе 2 молями воды незначителен.

Это можно объяснить тем, что присутствие в растворе и образование в процессе реакции бутилового спирта приводит реакции гидролиза и поликонденсации к равновесию. Такой вывод подтверждается тем, что полимеры, выделенные из растворов вакуумированием, а затем вновь растворенные, имели более высокую вязкость. Это видно из табл. 76, где показана вяз-

Таблица 76

Относительная вязкость 10%-ных растворов продуктов гидролиза 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана в ксилоле

Взято воды для гидролиза, моли	Относительная вязкость 10%-ных растворов продуктов гидролиза в ксилоле	
	до отгонки растворителя	после отгонки растворителя
0,5	1,94	2,66
1,0	1,56	2,25
1,5	2,53	6,47
2,0	3,40	151,0

кость продуктов гидролиза 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана различными количествами воды до и после удаления растворителя.

Особенно сильное нарастание вязкости наблюдается у продуктов реакции, полученных при гидролизе 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана 1,5 и 2,0 моля воды. При гидролизе 2,5 моля воды продукт гидролиза после удаления растворителя теряет растворимость

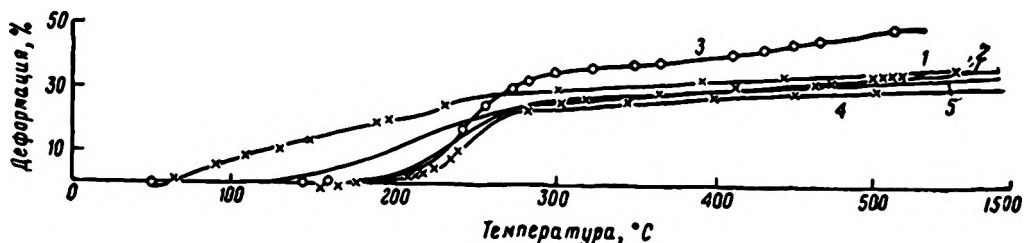


Рис. 124. Термомеханические свойства полимеров, полученных гидролизом 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана.

Количество H_2O в молях: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 2,5.

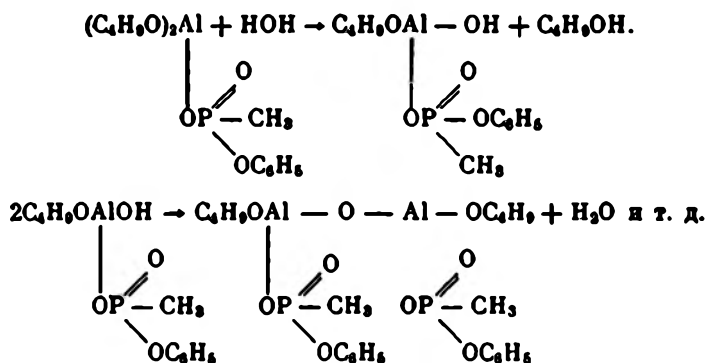
в ксилоле, набухает, сильно увеличиваясь в объеме, и растворяется только в смеси ксилола или бензола с метиловым спиртом. Вязкость раствора полимера, полученного гидролизом 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана 2 молями воды, увеличилась в несколько десятков раз.

Все полученные при гидролизе 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана полимеры были выделены из раствора отгонкой растворителя и представляли собой твердые вещества, растворимые в ксилоле и бензоле. При нанесении раствора на поверхность различных материалов и испарении растворителя они образуют твердые прозрачные хрупкие пленки.

Исследование термомеханических свойств полимеров показало, что с увеличением количества воды, взятой для гидролиза 1,3-дибутоксиди-(метилбутоксифосфинокси)алюмооксана, температура стеклования их увеличивается.

Температура стеклования полимера, полученного гидролизом 0,5 моля воды лежит около 50° С, а у полимера полученного гидролизом 2,5 моля воды, она выше 150° С (рис. 124). Все исследованные полимеры не приобретают текучести даже при 650° С. Это показывает, что у полученных полимеров температура плавления очень высока. Такой характер термомеханических кривых, вероятно, объясняется тем, что в процессе нагревания происходит структурирование полимера, которое, как показали опыты, одновременно сопровождается потерей полимеров растворимости. Это подтверждается тем, что растворимый полимер после нагревания при 200° С в течение 2 час. теряет растворимость.

При синтезе поли(феноксиметилфосфинокси)алюмооксидов была использована реакция гидролиза. Опыты показали, что гидролиз феноксиметилфосфиноксидибутокси алюминия сопровождается довольно быстрым ростом вязкости продукта гидролиза. Этот процесс протекает по следующей схеме [92]:



Гидролиз в среде бутилового спирта различными количествами вод показал, что нарастание вязкости зависит от количества воды, взятого для гидролиза. Чем больше количество воды, взятой для гидролиза, тем больше нарастает вязкость образующихся продуктов.

В начале гидролиза вязкость растет очень быстро, а затем рост ее прекращается, что, вероятно, обусловлено наступлением равновесия. Это подтверждается тем, что вязкость продуктов гидролиза, выделенных из раствора, а затем вновь растворенных, резко возрастает (табл. 77).

Т а б л и ц а 77

Относительная вязкость 5%-ного раствора продуктов гидролиза феноксиметилфосфиноксидибутоксиалюминия в бутиловом спирте до и после отгонки растворителя

Стадия процесса	Относительная вязкость полимера, полученного при гидролизе феноксиметилфосфиноксидибутоксиалюминия	
	1,5 моля воды	3,0 моля воды
До начала гидролиза	1,161	1,147
После окончания гидролиза	1,203	1,303
После отгонки растворителя	1,531	1,550

Выделенные из раствора продукты гидролиза представляют собой твердые вещества, растворимые в бутиловом спирте. При нанесении растворов полимеров на твердые поверхности после испарения растворителя образуются твердые хрупкие пленки.

Исследование термомеханических свойств продуктов гидролиза (рис. 125 и 126) показало, что увеличение воды, взятой для гидролиза феноксиметилфосфиноксидабуктоксалюминия, не оказывает заметного влияния на температуру течения полимера; однако увеличение количества воды, взятого для гидролиза, несколько уменьшает интервал между температурами стеклования и течения.

Реакция гетерофункциональной поликонденсации также была использована для синтеза поли(феноксиметилфосфинокси)алюмооксанов. При

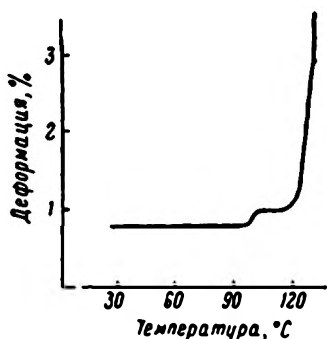


Рис. 125. Термомеханическая кривая продукта гидролиза феноксиметилфосфиноксидабуктоксалюминия (1,5 моля H_2O).

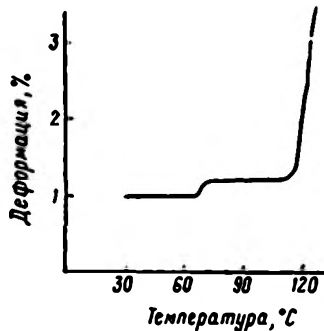
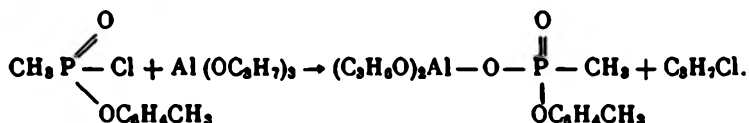


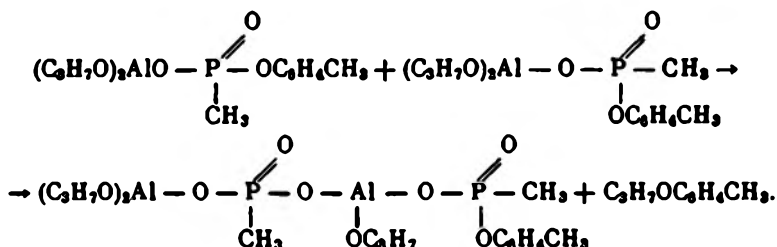
Рис. 126. Термомеханическая кривая продукта гидролиза феноксиметилфосфиноксидабуктоксалюминия 3 молями H_2O .

взаимодействию хлорангидрида метил-*м*-крезоксифосфиновой кислоты с изопропилатом алюминия можно было ожидать, что реакция пойдет по схеме



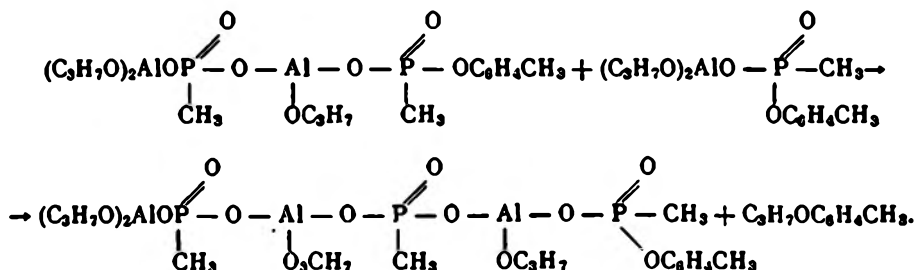
Опыты показали, что, согласно уравнению, в процессе реакции выделяется хлористый изопропил. Однако наряду с хлористым изопропилом был выделен также изопропил-*м*-крезиловый эфир, что указывает на протекание побочных реакций, связанных с взаимодействием изопроксигруппы изопропилата алюминия с крезоксигруппой хлорангидрида метил-*м*-крезоксифосфиновой кислоты. Такая реакция, как удалось установить, протекает при температурах выше $120^\circ C$. В случае проведения реакции при температурах ниже $100^\circ C$ выделить изопропил-*м*-крезиловый эфир из реакционной смеси не удалось.

Образование изопропил-*м*-крезилового эфира, по нашему мнению, происходит по следующей реакции [93]:

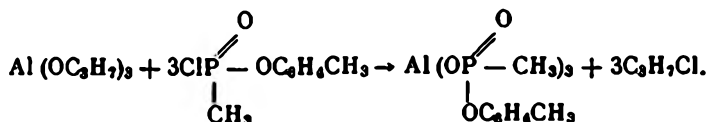


Эта реакция не ограничивается только лишь образованием димера; в определенных условиях, при температуре $140-200^\circ C$, процесс идет дальше

с образованием тримера и более высокомолекулярных соединений по схеме



Изложенные выше реакции образования связи $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ были подтверждены синтезом *трис*-(метил-*м*-крезоксифосфинокс)алюминия по уравнению



Для того чтобы предотвратить возможность отщепления крезоксигруппы, реакцию проводили при температурах $90-100^\circ\text{C}$. В этих условиях были получены *трис*-(метил-*м*-крезоксифосфинокс)алюминий с 59%-ным выходом и одновременно хлористый изопропил с выходом 67%.

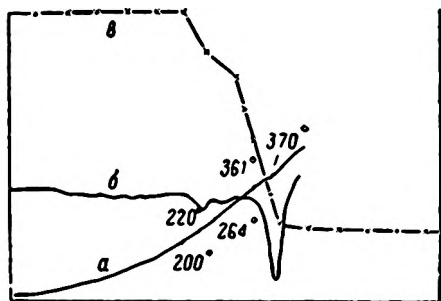


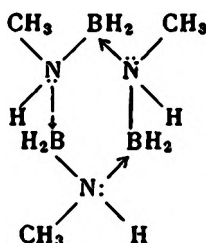
Рис. 127. Термограмма и кривая изменения веса *трис*-(метил-*м*-крезоксифосфинокс)алюминия:

а — температура; б — дифференциальная кривая; в — вес образца.

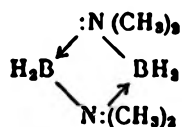
Термическое исследование *трис*-(метил-*м*-крезоксифосфинокс)алюминия показало, что, начиная с температуры 200°C , происходит постепенная потеря веса образца. Максимальное значение потери веса наблюдается при температуре 370°C , после чего образец сохраняет свой вес почти без изменения (рис. 127). Суммарная потеря веса достигает 53,7%, что примерно соответствует полной потере органической части продукта, так как содержание неорганической части в исследуемом продукте равно 47,7%.

Полимеры, содержащие бор и азот

Полимеры, главные цепи которых построены из чередующихся атомов бора и азота или бора и фосфора, изучены очень мало, но они представляют большой интерес [94]. Так, аминобораны легко полимеризуются с образованием циклических продуктов. Метиламиноборан представляет собой, на основании определения молекулярного веса, тример такого строения [52]:



Диметиламиноборан [53, 54] представляет собой димер

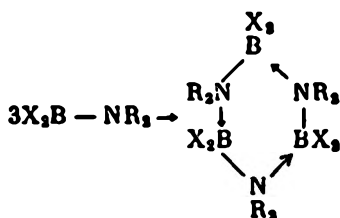


который легко диссоциирует при 30° С с образованием мономера [55, 56].

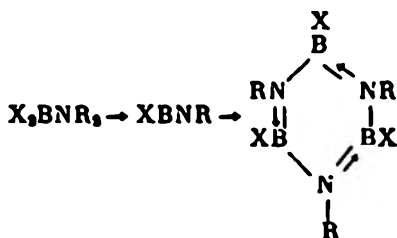
При нагревании метиламиноборана до 200° С образуется N, N', N'-триметиламиноборол [52]:



Известно, что триаллилбор связывается с амином и аминами в прочные соединения, так называемые боразаны типа R_3BNR_3 . Боразаны типа X_3BNR_3 , где X — водород, галоген или алкил, а R — водород или алкил, при пиролизе переходят в боразены $\text{X}_2\text{B} = \text{NR}_2$, изостерические с олефинами и полимеризующиеся с образованием циклического тримера и высокополимерных веществ



Боразены при пиролизе превращаются в полимеры боразинов



При этом обычно образуются тримеры, — производные боразола — триборинтриамина [57], который и сам получается пиролизом комплексов борводородов с аминами.

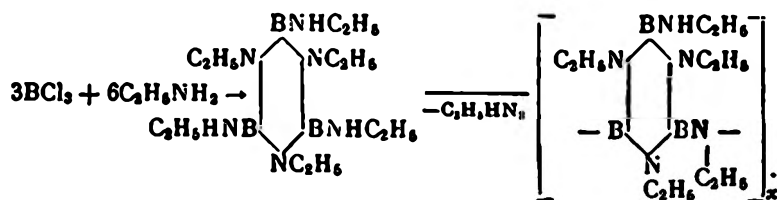
Несмотря на склонность боразина $\text{HB} = \text{NH}$ к образованию циклов, он образует также и высокополимерные вещества с цепями молекул, построенных из чередующихся атомов бора и азота. Полимеры с такими же цепями получают при конденсации борной кислоты с мочевиной или гуанидином. Аналогичные полимеры образуются при взаимодействии диизоцианатов с борной кислотой [58]. Известен также полимерный цианид бора [59].

Полимерный амид борной кислоты, имеющий формулу $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$, образуется при взаимодействии амида лития с дибораном. При взаимодействии диборана с гидразином или диметилгидразином образуется полимерный продукт [60]. Тетраборан с триметиламином в среде тетрагидрофурана образует полимерный продукт, имеющий состав $\text{BHN}(\text{CH}_3)_3$ [61].

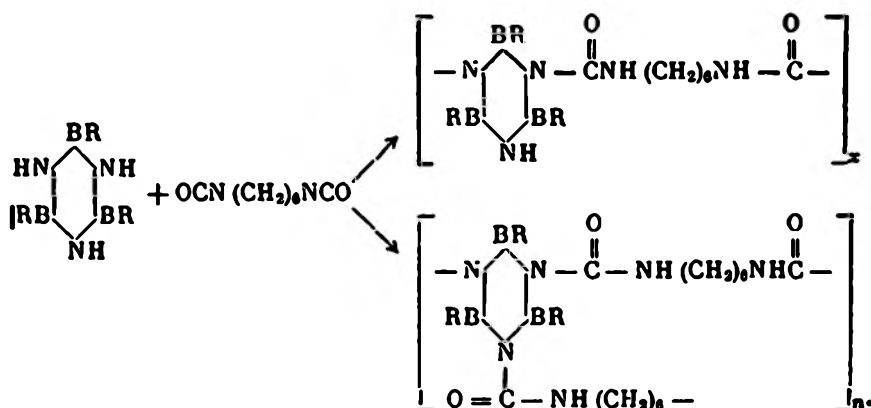
Конденсацией борного эфира с амином был получен полимер со смешанной цепью из атомов бора, кислорода и азота такой структуры:



При взаимодействии хлористого бора с этиламино получается хрупкий легко гидролизующийся полимер [95, 96]:



При длительном нагревании бортрихлор-N-трифенилборазола при 600° С он отщепляет хлористый водород и превращается в твердое вещество. При сополимеризации борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом получают прозрачные сополимеры такой структуры [97]:



При пиролизе комплекса метанола с боразолом образуется полимерное вещество состава $[(\text{CH}_3\text{O})\text{BNH}]_x$ [98, 99].

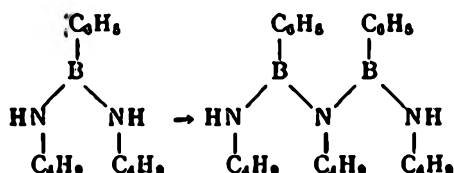
Для получения линейных полимеров используют в качестве реагентов фенилбордихлорид и бутиламин [100]. При смешении в эфире 4 молей бутиламина и 1 моля фенилбордихлорида немедленно выпадает осадок солянокислого амина, и в растворе остается бис-(бутиламино)фенилбор:



При удалении растворителя под уменьшенным давлением от первичного продукта реакции отщепляется некоторое количество амина; остаток представляет собой бледно-желтую жидкость.

Инфракрасный спектр вещества указывает на наличие связи NH (3442 см^{-1} для $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, 3448 см^{-1} для $\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$ и 3429 см^{-1} для $\text{R} = \text{втор-C}_4\text{H}_9$) и отсутствие боразольной структуры.

В случае использования в реакции *n*-бутиламина при перегонке жидкого остатка отщепляется *n*-бутиламин и образуется бис-(*n*-бутиламинофенилбор)-*n*-бутиламин — бесцветная жидкость с температурой кипения 119—121°/0,4 мм:



При нагревании 21,6 г бис-(*n*-бутиламинофенилбор)-*n*-бутиламина в колбе с обратным холодильником при 300° С в течение 24 час. отщепляется

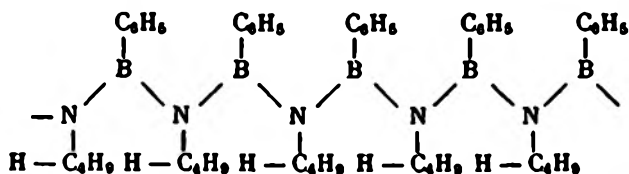
5,1 г *n*-бутиламина и образуется продукт с температурой кипения 110—170°/0,3 мм, а также твердый остаток с температурой плавления 147—149° С. Твердый остаток легко гидролизуется горячей водой (разложение на 90% в течение 45 мин.). Вязкость полимера, определенная в хлоро-

Таблица 78
Вязкость растворов полимеров

Полимер на основе изобутиламина		Полимер на основе <i>n</i> -бутиламина	
концентра- ция, %	относительная вязкость	концентра- ция, %	относительная вязкость
15,55	1,59	10,90	2,22
12,41	1,44	8,33	1,59
8,50	1,27	6,74	1,40
6,27	1,19	5,40	1,31
0	1,00	2,88	1,15

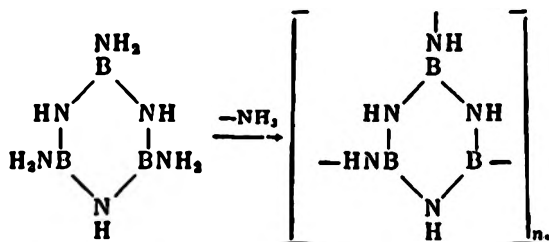
форме при различных концентрациях (табл. 78), соответствует степени полимеризации 20 в случае использования в реакции изобутиламина и 40 в случае *n*-бутиламина.

Таким образом, при отщеплении *n*-бутиламина происходит поликонденсация димера без выделения боразольного кольца с образованием линейного полимера типа

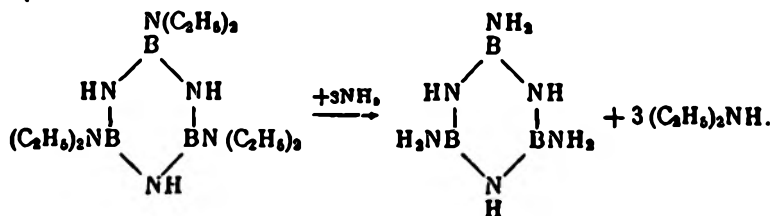


В-трихлорборазол и N-замещенные трихлорборазолы образуют при взаимодействии с аммиаком первичными или вторичными аминами соответствующие В-триаминоборазолы, В-три(алкиламино)боразолы и В-три(диалкиламино)боразолы.

В-триаминоборазол не был получен в чистом виде при действии аммиака на трихлорборазол, так как он легко вступает в реакцию поликонденсации с образованием В-аминополиборазола — белого аморфного вещества, не плавящегося до 300° С и не растворимого в обычных органических растворителях:

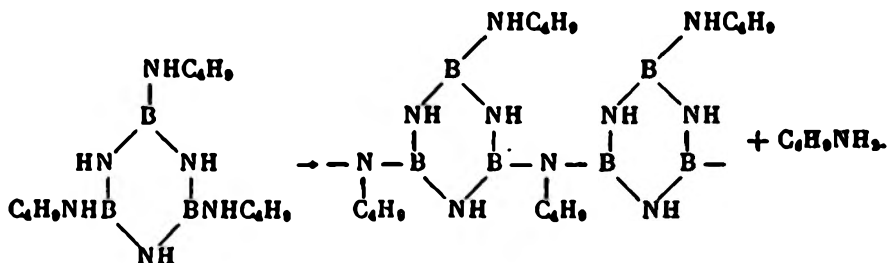


В-триаминоборазол был получен из В-три-(диэтиламино)боразола по реакции



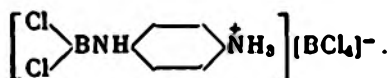
В-трихлор-N-трифенилборазол и жидкий аммиак дают полимер, размягчающийся при 250—300° С и растворимый в хлороформе; однако после осаждения *n*-гексаном вещество уже не растворяется в хлороформе.

В-алкиламиноборазолы претерпевают поликонденсацию с отщеплением первичного амина:



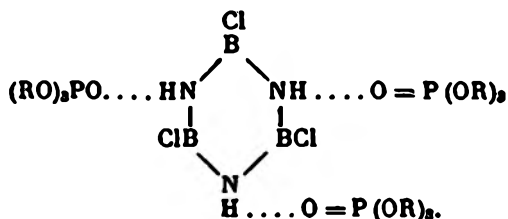
Получаемый полиборазол — желтоватое хрупкое вещество, стойкое при 400° С. Пиролиз В-три(диэтиламино)боразола дает сильно спитый твердый полимер, не растворимый в обычных растворителях. Эти полиборазолы легко гидролизуются водой и во влажном воздухе имеют запах аммиака или амина.

При взаимодействии 2 молей треххлористого бора и 1 моля *n*-фенилендиамин в растворе хлороформа происходит образование комплекса, имеющего, вероятно, следующую структуру:



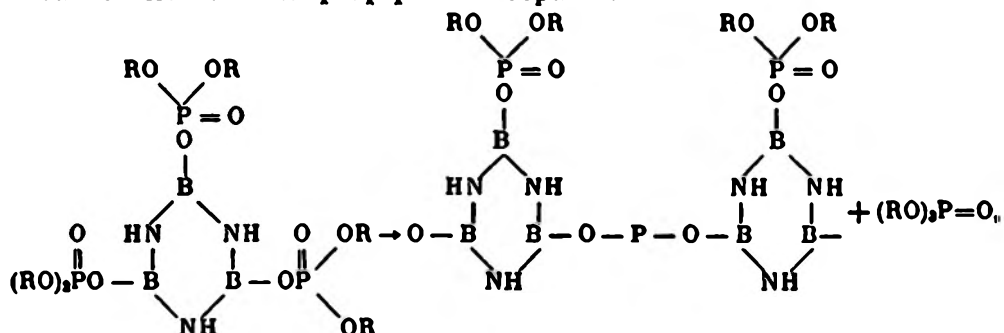
Этот комплекс разлагается в кипящих растворителях с выделением хлористого водорода и образованием В-хлор-*n*-фениленполиборазола, который не был получен в чистом виде. Растворитель, примененный для разложения (в котором комплекс и полиборазол нерастворимы), всегда обнаруживается в полимере; удаление его чрезвычайно затруднительно. Часть растворителя удаляется при пиролизе, при этом происходит дегидрохлорирование с образованием более высокомолекулярного полимера. Полученные полимеры светло-коричневого цвета и не изменяются при 360° С. Они не плавятся и не растворимы в органических растворителях, не содержащих гидроксильных групп. Несмотря на содержание в полимерах связи В — Cl, они очень медленно гидролизуются; попытки метилировать их метилмагниййодидом оказались безуспешными.

В-трихлорборазол в отличие от хлористого бора не образует комплекса В←О с триалкилфосфатами. Инфракрасные спектры указывают на образование сильной водородной связи между водородом аминогруппы и кислородом фосфорильной группы:



Нагревание комплекса В-трихлорборазола и триалкилфосфата при 100° С приводит к отщеплению хлористого алкила и образованию В-три(диалкоксифосфорил)боразола. Получаемые продукты различны по своим

свойствам, но обычно являются воскоподобными твердыми веществами. В-три-(диалкоксифосфорил)боразолы при нагревании при 200°/0,5 мм претерпевают поликонденсацию с отщеплением триалкилфосфата и образованием моноалкоксифосфорилполиборазола:



где $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, iso-C_4H_9$.

Эти полимеры не растворимы в обычных органических растворителях и медленно гидролизуются водой.

Снятие инфракрасных спектров полученных полимеров представляет некоторые трудности вследствие того, что полимеры являются очень твердыми, и поэтому из них трудно получить тонкодисперсные образцы.

В спектре имеется интенсивное поглощение в области $1\,400\text{ см}^{-1}$ (боразольное кольцо). Спектр указывает также на наличие боразольной NH-группы ($3\,300\text{ см}^{-1}$).

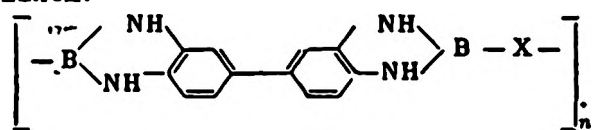
При пиролизе этих полиборазолов при температурах 450—800°C в результате разрушения боразольного кольца происходит выделение аммиака и образование соответствующих олефинов: этилена, пропилена, бутена-1 с примесью *цис*-бутена-2, изобутилена и метана (в зависимости от типа радикала). Механизм образования олефинов не ясен.

Нелетучими продуктами пиролиза являются неорганические темноокрашенные жесткие хрупкие вещества, содержащие азот, бор, фосфор и кислород. Гидролиз частично пиролизированных продуктов в кипящей воде зависит от температуры пиролиза: чем выше температура, тем выше гидролитическая устойчивость.

При пиролизе, по-видимому, удаляется один атом азота из каждого полимерного звена, так как соотношение $N : P : B$ в продуктах пиролиза достигает значения $1 : 1 : 2$. Вещество, полученное при пиролизе изобутоксифосфорилполиборазола при $800^{\circ}C$, даже при продолжительном нагревании со смесью серной и азотной кислот не было полностью разрушено. Продукты пиролиза являются неорганическими полимерами,

содержащими, вероятно, группировку $(-N-B-O-\overset{O}{\underset{||}{P}}-)$, не растворимыми в испытанных растворителях.

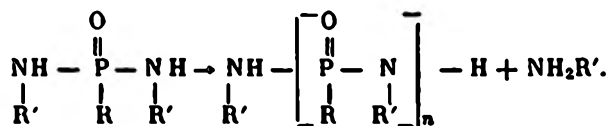
Были исследованы также полимерные продукты амидного типа, полученные при поликонденсации алкилендиборных кислот с 3,4,3',4'-тетраминодифенилом:



Полученные продукты — темно-коричневые нерастворимые вещества, неплавкие, если $X = n\text{-C}_6\text{H}_4$; если $X = (\text{CH}_2)_4$, температура плавления равна $350\text{--}370^\circ\text{C}$. Продуктов поликонденсации алкилендиборных кислот с другими аминами получить не удалось.

Фосфорамидные и фосфинамидные полимеры

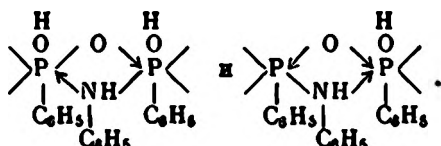
Фосфинамидные и фосфорамидные полимеры получают при нагревании диамидов алкилфосфиновой кислоты выше температуры плавления мономера [107] по схеме



Полимеры, полученные из диамида, бис-(метиламида) и бис-(этиламида) фенилфосфиновой кислоты, более термостойки, чем полимеры, у которых к атому фосфора вместо фенильной группы присоединены метильная, хлорметильная или трихлорметильная группы. При гомоконденсации диамида фенилфосфиновой кислоты и поликонденсации его с дихлорангидридом фенилфосфиновой кислоты получен циклический продукт такого состава:



Линейные полимеры образуются только из тех соединений этого класса, в которых заместителями у азота являются алифатические группы [101]. Это обусловлено природой связей P—N и P—O. Предполагается, что при наличии ароматических заместителей смещение неподеленной пары электронов атома азота под влиянием полярности связи P—O к атому фосфора резко затрудняется, что способствует циклизации. При действии небольших количеств воды получается полимер, содержащий фенильную группу у атома азота. При нагревании до 200—250° С выделяется анилин, и продукт превращается, по данным ИК-спектра, в полиангидрид фенилфосфиновой кислоты такого строения.



Аналогичные полимеры получают при нагревании ангидрида фенилфосфиновой кислоты с анилином и фенилфосфиновой кислоты и диамида фенилфосфиновой кислоты [102].

Фосфонитрильные кислоты и фосфонитриллаты (органические полиэфиры фосфонитрильных кислот) получают при взаимодействии фосфонитрилхлорида с фенолятами или алкоголятами натрия или со спиртами в присутствии пиридина или полимеризацией соответствующего циклического тримера.

При замене атомов галогенида в фосфонитрилхлориде алкильными и арильными группами способность к полимеризации сохраняется.

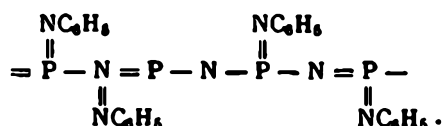
Октафенилтетрафосфонитрил и тетрафенилтетрахлортетрафосфонитрил полимеризуются при 300° С. При нагревании дифенилтетрахлортетрафосфонитрила при 250° С в течение 3 час. образуется твердая белая масса [103]. Исследование полимеризации октафенилтетрахлортетрафосфонитрила при температурах от 320 до 500° С в течение от 6 до 127 час. показало, что при 320° С образуется главным образом смесь пентамеров и гексамеров с температурой плавления 100—140° С. С повышением температуры до 400° С выход продуктов увеличивается от 6 до 50%, кроме того, наблюдается образование также гексафенилтрифосфонитрила [104].

Длительное нагревание октафенилтетрафосфонитрила при 400° С и особенно при 500° С приводит к образованию неплавкого и нерастворимого полимера. Метилные производные фосфонитрила не полимеризуются, а разлагаются при нагревании до 350—400° С [105].

Полимеры из эфиров трифосфонитриловой кислоты получают полимеризацией циклических эфиров (тримера и тетрамера) фосфонитриловой кислоты или алкоголизом полимерного фосфонитрилхлорида [106—109]. Твердые термопластичные смолы получают из гексафениловых эфиров трифосфонитриловой кислоты [110, 111]. Полимерные эфиры фосфонитриловой кислоты получают также алкоголизом полимерного фосфонитрила [112, 113].

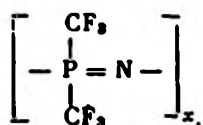
Была исследована реакция между полимерным фосфонитрилхлоридом и алифатическими спиртами в присутствии пиридина в среде толуола и других растворителей. Полученные полимеры обладают растворимостью и сохраняют механические свойства, аналогичные полифосфонитрилхлориду [114].

Фосфонитриламиды и N-замещенные фосфонитриламиды полимеризуются с образованием твердых прозрачных нерастворимых полимеров. Так, при нагревании продуктов взаимодействия фосфонитрилхлорида с бутиламином при 200—400° С под вакуумом получают твердые полимеры [115]. Фосфонитрилхлорид при нагревании с ацетанилидом образует хлористый водород и ацетилхлорид и переходит в полимер с температурой плавления 90—110° С, имеющий структуру [116, 117]:



Получены также полимеры реакцией хлоранглина, мочевины, гуанилмочевины и гуанидина с тримером и полимерами фосфонитрилхлорида [118, 119]. В литературе описан целый ряд полимеров, у которых с фосфором связаны алкильные, арильные, алкоксильные, ароксильные, алкиламинные и ариламинные группы [120, 121].

Полимер, содержащий трифторметильные группы, представляет собой эластомер, у которого структура звена цепи соответствует формуле



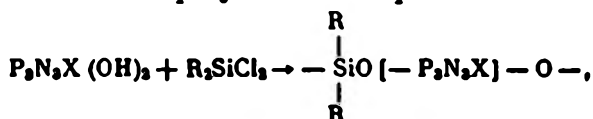
Указывается, что линейные фосфиборины — (P — B)_n — представляют собой теплостойкие вещества с молекулярным весом 12 500, выдерживающие температуру до 400° С [122].

Предложен метод получения негидролизующихся полимеров на основе фосфонитрилхлорида и дифункциональных кремнийорганических соединений. Процесс состоит в том, что тример фосфонитрилхлорида обрабатывают разбавленной уксусной кислотой [123]. При этом происходит гидролиз по схеме



При взаимодействии этого продукта с диметилдихлорсианом получают высокомолекулярные соединения. При этом атом хлора у кремния взаимодействует с атомом водорода гидроксильной группы диоксифосфорна-

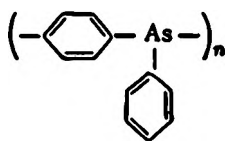
трила, в результате чего образуется полимер по схеме



где R — алифатический или ароматический радикал и
X — атом галогена.

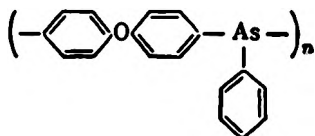
Мышьякорганические полимеры

В литературе описаны мышьякорганические полимеры, полученные с помощью литийорганических соединений двумя методами. По первому методу из бутиллития и соответствующего органического дибромиды в эфирном растворе получают дилитиевое соединение, которое реагирует в эфирном растворе с органохлорарсином в течение 30 мин. при -25°C , после чего раствор нагревают до комнатной температуры и выдерживают 30 мин. при температуре кипения в токе очищенного азота. Раствор полимера отфильтровывают, промывают разбавленной HCl и водой, полимер осаждают этанолом и освобождают от низкомолекулярных примесей переосаждением эфиром из раствора в хлороформе. Полученные полимеры растворимы в бензоле и хлороформе и не растворимы в эфире и спирте. Поли-*n*-фениленфениларсин (I, табл. 79) с элементарным звеном

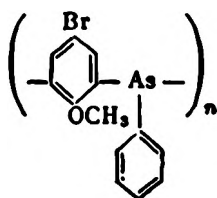


формулы был синтезирован из *n*-дибромбензола и фенилди-хлорарсина. При комнатной температуре он представляет собой хрупкую смолу, которая при 40°C начинает размягчаться, а при 100°C превращается в вязкую жидкость. Полимер растворим в эфире, бензоле, хлороформе, но при добавлении эфира к разбавленному бензольному раствору выпадает осадок, неплывающий и растворяющийся только в концентрированной серной кислоте с образованием красного раствора. Рентгенограмма указывает на кристалличность этого продукта. Молекулярный вес полимера, определяемый по элементарному составу, равен 6 000.

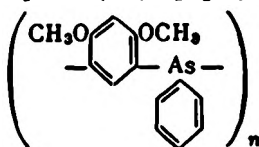
Поли-4,4'-дифенилоксидфениларсин(II) формулы



был получен из 4,4'-дибромдифенилового эфира и фенилди-хлорарсина. При 180°C полимер плавится и превращается в желтую жидкость, которая при 400°C становится коричневой; молекулярный вес его не ниже 2 000 (криоскопически). Поли-*m*-2-метокси-5-бром-фениленфениларсин (III) формулы



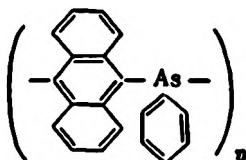
синтезирован из 2,4,6-триброманизола и фенилдихлорарсина. Поли-*m*-4,6-диметоксифениленфениларсин (IV) формулы



получен из 1,3-дибром-4,6-диметоксбензола и фенилдихлорарсина. Он размягчается при 220° С и плавится при 250° С; криоскопический молекулярный вес его 1900.

По второму методу дилитиевое соединение получают реакцией лития с соответствующим дибромидом в присутствии небольших количеств бромистого бутила примерно в тех же условиях, как и в первом методе, но при избытке лития. Продукт отфильтровывают от избытка лития, к нему добавляют немного дибромид для удаления примеси бутиллития, и затем проводят реакцию с органодинхлорарсином.

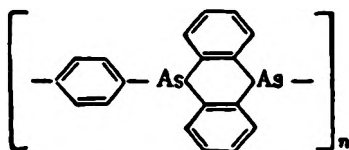
Поли-9,10-антраценфениларсин (V) формулы



получен из 9,10-дибромантрацена и фенилдихлорарсина.

Фракция полимера, растворимая в бензоле и нерастворимая в хлороформе, размягчается при 270° С; эбулиоскопический молекулярный вес не ниже 2000. Молекулярный вес, вычисленный из предположения, что на звено цепи молекулы приходится 2 атома As, равен 770.

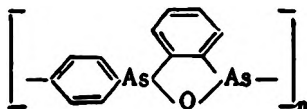
Поли-*n*-фенилен-9,10-арсантрен(VI) формулы



получен из *n*-дибромбензола и дихлорарсантрена. При реакции образуются также арсантреноксид, арсантрен и поли-9,10-антраценфениларсин.

Фракция полимера, не растворимая в обычных растворителях, начинает размягчаться при 250° С. Молекулярный вес, вычисленный по концевым группам, равен 13 300. Растворимая в хлороформе фракция размягчается при 260° С.

Ангидрид поли-*n*-фенилен-*o*-фенилендимышьяковистой кислоты (VII) формулы



получен из *n*-дибромбензола и *o*-фенилендиарсинноксхлорида.

Фракция полимера, нерастворимая в обычных растворителях, начинает размягчаться при 280° С.

Поли-2,5-тиофенфениларсин (VIII) формулы

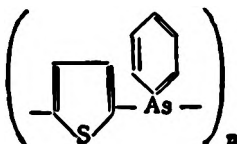


Таблица 79

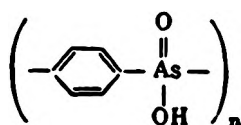
Термостойкость полимеров

Полимер	Температура размягчения, °C	Температура, при которой начинается потеря веса в вакууме, °C	Потеря веса в вакууме (в %) при температуре							Растворитель
			200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	
I	400	280	—	1	9	34	39	64	67	Концентрированная серная кислота
X*	400	Вплывом разложения выше 280°								
IX	400		5	8	12	17	33	43	47	Водные растворы щелочей
II	180	270	—	10	25	61	65	70	74	
III	300	310	—	—	23	40	49	55	58	Хлороформ
IV	220	250	—	12	28	40	49	53	56	
V	270	100	3	14	56	73	75	77	77	
VI	280	80	6	17	71	80	83	85	87	Бензол, хлороформ
VII	280	80	2	14	46	66	70	76		
VIII	90	230	—	13	65	83	85	86		

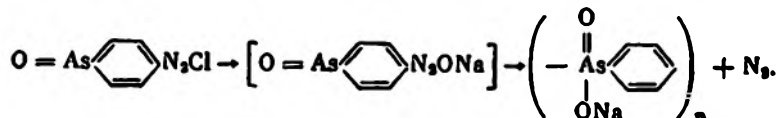
* Полимеры VI, VII, X нерастворимы.

получен из 2,5-дибромтнфена и фенилдиохлорарсина. Полученный твердый продукт размягчается при 90—100° C и растворяется во многих растворителях.

Поли-*п*-фениленмышьяковая кислота (IX) формулы

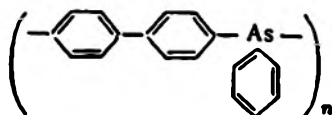


получена из *п*-арсаниловой кислоты восстановлением в *п*-аминофениларсинноксид диазотированием и разложением полученного продукта в щелочной среде:



Этот полимер не растворим в кислотах и органических растворителях, но растворим в водно-щелочных растворах. Полимер не изменяется при нагревании в трубке на пламени в течение нескольких минут.

Поли-4,4'-дифенилфениларсин (X) формулы



получен по реакции Вюрца из фенил-бис-*n*-хлорфениларсина в присутствии сплава калия с натрием. Он нерастворим в обычных растворителях и в концентрированной серной кислоте. При постепенном нагревании до 280° С полимер не изменяется, затем постепенно темнеет, но до 400° С выделения какой-либо жидкости не наблюдается.

Термостойкость полимеров определяли следующим образом: образец полимера (5—10 мг) высушивали при 150° С в высоком вакууме до постоянного веса, после чего медленно повышали температуру и отмечали потерю веса при различных температурах (табл. 79).

Наиболее устойчивые полимеры, содержащие атомы мышьяка, чередующиеся с *n*-фениленовыми кольцами, это полимеры I и IX. Однако эти полимеры, особенно полимер I, жестки, неплавки, нерастворимы и не поддаются обработке. Испробованы способы получения более легко обрабатывающихся полимеров путем введения в цепь различных групп. Полимер II, содержащий атомы кислорода в основной цепи, наименее стабилен из полимеров с незамещенными *n*-фениленовыми группами; температура размягчения его довольно низка. Полимеры с *o*-фенилснзовыми группами (полимеры V, VI, VII) подвергаются значительному разложению при 300—400° С и не могут считаться перспективными при поисках термостойких полимеров. Полимеры с *m*-фениленовыми группами (полимеры III и IV) хорошо обрабатываются и обладают высокой термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Heule. Ber., 53, 7 (1920).
2. Герм. пат. 277187; герм. пат. 277188 (1914).
3. Пат. ФРГ 1019468 (1957).
4. E. Eigenberger. Fette und Seifen, 49, 505 (1942); 51, 43 (1944).
5. Koninklijke, Industriële Maatschappij, Voorheen Noury Van der Lando, 783, 679 (1957).
6. F. Schlenker. Kunststoffe, 47, 7 (1957).
7. Чехосл. пат. 85300 (1955).
8. Австр. пат. 190693 (1957); пат. ФРГ 1018624 (1956).
9. Герм. пат. 836981 (1941).
10. Пат. ФРГ 855548 (1950).
11. F. Hein. Chemische Koordinationslehre, 5, 308 (1950).
12. J. Wislicenus. Liebigs Ann. Chem., 186, 200 (1877).
13. Швед. пат. 146619 (1954); пат. ФРГ 878826 (1951); пат. ФРГ 890253 (1951).
14. K. Hultsch. Chemie der Phenolharze. Berlin (Göttingen), Heidelberg, 1950.
15. E. Eigenberger. Fette u. Seifen, 49, 505 (1942).
16. F. Schlenker. Farbe und Lack, 62, 9 (1956).
17. J. Rinsc. Paint and Varnish Prod., 44, 11 (1954).
18. Пат. ФРГ 931188 (1953).
19. Пат. ФРГ 931729 (1952).
20. V. Kugler. Farbe und Lack, 65, 378 (1959).
21. К. А. Андриянов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова. ДАН СССР, 112, 1050 (1957).
22. К. А. Андриянов, А. А. Жданов, С. А. Павлов. ДАН СССР, 102, 85 (1955).
23. К. А. Андриянов, А. А. Жданов, А. А. Казакова. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 466 (1959).
24. F. Schlenker. Farbe und Lack, 58, 351 (1952).
25. F. Schlenker. Farbe und Lack, 64, 174 (1958).
26. G. Summel. J. Am. Chem. Soc., 81, 4310 (1959).
27. Англ. пат. 783679.
28. Англ. пат. 803768.
29. W. Woords, M. L. Iverson. Conference on High temperature polymers, 1959 (Dayton, USA).
30. S. Atlas, H. Mark. Angew. Chem., 72, 249 (190).
31. M. Lappert. Chem. Rev., 56, 961 (1956).
32. A. Scattergood, W. H. Miller, J. Gammon. J. Am. Chem. Soc., 67, 2150 (1945).
33. J. Böeseken, J. Meulenhoff. J. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 27, 174 (1942).

84. G. O. Connor, H. R. Nace. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1578 (1955).
35. H. Schaffer, O. Braun. *Naturwiss.*, 39, 280 (1952).
36. *Гери. пат.* 582149 (1933).
37. F. Hein, R. Burkhardt. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 268, 159 (1952).
38. H. C. Brown, E. A. Fletcher. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2808 (1951).
39. A. Michaelis, P. Becker. *Ber.*, 15, 180 (1952).
40. H. R. Snyder, J. A. Kuck, J. R. Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 105 (1938).
41. A. Michaelis, M. Behrens. *Ber.*, 27, 244 (1894).
42. E. Krause, R. Nitsche. *Ber.*, 54, 2784 (1921).
43. J. R. Johnson, M. G. Van Campen. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 121 (1938).
44. J. Goubeku, H. Keller. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 267, 1 (1951).
45. C. R. Kinney, D. F. Rontz. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 197 (1936).
46. A. B. Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2228 (1940).
47. A. Bary. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1394 (1941).
48. J. Goubeau, H. Keller. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 272, 303 (1953).
49. O. Grummit. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1811 (1942).
50. W. König, W. Scharnbeck. *J. Prakt. Chem.*, 128, 153 (1970).
51. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 256, 177 (1948).
52. T. C. Biessot, R. W. Parry. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3481 (1955).
53. H. J. Becher, J. Goubeau. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 268, 133 (1952).
54. E. Wiberg, A. Bolz, P. Buccheit. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 256, 285 (1948).
55. E. Wiberg, P. Buccheit, K. Hertwig. Unpublished work, cited by Goubeau in *F. J. A. T. Review of German Science Inorganic Chemistry*.
56. H. J. Becher. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 271, 243 (1953).
57. E. Wiberg. *Zschr. Naturwiss.*, 35, 182 (1957).
58. *Пат. США* 2517944; *C. A.*, 44, 10378 (1950).
59. M. Chaigneau. *C. r.*, 239, 1220 (1954).
60. M. J. Steindler, H. Z. Schlesinger. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 758 (1953).
61. A. B. Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1228 (1953).
62. J. A. Bian, W. Gerrard, M. A. Lapper. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 388 (1957).
63. F. A. Henglein, R. Lange. *Makromolek. Chem.*, 79, 4116 (1957).
64. A. Burg, R. Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 177 (1955).
65. A. Burg, R. Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3307 (1954).
66. *Kunststoff-Rundschau*, 10, 451 (1959).
67. K. H. Krause. *Kunststoff-Rundschau*, 10, 10 (1959).
68. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина. *ДАН СССР*, 85, 571 (1952).
69. *Пат. США* 2727919; *РЖХим*, 1956, 66654.
70. F. Bistan. *Chem. zvesti*, 10, 91 (1956).
71. T. Boyd. *J. Polymer Sci.*, 7, 591 (1951).
72. S. Chuternuch. *Chem. zvesti*, 7, 571 (1953).
73. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина. *ДАН СССР*, 85, 571 (1952).
74. T. Boyd. *J. Polymer Sci.*, 7, 591 (1951).
75. G. Winter. *Paint notes*, 5, 285 (1950); *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 34, 30 (1951).
76. N. Gullinoun, S. Chard. *J. Appl. Chem.*, 1, 400 (1951).
77. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина. *ДАН СССР*, 85, 571 (1952).
78. W. English, L. Sommer. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 170 (1955).
79. V. Leitler, C. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4618 (1957).
80. Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 11, 1395 (1957).
81. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова. *ДАН СССР*, 112, 1050 (1957).
82. *Пат. США* 2621194.
83. *Пат. США* 2708203.
84. G. Stepanek. *J. Pract. Chem.*, 3, 31 (1952).
85. F. Schlenker. *Kunststoffe*, 47, 7 (1957).
86. V. Leitler, C. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4618 (1957).
87. H. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 814 (1953).
88. G. Jacobs. *C. r.*, 238, 1825 (1954).
89. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 3, 466 (1959).
90. К. А. Андрианов, В. М. Новиков. *Высокомолекуляр. соед.*, 1, 1390 (1959).

91. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова. ЖОХ, 29, 1281 (1959).
92. К. А. Андрианов, Л. М. Хапашвили, А. А. Казакова, А. Н. Иванов. ЖОХ, 31, 228 (1961).
93. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Л. М. Хапашвили, А. Г. Шапата. ЖОХ, 31, 224 (1961).
94. W. Postelnek. Rubber World, 136, 543 (1957).
95. W. Gergard. High Temperature Resistance and thermal degradation of Polymers, Symposium. London, 1960; J. Am. Chem. Soc., 81, 3561 (1959).
96. Пат. США 2754177 (1956); РЖХим., 1959, 58587.
97. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань. Высокомол. соед., 2, 1287 (1960).
98. D. T. Howarth, L. E. Hohnstedt. J. Am. Chem. Soc., 81, 842 (1959).
99. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Усп. хим., 30, 48 (1961).
100. W. Gergard. High Temperature Resistance and thermal degradation of Polymers, Symposium, London, 1960.
101. P. Bloomfield. High Temperature Resistance and thermal degradation of Polymers, Symposium. London, 1960.
102. H. Bader, R. Thamer. Ber., 76B, 121 (1943).
103. H. Bader, H. Bach. Ber., 75B, 215 (1942).
104. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова, А. Н. Бушмарина. Высокомол. соед., 2, 377 (1950).
105. H. T. Searle. Proc. Chem. Soc., № 1, 7 (1959).
106. L. F. Andrieh, R. Steiman. Chem. Revs., 32, 109 (1943).
107. B. Dishon. J. Am. Chem. Soc., 71, 2251 (1949).
108. Пат. США 2580587; С. А., 46, 4218 (1952).
109. C. Homalainen, J. D. Cuthree. Text. Res. J., 26, 141 (1956).
110. C. J. Brown. J. Polymer Sci., 5, 465 (1950).
111. R. Rälz, M. Hess. Ber., 84, 889 (1951).
112. Пат. США 2681295; С. А., 48, 12419 (1954).
113. Пат. США 2586312; С. А., 46, 5361 (1952).
114. F. Goldschmidt, F. Dishon. J. Polymer Sci., 3, 481 (1948).
115. Пат. США 2214769; С. А., 35, 825 (1941).
116. H. Bode, H. Clausen. Z. anorg. Chem., 258, 99 (1949).
117. F. Yamada. Res. Reports kogakuin Univ., N 5, 48 (1958); РЖХим., 1959, 10581.
118. Пат. США 2637704; РЖХим., 1955, 12850.
119. И. Грибова, У Бань-юань. Усп. хим., 30, 3 (1961).
120. Chem. Eng. News, 37, № 16, 57 (1959).
121. Rubber J. Intern. Plast., 135, 628 (1958).
122. Prakt. Chem., 10, 188 (1959).
123. Polymer Gummi and Asbest, 11, 764 (1958).

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Введение	5
Г л а в а I. Реакции образования высокомолекулярных соединений с неорганическими цепями молекул	10
1. Гомоцепные элементоорганические высокомолекулярные соединения . .	10
2. Гетероцепные элементоорганические высокомолекулярные соединения .	11
3. Классификация элементоорганических высокомолекулярных соединений .	14
4. Реакции образования полимеров с неорганическими цепями молекул . .	16
Гидролитическая поликонденсация	17
Реакция гетерофункциональной поликонденсации	21
Реакция обменного разложения	33
Полимеризация неорганических циклов под действием кислот и щелочей .	37
Полимеризация неорганических циклов алкил(арил)галондосилапан и четыреххлористым титаном	42
Реакции поликонденсации элементоорганических мономеров с олигомерами	45
Литература	47
Г л а в а II. Химический состав и структура полимеров с неорганическими цепями молекул и их свойства	49
1. Общие вопросы термической, термоокислительной и гидролитической стабильности полимеров с неорганическими цепями молекул	49
2. Термоокислительная деструкция полимеров в порошкообразном состоянии	55
3. Термоокислительная деструкция полимеров в пленках	62
4. Дифференциальный термохимический анализ	70
5. Электрические свойства	71
6. Механические свойства	87
7. Структура полимеров с неорганическими цепями молекул и их свойства .	91
8. Гидролитическая стабильность полиметаллоорганосилоксанов	97
Литература	105
Г л а в а III. Методы получения полнорганосилоксанов	106
1. Гидролитическая поликонденсация (гидролиз)	106
2. Гидролиз алкил(арил)галондосилапан и замещенных эфиров ортокремневой кислоты с функциональностью меньше двух	113
3. Гидролиз и согидролиз дифункциональных соединений и смесей	116
Гидролиз при избытке воды в присутствии соляной кислоты	118
Гидролиз диалкилдиалорсиланов в избытке воды	121
Гидролиз и согидролиз диалкил-, и алкил(арил)диалорсиланов и диалкилдиэтоксисиланов	129
4. Гидролиз соединений и смесей с функциональностью выше двух	138
5. Совместный гидролиз соединений с различной функциональностью	140
6. Гетерофункциональная поликонденсация	150

Полюкondeпсацця алкил(арил)ацетоксисилонов с алкил(арил)галондо- силанами в алкил(арил)ацетоксисилонах	150
Полукondeпсацця (алкиларил)хлорсиланов с алкил(арил)ацетоксисило- нах	153
7. Реакции образования полиорганосилоксанов при действии на диалкил- диэтоксисиланы кислот, альдегидов и кетонов	157
8. Реакции получения органицикросилоксанов и их полимеризация	165
Каталитическая полимеризация полифенилдиметилсилоксанов	172
9. Реакции в цепях линейных полиорганосилоксанов	175
10. Полиорганосилоксановые эластомеры	185
Методы получения полиорганосилоксановых эластомеров	198
Каталитическая полимеризация диметилцикросилоксанов	199
Полимеризация диметилцикросилоксанов сервокислыми солями метал- лов	201
11. Полиорганосилоксаны с разветвленной структурой молекул	202
12. Полиорганосилоксановые смолы.	216
Полиметилсилоксаны	217
Полиэтилсилоксаны	219
Полиорганосилоксаны, содержащие высшие органические радикалы	222
Полиарилсилоксаны	222
Полиалкиларилсилоксаны	225
Свойства полиорганосилоксанов	228
13. Полиорганосилазаны	236
Литература	239
Г л а в а IV. Полувалентноорганосилоксаны	245
Полиалюмоорганосилоксаны	254
Полибороорганосилоксаны	264
Полититаноорганосилоксаны	269
Полловоорганосилоксаны	275
Полгерманоиметилсилоксаны	278
Полсвинцоорганосилоксаны	279
Полифосфорорганосилоксаны	281
Полисурьмоорганосилоксаны	282
Полиалкмокобальторганосилоксаны и полпоргалюмовикельорганосилок- саны	283
Поларсеноорганосилоксаны	285
Литература	286
Г л а в а V. Полпорганоземстооксаны	288
Полиалюмооксаны и полиалюмооземстооксаны	288
Полпорганоборооксаны и другие полимеры, содержащие бор	298
Полпорганотитанооксаны	301
Полпорганогерманооксаны	304
Полпорганофосфоралемстооксаны	305
Полимеры, содержащие бор и азот	312
Фосфорамидные и фосфинамидные полимеры	318
Мышькорганические полимеры	320
Литература	323

Кузьма Андрианович Андрианов

**Полимеры с неорганическими главными цепями
молекул**

**Утверждено к печати
Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР**

**Редактор А. А. Жданов. Художник А. Я. Михайлов
Технические редакторы А. И. Баллод и И. Н. Дорохина**

РИСО АН СССР № 34—28В Сдано в набор 28/VI 1962 г.

Подписано к печати 29/X 1962 г. Формат 70×109¹/₁₆.

Печ. л 20,5. 27,98 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 26,5.

Тираж 4500 экз. Т-12421. Изд. № 584.


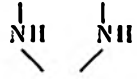




Тип. вак. № 877.

Цена 2 руб. 05 коп.

**Издательство Академии наук СССР.
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21**

**2-я типография Издательства АН СССР.
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10**

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
30	Табл.	62,6	62,64
59	23 св	C_2H_4	C_2H_3
117	1 сн.	$\frac{N}{N_1}$	$\frac{N_1}{N}$
121	1 сн.	той	этой
122	15 св	$(C_2H_3)_2$	$(CH_3)_2$
149	9 сн.	избытком воды	с избытком воды
237	2 ф-ла св		
238	23 св	$(CH_3)N)$	$(CH_3)N OH)$
266	16 сн.		
289	ф-ла три- мерного алкоголята		
311	16 сн.	$(C_3H_6O)_2Al$	$(C_3H_7O)_2Al$
312	4 св	O_3CH_7	OC_3H_7
319	1 ф-ла св	$-N=P-N-$ \parallel NC_6H_5	$-N=P-N-$ \parallel NC_6H_5
319	4 сн	H_2O	H_2O
327	13 сн	диметилциклоксанол	диметилциклоксило- ксанов
327	14 сн	полнорганомониксель- органосилоксаны	полналюмониксельорга- носилоксаны

К А Андрианов