

УДК 547.1'13 : 541.6

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ*

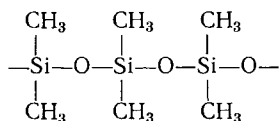
И. Бонно

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	850
1. Образование полимеров с органической или металлоорганической главной цепью	852
2. Образование полимеров с неорганической главной цепью	853
II. Полимеры, содержащие кремний	855
1. Полимеры с углеродной цепью	855
2. Полимеры с кремнийорганической цепью	856
3. Полисилоксаны	858
4. Полимеры, содержащие Si—N-связь	871
5. Полимеры, содержащие Si—S-связь	872
6. Полиорганометаллосилоксаны	872
III. Полимеры, содержащие алюминий	876
IV. Органические полимеры, содержащие бор	877
V. Полимеры, содержащие титан	881
VI. Полимеры, содержащие олово	882
VII. Полимеры, содержащие свинец	883
VIII. Полимеры, содержащие цирконий	884
IX. Полимеры, содержащие сурьму	884
X. Полимеры, содержащие германий	884
XI. Полимеры, содержащие фосфор	885
1. Полимеры, содержащие фосфор в боковых цепях	885
2. Полимеры, содержащие фосфор в главной металлоорганической цепи	887
3. Полимеры с неорганической главной цепью	888

I. ВВЕДЕНИЕ

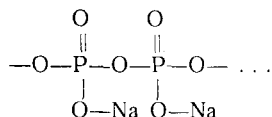
Элементоорганические полимеры располагаются, с точки зрения их строения, между чисто органическими и полностью неорганическими полимерами. Исходные мономеры состоят из органических групп, связанных с одним, а иногда с несколькими гетероатомами. Органические группы могут быть простыми радикалами насыщенных углеводородов (метильными, этильными и т. д.); очевидно, что они не могут образовывать цепи в полимере; структурная цепь полимера будет полностью неорганической, а углеводородные радикалы просто связаны с этой цепью. Такими полимерами, например, являются полиметилсилоксаны:



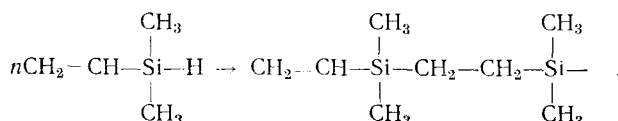
По строению эти полимеры ближе всего к полностью неорганическим полимерам, в которых и заместители неорганические, как, на-

* Сокращенный перев. с франц. М. В. Лазаревой из Rev. Inst. Franç. Pétrole, 18, 83—126; 284—313 (1963).

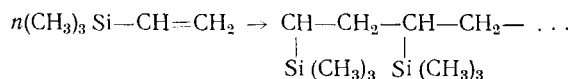
пример, в полифосфатах:



Другой возможный случай, когда органические группы, фиксированные у гетероатома мономера, способны принимать участие в реакции полимеризации. В этом случае главная цепь полимера будет содержать органические группы, чередующиеся с гетероатомами, и даже может быть полностью неорганической, причем элементоорганические группы будут лишь заместителями в этой цепи. Эти два случая можно иллюстрировать полимерами из винилсиланов. В случае диметилвинилсилана происходит следующая реакция полиприсоединения:



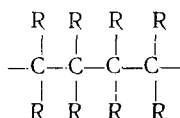
При полимеризации триметилвинилсилана, получим:



Первая реакция объясняется в свете особенностей связи Si—H и подчеркивает различие в поведении кремния и углерода.

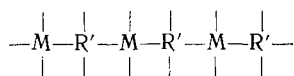
Таким образом, мы можем встретиться со всеми стадиями перехода от органического полимера к неорганическому. В качестве главных типов можно рассмотреть:

1. Полностью органические полимеры, например:

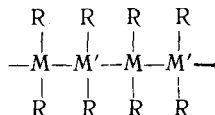


2. Полимеры с органической главной цепью и металлоорганическими заместителями, например, поли-(триметилвинилсилан);

3. Полимеры с элементоорганической главной цепью:



4. Полимеры с неорганической главной цепью:



например, полисилоксаны с цепями, состоящими из фрагментов —Si—O—Si— или полисиланы с цепью —Si—Si—Si—.

5. Полностью неорганические полимеры, в которых ни главная цепь, ни заместители не содержат углерода.

Можно рассмотреть и случаи, являющиеся комбинациями всех этих типов, но это не внесет ничего нового. Отметим, что группа R может не быть обязательно полностью углеводородной, она может содержать, например, галоиды. Типы 2, 3 и 4 представляют металлоорганические полимеры. Заметим также, что термин «гетероатом» не является абсолютным. Например, кислород не считают гетероатомом в углеродной цепи, и полиэферы — $R'-O-R'-O-$ являются органическими полимерами. Однако кислород рассматривается как гетероатом, когда он находится между другими неуглеродными атомами, например в полисилоксанах. То же самое действительно и для азота.

Не углубляясь более в эту классификацию, заметим, что способы образования этих цепей совершенно различны. Можно считать, что полимеры типа 3, с элементоорганической цепью, могут получаться как органические полимеры. Очевидно, что эта возможность уже не существует для полимеров типа 4 и 5. Итак, рассмотрим отдельно синтез полимеров типов 2 и 3 или типов 4 и 5.

1. Образование полимеров с органической или металлоорганической главной цепью

Полимеры этих типов образуются, если одна или несколько органических групп, фиксирующихся у гетероатома, способны к полимеризации. В принципе, здесь приложимы все виды полимеризации.

В условиях радикальной полимеризации, в присутствии перекиси трет.-бутила, моноалкенилсиланы превращаются при 130° и 5500 атм в жидкие полимеры с низкими молекулярными весами (от димера до гексамера) ¹⁻³. Полиалкенилсиланы (например ди- и триаллилсиланы) дают трехмерные полимеры. Заметим, что трихлоралкенилсиланы не полимеризуются в этих условиях ⁴.

В условиях ионной полимеризации, например в присутствии $AlCl_3$, алкенильные производные менее активны. Один из наиболее активных мономеров — винилтриэтилсилан — при 130° и 5000 атм полимеризуется в продукт с коэффициентом полимеризации 8 (выход 40%) ⁴.

Аллильные производные олова и свинца и винильные производные олова не полимеризуются по радикальному механизму и обладают даже ингибирующим действием при полимеризации винильных мономеров ⁵. Ингибирующее действие возрастает с числом аллильных и винильных групп, присутствующих в молекуле, причем аллильные соединения более активны, чем соответствующие винильные соединения.

Металлоорганические соединения, в которых винильная группа связана с атомом металла через полярную группу или бензольное кольцо, например, акрилаты, метакрилаты, арильные и алкильные производные олова, свинца, ртути и элементзамещенные стиролы полимеризуются и сополимеризуются с винильными мономерами в условиях радикальной полимеризации. Кинетическое исследование ⁵ показало, что замещенные стиролы полимеризуются с более высокими скоростями, чем стиролы ⁶; это явление нельзя объяснить одним лишь индуктивным эффектом ⁷.

В условиях стереоспецифической полимеризации эти ненасыщенные соединения дают полимеры с высокими молекулярными весами и изотактической структурой ^{8,9}.

Недавно Наметкин получил из ненасыщенных соединений кремния (диметилдиаллилсилана, метилфенилдиаллилсилана и т. п.) термостабильные полимеры в присутствии катализатора триэтилалюминий — четыреххлористый титан при $25-70^\circ$ в гептане ¹⁰.

2. Образование полимеров с неорганической главной цепью

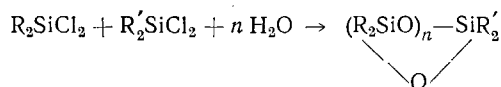
Эта группа полимеров, наиболее известными представителями которой являются полиорганосилоксаны, содержит также полиорганометаллосилоксаны, главная цепь которых образована атомами кремния, кислородом и металлами (Al, B, Ti, Co и т. п.), например, полиорганосилоксаны с цепью $—Si—O—Al$, и, наконец, полиорганометаллоксаны с цепью $—M—O—M$, где M=металл, например, полтитаноксаны $—Ti—O—Ti—O—$.

В отличие от органических полимеров, главные цепи полимеров этого типа полностью неорганические. Эта основная разница в строении определяет ряд специфических свойств и методов получения. Методы, радикальной полимеризации, стереоспецифической или ионной, не могут применяться для синтеза этих полимеров.

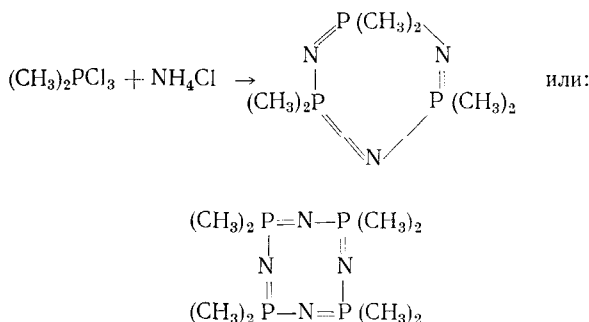
Соединения, аналогичные органическим мономерам с двойной связью, здесь неизвестны. Реакции поликонденсации, применяемые для синтеза органических полимеров, могут здесь использоваться лишь частично, вследствие тенденции некоторых металлоорганических мономеров образовывать циклические соединения с низкими молекулярными весами в процессе поликонденсации¹¹.

Основные методы синтеза неорганических цепей зиждятся на реакциях гидролиза или согидролиза двух соединений^{12–14} и реакциях разложения, обмена и гетерофункциональной конденсации^{15, 16}.

Все эти методы приводят к образованию в первой стадии реакции главным образом циклических продуктов. Например, гидролиз кремнийорганического бифункционального соединения или смеси соединений этого типа приводит вначале к получению цикла^{11, 17}:

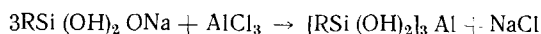
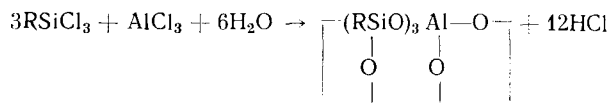


Аналогично, при конденсации трихлордиметилфосфина и хлористого аммония образуются циклические соединения^{11, 18}:

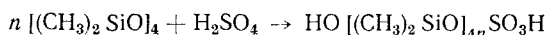
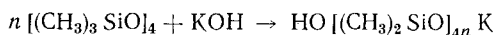


Реакции, использующие трифункциональные соединения, также приводят к образованию циклических соединений. Например, для синтеза полиорганометаллосилоксанов можно использовать согидролиз би- или трифункциональных кремнийсодержащих мономеров и хлоридов металлов ($AlCl_3$, $TiCl_4$ и т. п.)¹⁹ или же обменную реакцию между хлоридом металла и, например, силанолятом^{20, 21}. Эти две реакции представлены

ниже:

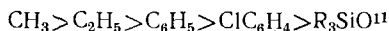


Реакции синтеза гетерополимеров всегда сопровождаются циклизацией и дают соединения, отличающиеся от органических полимеров не только химическим составом главных цепей, но также и структурой. Изучение, в частности полиметаллоорганосилоксанов показало, что циклолинейная структура главных цепей влияет на свойства, эти полимеры обладают хорошей растворимостью, но не плавятся даже при 600° ¹¹. Из возможности циклизации вытекает значение реакций обрыва и полимеризации неорганических циклов, окруженных органическими группами. Эти реакции могут инициироваться термически, либо применением катализатора. Полимеризация путем термического разрыва циклов затруднена вследствие их большой стабильности. Разрыв происходит обычно при температурах, превышающих устойчивость органических групп, окружающих неорганическую цепь¹¹. Размыкание циклов при полимеризации облегчается применением катализатора. Эти реакции изучены, главным образом, при действии кислот или щелочей на октаметилциклотетрасилоксан²²⁻²⁷ и гексаметилциклотрисилоксан^{22, 23, 28-30}:



Эти методы позволяют получить полидиметилсилоксаны с очень большим молекулярным весом.

В этих реакциях полимеризации природа органических радикалов сильно влияет на реакционную способность циклических соединений. Если заместить в силоксане метильную группу другими органическими группами, то цикл разрывается труднее под действием кислот или щелочей. Легкость разрыва, в зависимости от органического радикала, уменьшается в ряду:



Эти органические группы оказывают также влияние на активность функциональных групп у гетероатома.

В последующих главах мы попытаемся дать обзор различных работ в области элементоорганических и неорганических полимеров. Очевидно, что этот обзор не может быть очень детальным, и библиография исчерпывающей. Полное описание полимеров содержащих только кремний, и соответствующая библиография составили бы огромный том, даже без упоминания патентов. Мы попытаемся только описать общие типы полимеров, дав несколько наиболее обычных примеров для каждого из них. Наш план позволит нам начиная с чисто органических полимеров, дойти до молекул, все более и более неорганических. Этот план, по крайней мере в своих первых пунктах, выполняется исследователями, склонными к проведению некоторых аналогий в химии углерода и кремния³¹.

II. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙ

1. Полимеры с углеродной цепью

Эти полимеры образуются из кремнийорганических соединений, имеющих в качестве заместителя полимеризующуюся группу. Такими мономерами являются, например, моновинилсиланы, и еще чаще — алкенсиланы. Мономеры могут быть получены различными методами: взаимодействием кремния с хлорпроизводными олефинов в присутствии меди, дегидрохлорированием α -, β - и γ -хлорпропилтрихлорсиланов^{32, 33}, реакцией хлорсиланов с ацетиленом³⁴, действием винилмагнийхлорида на хлорсиланы^{35, 36}, действием хлоропрена на метилдихлорсилан³⁷, приводящим, главным образом, к получению силалена и его димеров, действием алкениллития на SiCl_4 ⁴ и т. д. Последний метод позволяет, используя реактив Йоичи, синтезировать этинилсиланы:

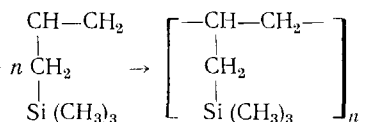


Этинилсиланы могут быть также получены дегидрохлорированием хлорвинилсиланов или прямым действием ацетилена на силан³².

Эти мономеры полимеризуются различными процессами — радикальными, ионными или стереоспецифическими. Винилсиланы полимеризуются достаточно легко. Винилсиланы типа $\text{R}_n\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$, где R — алкильный или арильный радикал, полимеризуются при температуре их кипения³⁶.

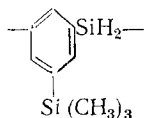
Как правило, радикальный процесс более эффективен для полимеризации этих веществ, чем ионный; мономеры, содержащие три этильных радикала, полимеризуются легче, чем содержащие три метильные группы⁴.

Триметилаллилсилан полимеризуется под действием хлористого алюминия, образуя полимер с небольшим молекулярным весом:



Аллилтриэтоксисилан, диаллилсиланы, полиаллилсилоксаны полимеризуются под действием перекисей^{32, 38-40}, а триметилхлорвинилсилан $\text{CH}_2=\text{CClSi}(\text{CH}_3)_3$ — под действием УФ облучения⁴¹.

Полимеризация стиролов, содержащих силановую группировку, была осуществлена по ионному механизму. Полимер из *p*-триметилсиллилстирола содержит звенья^{42, 43}:



Недавно была осуществлена полимеризация алкенилсиланов с использованием катализаторов Натта⁸⁻¹⁰. Триметилаллилсилан, метилдифенилаллилсилан, диметилдиаллилсилан и метилфенилдиаллилсилан были заподимеризованы в гептане при 25—70° с катализатором $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ¹⁰.

Свойства этих полимеров различны, в зависимости от исходного мономера и условий полимеризации. Полидиметилфенилаллилсилан — твердое вещество с изотактической структурой, плавящееся между 280 и 300°. Полидиметилдиаллилсиланы и полиметилфенилдиаллилсиланы, полученные с тем же катализатором, образуются в виде смеси маслообразного и твердого продуктов, причем последняя фракция тем больше, чем больше количество катализатора. Масло разлагается около 300°/2 мм. Изотактическая часть твердого полимера плавится при 400—410°¹⁰.

Алкенилсиланы могут также сополимеризоваться с различными винильными мономерами. Винилхлорсилан сополимеризуется со стиролом и изобутиленом в присутствии кислот, с винилацетатом, акрилонитрилом и метилметакрилатом в присутствии перекисей⁴⁴, с метилметакрилатом под давлением⁴. Аллилсиланы могут также сополимеризоваться с эфирами малеиновой и фумаровой кислот⁴⁵, с фторолефинами⁴⁶ и т. д. Полиаллилсиланы были использованы для сшивания винильных полимеров^{32, 47}. Сополимеризация алкенилсиланов с пропиленом осуществлялась с катализатором $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ при 70° под давлением порядка 40 атм¹⁰.

Сополимеры представляют собой эластичные смолы, обладающие хорошей термостойкостью и иногда — очень высоким удлинением (например, сополимер метилфенилдиаллилсилана с пропиленом имеет удлинение 600—700%).

2. Полимеры с кремнийорганической цепью

В цепях этих полимеров имеется чередование углеродных группировок и атомов кремния. Полисиллилметилены содержат наиболее простую углеродную группировку, метиленовый радикал; цепь полимера образуется повторением звена: $-Si-CH_2-$. Углеродная группировка может состоять из нескольких метиленовых радикалов, тогда образуются силполиметилены, элементарное звено которых имеет строение $-Si-(CH_2)_n-$. Углеродная группировка может также содержать ароматические циклы; тогда получают полисиларилены $(-Si-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$. Наконец, некоторые атомы кремния могут быть соединены с атомами кислорода. Получаются полиметилен- или полиариленилсилоксаны $(-R-Si-O-Si-R-)_n$, где R — углеродная группировка.

а. Полисилметилены. Полученные полимеры такого типа имеют не большой молекулярный вес. У них отсутствуют специфические физические свойства, характерные для полисилоксанов. В зависимости от коэффициента полимеризации, они могут быть жидкостями, более или менее вязкими или смолообразными продуктами. В общем, они обладают химическими свойствами силанов. Их можно использовать как термостойкие жидкости. Их основной особенностью является то, что их можно вводить в силоксаны для модификации свойств последних. Синтез полисилметиленов проводят классическим методом путем создания связи М—С. В частности, можно использовать действие магниевого производного, например $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$, на хлорсилан, конденсацию хлорсиланов и хлорметилсиланов с литием или натрием³². Последний метод позволяет получить олигомеры с коэффициентом полимеризации >5. Описано много других реакций — прямой синтез действием метилхлорсиланов на сплав меди с кремнием при 300°⁴⁸, перегруппировка метилхлорсиланов при 400° в присутствии $AlCl_3$ ⁴⁹ и т. п.

б. *Силполиметилены*. Эти полимеры состоят из цепей $-\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-$

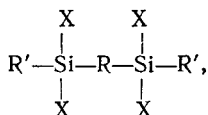
Как и предыдущие соединения, они получают обычными методами, пригодными для образования связи Si—C. Углеродная цепь может содержать двойные или тройные связи. Например, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ получается реакцией $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ с метилхлорсиланом⁵⁰. Описаны многочисленные методы получения цепей^{32, 51}; они не представляют трудностей и их довольно просто применить к обычным описанным реакциям.

Силполиметилены обычно не обладают специфическими свойствами, обусловленными присутствием кремния; углеродная цепь сохраняет собственные свойства. Мало используемые до сих пор, эти соединения, однако, обладают некоторыми преимуществами, в особенности циклические и спиранные соединения. Их термостойкость высока, так как разложение происходит (в зависимости от соединения) лишь между 300 и 400°; они стойки к окислению, даже в присутствии металлических катализаторов до температур 250—300° и коррозионно-стойки. Они имеют повышенную температуру воспламенения и обладают смазочным действием. Все эти свойства в сочетании с простотой облучения, позволяют предвидеть их применение как термостойких смазочных материалов⁵².

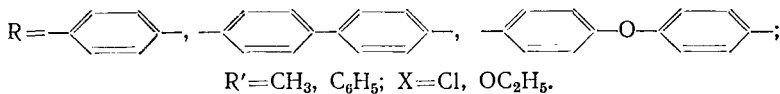
в. *Полисиларилены*. Наиболее простые из этих соединений содержат силфениленовую группу $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$. Между атомами кремния и ароматическим ядром могут находиться углеродные группы, например, $-\text{CH}_2-$.

Это очень интересные соединения, так как они термостойки, что можно было предвидеть, их довольно легко получать и можно вводить в силоксановые цепи или эфиры фенолов. Заметим, что они образуются как побочные продукты при производстве ароматических хлорсиланов⁵³.

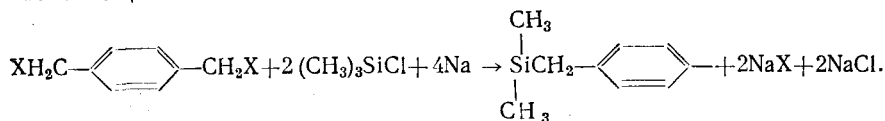
Недавно, при исследованиях гидравлических жидкостей и термостойких смазок, специально заинтересовались поликсилдидиметилсиланами⁵⁴ и вообще соединениями типа



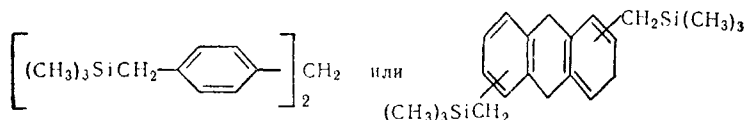
где



Изучалось много путей получения⁵⁴ структурной единицы поликсилдидиметилсилана, т. е. бис-(триметилсилил)-*p*-ксилилена, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Был предложен синтез из димагниевого соединения *p*-ксилилена по реакции Вюрца с дигалоидными производными этого вещества:

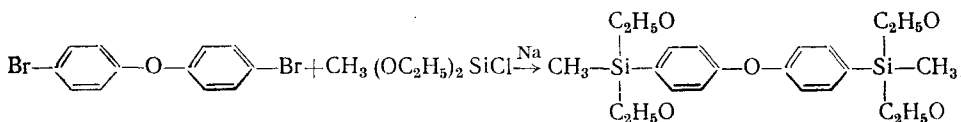


Эти реакции пока не привели к синтезу желаемого полимера, а лишь к поли-(*p*-ксилилену). Среди других видов синтеза упомянем хлорметилирование бензилтриметилсилана, в результате чего образуется димер возможной структуры:



Применяли также аллилирование бензола бензилдиметилхлорметилсиланом взаимодействие дибромбензола с хлорметилтриметилсиланом по Вюрцу и т. п. Последняя реакция, в частности, приводит к получению искомого соединения, но с выходом всего 6%, причем из других продуктов реакции образуются полимеры.

Синтез соединений второго типа проводят по реакции Гриньяра, Вюрца или Фриделя — Крафтса. Метод Гриньяра с димагниевыми соединениями приводит всегда к малым выходам. При алкилировании выход редко превышает 15%. Реакция Вюрца дает приемлемые результаты только с диэтоксисилановыми производными. Так, следующая реакция проводится в эфире с выходом 30%:



Можно также получить подобные соединения взаимодействием дилитиевых производных, например, *p*-LiC₆H₄—C₆H₄—Li-*p* или *p*-LiC₆H₄—O—C₆H₄—Li-*p* с диметилдихлорсиланом⁵⁵.

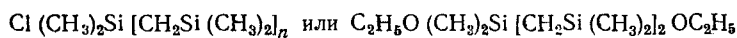
Полимерные производные силанов, хотя и не обладающие особыми свойствами «силиконов» со связью —Si—O—Si—, представляют все же некоторый интерес. Они, вероятно, не могут образовать очень длинные цепи. Эти полимеры, особенно полисиларилены, представляют собой вязкие жидкости или термопластичные смолы и используются, в частности, как промежуточные продукты при производстве жидкостей и смол, применяющихся как смазки, вакуумные масла для насосов, теплоносители и т. п.⁵³

Эти полимеры можно вводить в полисилоксаны как фрагменты для получения полисилоксанов, в которых связи Si—C чередуются со связями Si—O в главной цепи.

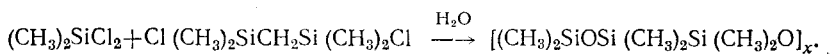
3. Полисилоксаны

а. Полисилоксаны с углеродом в главной цепи.

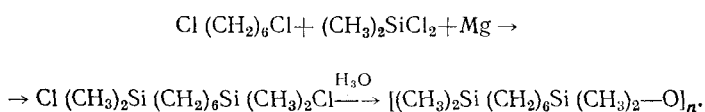
Гидролиз бифункциональных соединений, имеющих группировку —Si—R_n—Si— приводит к получению полимеров, содержащих в главной цепи связи Si—C и связи Si—O. Например, гидролиз соединений



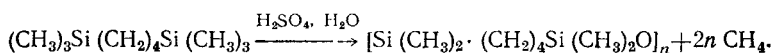
приводит к образованию полимеров с высоким молекулярным весом, которые иногда называют углеродными полисилоксанами⁵⁶. Совместным гидролизом таких соединений с диметилдихлорсиланом можно увеличить количество силоксановых связей:



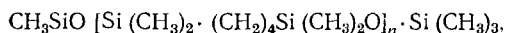
Эта реакция является довольно общей; в результате ее образуется бифункциональный силполиметилен, который при гидролизе превращается в полисилоксан⁵⁷:



Наличие функциональной группы на конце цепи не является необходимым, так как связь Si—C можно расщепить. Так, 1,4-бис-(триметилсил)-бутан, обработанный конц. серной кислотой, образует бисульфат, который можно гидролизовать⁵⁸:

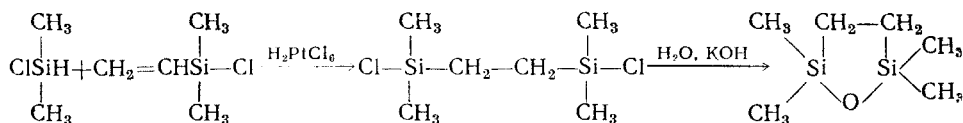


Смесь полученных силоксанов, обработанная гексаметилдисиоксидом в присутствии серной кислоты дает линейный полимер



физические свойства которого являются промежуточными между свойствами полиметилсилоксанов и парафиновых углеводородов.

Другой метод получения таких полисилоксанов заключается в промежуточном образовании циклической формы с последующим разрывом силоксановой связи. Например, дисилациклопентаны подвергают действию щелочей или сильных кислот; в результате этого разрывается связь Si—O, и образуется полимер. В качестве конкретного примера приведем получение полимера из 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дисилациклопентана⁵⁹. Это вещество получается при действии диметилхлорсилана на диметилвинилхлорсилан с H_2PtCl_6 в качестве катализатора. Получен также 1,2-бис-(диметилхлорсилан)-этан, который, в результате щелочного гидролиза при 270°, превращается в циклический углеродистый силоксан:

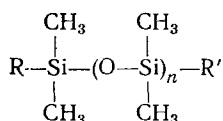


При каталитическом действии сильных кислот этот цикл разрывается по силоксановой связи и дает линейный полимер со средним $M = 870\,000$.

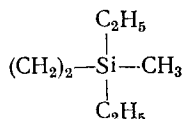
Склонность к полимеризации таких циклических силоксанов под действием оснований или кислот зависит от числа атомов в цикле, а также

от типа заместителей. Реакционная способность к полимеризации, катализируемой основаниями, увеличивается с ростом напряженности в цикле и со степенью замещения фенильными радикалами. Наиболее активным является циклический силоксан, рассматривавшийся выше, содержащий вместо метильных радикалов — фенильные. Большое влияние температуры на реакционную способность указывает на большое различие в энергиях активации⁶⁰.

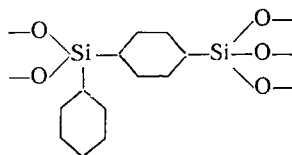
Кремнийорганические полимеры могут быть получены радикальной полимеризацией винильных или аллильных производных силоксанов. Так, изучали полимеризацию и сополимеризацию аллильных и винильных олигомеров силоксанов, соответствующих формуле⁶¹:



с $n=1-3$; R-винил, аллил; R'-винил, аллил, метил и

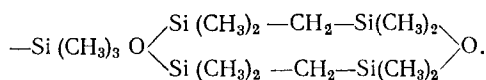
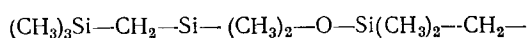


Перекись бензоила или азобисизобутиронитрил не вызывают полимеризацию этих олигомеров, если R' представляет собой метильную или винильную группы. Последние, дивинилполисилоксаны, могут быть заполимеризованы с помощью *дитрет*-бутилперекиси и дают нерастворимые сшитые продукты. Перекись бензоила инициирует сополимеризацию аллилполисилоксанов с малеиновым ангидридом и винилполисилоксанов со стиролом. В последнем случае можно получить сополимер с очень небольшим содержанием кремниевого мономера⁶¹. Многие другие реакции приводят также к образованию полимеров такого типа. Например, четыреххлористый кремний конденсируется с циклогексаном (или бензолом) под действием тихого разряда, образуя циклогексилдихлорсилилтрихлорсилилциклогексан⁶², который при гидролизе превращается в полимер:

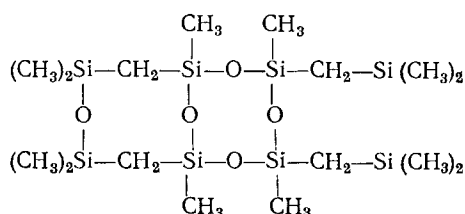


В тех же условиях метилтрихлорсилан дает метилпентахлордисилилметан, который после гидролиза образует аналогичный полимер⁶³ с метильными группами.

Пентаметилэтоксидисилилметан и тетраметилдиэтоксидисилилметан при гидролизе также превращаются в полимеры



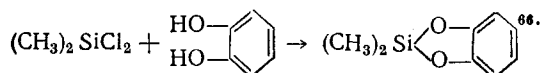
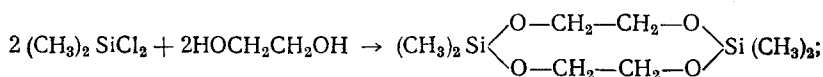
Продукт гидролиза триметилтриэтоксипроизводного имеет строение¹²:



Многочисленные типы полимеров и сополимеров, имеющих в цепях $-\text{C}-\text{Si}-\text{O}-$ или $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ группировки, описаны в литературе. Мы упомянем лишь несколько из них, наиболее интересных.

Из кремнийорганических дикарбоновых кислот были получены полиэфиры⁶⁴, а также полиамиды с силоксановыми группами. Свойства этих полимеров мало отличаются от свойств чисто органических полиэфиров и полиамидов.

При взаимодействии дихлор- или трихлорсиланов с гликолями или бис-фенолами полимеры не образуются; обычно получают циклические продукты⁶⁵:



Те же циклические продукты образуются при реакции диметилдиэтоксисиланов с гликолями⁶⁵. Эти вещества полимеризуются на воздухе, очевидно, вследствие гидролиза, но вновь переходят в циклические соединения при нагревании.

При действии диметилдихлорсилана на *m*- и *p*-бис-фенолы не получают циклы, а образуются полимеры, очевидно, линейные с молекулярными весами от 2000 до 2500. Даже в этом случае имеется тенденция к образованию циклов, содержащих 4 мономерных звена⁶⁶. Аналогично метилтрихлорсилан образует полимеры, имеющие группировки $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, с резорцином и гидрохиноном⁶⁷. Эти полимеры — порошки или смолы; $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -связи легко гидролизуются на воздухе с образованием силоксановой пленки, защищающей полимер от дальнейших воздействий.

Аналогичные полимеры были получены из этокси-производных с трехатомными спиртами в присутствии кислот как катализатора.

При нагревании $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2$ в присутствии этилата натрия получают полимеры $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, где $n > 57$ ⁶⁸. Эти полимеры устойчивы на воздухе, но легко гидролизуются.

Водорастворимые полимеры вида $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_n$ ⁶⁹ могут быть получены взаимодействием диметилдиэтоксисилана с глицерином.

Изучалось также действие полифункциональных силанов на природные вещества, например крахмал; получены также полимеры, которые

могут растворяться в воде и в органических растворителях; в определенных условиях они могут стать нерастворимыми ⁷⁰.

Были получены и изучены многие другие полимеры этого типа, например полисилоксаны, содержащие одновременно гидрофильные и гидрофобные группы ⁷¹, бензоилфеноксикарбоксиалкилсилоксаны:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}[(3-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{O}]_3 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, поглощающие в УФ области при 2200—3700 Å ⁷², полимеры, полученные конденсацией четыреххлористого кремния и тетраметилдислоксандиола, растворимые в бензоле, легко сшивающиеся и используемые для получения мостиков в силиконовых эластомерах ⁷³ и др.

б. Полисилоксаны с неорганической цепью Si—O—Si

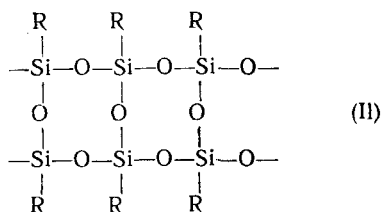
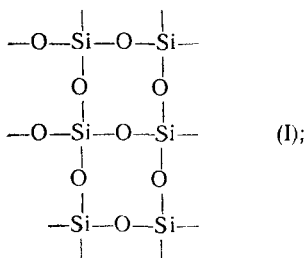
Главная цепь таких полисилоксанов не содержит углерода. Эти полимеры, применяющиеся в промышленности, известны под названием силиконов, хотя этот термин часто применяется для обозначения всех технических продуктов, содержащих кремний и не обязательно имеющих силоксановую связь. Силиконы обладают специфическими свойствами; этот факт обусловлен главным образом наличием группировок Si—O—Si.

Соединения, содержащие связь Si—O. Наиболее простые производные — это силанолы, а также алкокси- и арилоксисиланы. Их структуры приближаются к спиртам и простым эфирам, но их химические свойства гораздо ближе к свойствам кислот и сложных эфиров.

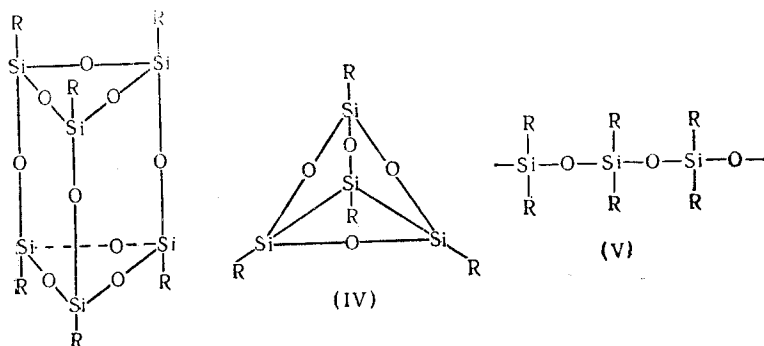
Силанолы имеют общую формулу $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ ⁷⁴ и характеризуются более кислым характером водородных атомов по сравнению со спиртами. Они относительно легко конденсируются с выделением воды и образованием силоксанов. Скорость и легкость конденсации зависит от величины и числа органических заместителей у атома кремния. Известно, например, что невозможно выделить силанолы с метильными группами, например диметилсиландиол, так как он образует полиметилсилоксан даже при 0°. Увеличивая размеры органического заместителя, можно получить устойчивые силанолы, менее активные в реакции поликонденсации.

Условия образования силандиолов влияют также на их конденсацию. Андрианов ⁷⁵ показал, что из дихлорсиланов R_2SiCl_2 могут получаться мономерные силандиолы, если их гидролизовать большим избытком воды. Буркхард ⁷⁶ нашел, что при гидролизе дифенилдихлорсилана в кислой среде получается тример, в щелочной — тетрамер.

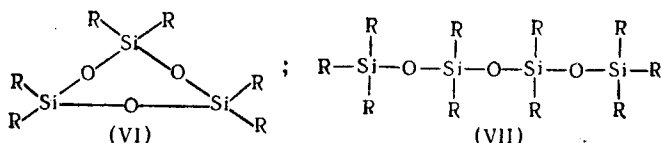
Структуры силоксанов весьма различны. В SiO_2 каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый кислород — с двумя атомами кремния; при этом образуются полностью сшитые макромолекулы (I). Если часть атомов кислорода заменить органическими радикалами, то получится структура либо типа (II), либо (III) или (IV)



Если две органические группы фиксированы у атома кремния, то возможен единственный тип структуры (V):



Конечный продукт может быть циклическим (VI) или линейным (VII):



В действительности возможные структуры сложнее, так как многие типы описанных структурных единиц могут присутствовать в одной и той же молекуле.

в. Общие методы синтеза

1. *Гидролиз кремнийорганических соединений.* Вода быстро гидролизует различные органические производные кремния — галогениды, амины, гидриды, алоксиды, феноксиды, сложные эфиры и т. д. Чаще всего применяют галогениды, так как эти вещества наиболее доступны. Если происходит гидролиз би- или трифункционального соединения, то можно получить ди- или триолы, из которых можно получить силоксаны. Например, гидролизом фенилэтил-диэтил-фенилметил- и дифенилди-хлорсиланов получают три- и тетрасилоксаны ⁷⁷.

Обычно образующиеся вещества являются циклическими продуктами. Так, действием воды на диметилдихлорсилан получают масло, содержащее 50% циклических соединений ⁷⁸. Условия гидролиза сильно влияют на природу получаемых продуктов. Если при гидролизе применять растворитель, смешивающийся с водой, или сильную кислоту, то содержание циклических продуктов увеличивается, и уменьшается, если проводить гидролиз в присутствии сильного основания или растворителя, несмешивающегося с водой. В других условиях можно получить полисилоксаны с высокими молекулярными весами, обычно эластомеры, при применении насыщенных растворов некоторых солей металлов например, ⁷⁹ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Согидролиз би- и трифункциональных соединений приводит обычно к сложной смеси полисилоксанов.

Гидролиз смеси $\text{CH}_3 \cdot \text{SiCl}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ применяют при промышленном получении полисиликонов.

При согидролизе смесей би- и трифункциональных производных получают линейные полисилоксаны, причем на конце цепи находится функциональная группа. Варьируя отношение этих производных, можно получить цепи различной длины. Так, гидролиз смеси 1 моля винил-

этилдихлорсилана и 2 молей триметилхлорсилана приводит к получению соединения: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ с 92% выходом. Если уменьшить содержание триметилхлорсилана, то длина цепи увеличится⁸⁰ (3—5 силоксановых единиц). Сигидролиз диметилхлор- и триметилхлорсилана также довольно распространен.

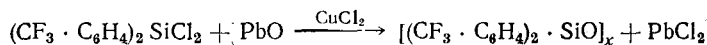
Этот общий метод не приводит к получению полисилоксанов, которые образуются в процессе гидролиза, сопровождающегося межмолекулярной дегидратацией. При одном и том же органическом радикале R, легкость конденсации быстро возрастает в ряду $\text{R}_3\text{SiOH} < \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 < \text{RSi}(\text{OH})_3$.

Влияние группы R очень резко выражено. Это обусловлено, главным образом, пространственными препятствиями у атома кремния. Установлено, что трудность конденсации диалкилсиландиолов возрастает в ряду $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{циклогексил} < \text{трет.-C}_4\text{H}_9$.

Так, дитрет.-бутилсиландиол не дегидратируется в силоксан при 210° ни нагреванием с конц. соляной кислотой, ни конц. серной кислотой при нагревании. Влияние R в триалкилсиланолах такое же, но они гораздо устойчивее, и многие из них не конденсируются в силоксаны.

2. *Метод гетерофункциональной конденсации.* Из кремнийорганических соединений с различными функциональными заместителями могут образовываться полисилоксаны. Силанолы могут непосредственно конденсироваться с хлорсиланами; эту реакцию проводят часто в присутствии акцептора HCl, например пиридина. Те же силанолы конденсируются с органосилиламинами и алкоксисиланами в присутствии силанолата щелочного металла (образующегося *in situ*). Алкил- и арилсиланы конденсируются с алкоксисиланами либо при высокой температуре, либо в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафта^{81, 82}. Главными применяемыми катализаторами являются AlCl_3 , FeCl_3 или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁸³.

Окислы металлов, а также некоторые соли способствуют разрыву связи Si—X и образованию связи Si—O. В зависимости от числа связей Si—X можно получить дисилоксан или полимеры с высокими молекулярными весами, линейные или сшитые. Наиболее употребительными галогенидами являются хлориды и бромиды, фториды гораздо менее активны. Из солей металлов используют бикарбонаты и бисульфиты, а из окислов наиболее употребительны окислы свинца, серебра, цинка, ртути и меди. В патенте⁸⁴ описан гидролиз органохлорсиланов $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ в полисилоксаны, кипячением с окислами металлов, входящих в группы IA и IIA Периодической системы⁸⁴. В качестве катализатора применяли CuCl_2 или HgCl_2 в среде ацетонитрила⁸⁵:



3. *Взаимные переходы и равновесные реакции силоксанов.* При образовании связей —O—Si—O—, наряду с линейными цепями, образуются циклы. Перераспределение связей —Si—O— позволяет получить целую гамму полимеров, составляющих класс силиконов.

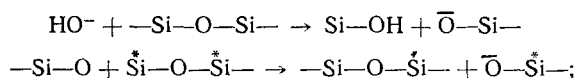
В процессе установления равновесия связи Si—O силоксана или смеси силоксанов непрерывно разрываются и преобразуются, пока система не достигнет равновесия, отвечающего наиболее устойчивому термодинамическому состоянию.

Эти равновесные реакции могут быть вызваны нагреванием или с помощью катализаторов⁸⁶. Катализаторами могут быть основания или

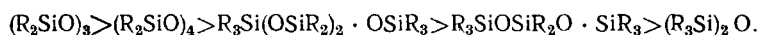
кислоты. Наиболее употребительна серная кислота, другие кислоты также являются катализаторами, например кислоты Льюиса, типа катализаторов Фриделя — Крафта.

Следует подчеркнуть, что в истинных равновесных реакциях конечное состояние не зависит от наличия катализатора, так как речь идет о термодинамическом равновесии. Конечный состав смеси силоксанов зависит лишь от начального количества силоксанов каждого типа. Природа катализатора сильно влияет на скорость установления этого равновесия.

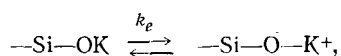
Перераспределение силоксановых связей под каталитическим действием основания происходит по схеме:



Вследствие электроотрицательности кислорода, атом кремния в —O—Si—O— более устойчив к нуклеофильной атаке, чем в $\text{R}_3\text{Si—O—}$, и, таким образом, реакция будет смещена в сторону образования высших полимеров. Группа $\text{R}_3\text{Si—O—}$ играет роль обрывателя цепи, и средний молекулярный вес полимера будет зависеть лишь от его начальной концентрации⁸⁷. Активность группировки —O—Si—O— , очевидно, будет зависеть от структуры цепи, в которой она находится. В случае метильных заместителей у кремния, установлен следующий ряд активности (в присутствии оснований, $\text{R}=\text{CH}_3$):



Не входя в детали этих реакций, заметим только, что в присутствии оснований образуется силанолят, являющийся истинным катализатором. Действительно, изучая полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_4$, катализируемую КОН при 120° , нашли⁸⁸, что скорость реакции пропорциональна концентрации октаметилциклотетрасилоксана и корню квадратному из концентрации КОН. Если предположить, что силанолят является катализатором, то, исходя из реакции



можно написать

$$k_e = \frac{[\text{—SiO}^-][\text{K}^+]}{[\text{—SiOK}]} = \frac{[\text{Si—O}^-]^2}{[\text{—SiOK}]}.$$

Но КОН полностью превращается в силанолят, на что указывает большая растворимость этой гидроокиси в силоксанах.

Имеем, $[\text{KOH}] = [\text{—SiOK}]$,

откуда

$$k_e = \frac{[\text{—SiO}^-]^2}{[\text{KOH}]}$$

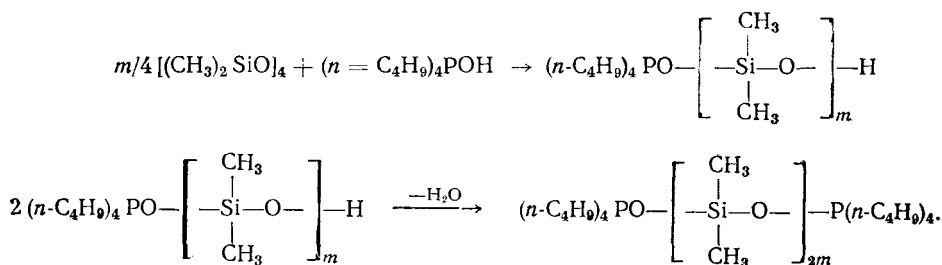
и константа скорости может быть выражена уравнением:

$$k = C [\text{—SiO}^-] [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 = CK_e^{1/2} [\text{KOH}]^{1/2} \cdot \{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\}.$$

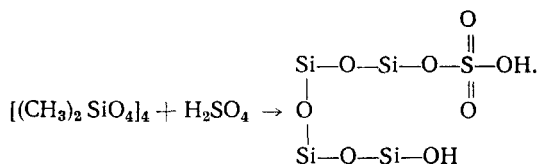
Реакция остается той же при замене гидроокиси калия силанолятом калия. Каталитическая активность гидроокисей убывает в ряду $\text{CsOH} >$

$> \text{RbOH} > \text{KOH} > \text{NaOH}$. Это точно соответствует убывающему порядку ионизации силанолятов, уменьшающейся с электроположительностью металла⁸⁸.

Можно провести полимеризацию в присутствии таких оснований, как четвертичные аммониевые или фосфониевые соединения. Этот метод позволяет избежать термической полимеризации⁸⁹. В этом случае истинным катализатором является силанолят фосфония, который образуется при реакции гидроокиси тетрабутилфосфония с октаметилциклотетрасилоксаном:



Кислотный катализ менее известен. Перераспределение полисилоксанов с низкими молекулярными весами в присутствии серной кислоты для получения высокополимеров изучали, в частности, Петнод⁹⁰ и Хэрд⁹¹. Каталитический эффект объясняется действием серной кислоты на группировку $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Образующиеся сульфаты легко гидролизуются и составляют реакционноспособные промежуточные продукты. Например, гидролиз октаметилциклотетрасилоксана проходит по реакции:



Гидроксильные группы, образующиеся у атома кремния, могут затем конденсироваться, выделяя молекулу воды и образуя цепь, оканчивающуюся сульфатными группами. Вода, выделяющаяся при конденсации, регенерирует серную кислоту с образованием концевой гидроксильной группы в силоксане. Этот непрерывный процесс продолжается до установления равновесия, зависящего только от блокирования цепи монофункциональной единицей. Применением моно- или трифункциональных соединений можно регулировать средний молекулярный вес получаемого продукта. Средний молекулярный вес, найденный экспериментально, прекрасно согласуется со статистической трактовкой Флори⁹²⁻⁹⁴.

Многие другие минеральные протонные кислоты (азотная, соляная, хлорная и т. п.) являются катализаторами реакции перераспределения. Органические кислоты — трифторуксусная, щавелевая и т. п., обычно не катализируют эту реакцию, что можно объяснить либо слабостью этих кислот в неводной среде, либо тем, что образование сложного эфира из силоксана является необратимым.

Действительно, чтобы произошла полимеризация, связь $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ должна разорваться в процессе обратимой реакции. Если образующийся сложный эфир не может разрушиться в условиях реакции, то поли-

меризация не будет происходить. Если кислота недостаточно сильная, то группа $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ не подвергается атаке. Без сомнения, кислотный катализ обусловлен электроотрицательностью кислорода. Можно предполагать, что при применении протонных кислот, протон атакует кислород, и образуется ион $-\text{Si}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{Si}-$. В этой структурной единице атом кремния становится активным к нуклеофильной атаке, что влечет за собой разрыв связи $\text{Si}-\text{O}$. В случае кислот Льюиса предполагается образование аналогичной координации у атома кислорода по схеме: $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons -\text{Si}-\overset{+}{\text{O}}(\text{AlCl}_3)-\text{Si}-$.

Рассматриваемые реакции имеют очень большое практическое значение. Действительно, лишь немногие обычные реакции образования силосанов приводят к высокополимерам. Реакции перераспределения, вызываемые нагреванием, кислыми или основными катализаторами, происходящие одновременно с реакцией образования связи $\text{Si}-\text{O}$, позволяют получать полимеры с высокими молекулярными весами.

г. Общие свойства полисилосанов

Для полисилосанов, в частности метилсиликонов, были исследованы: дифракция рентгеновских лучей и электронов, дипольные моменты, ИК и Раман спектры, спектры ЯМР и т. д.

Опубликовано много обзоров по силиконам, назовем, в частности, обзоры Рохова, Мак Грегора и Милса⁹⁵⁻⁹⁷. Физические свойства силиконов сильно зависят от формы цепи, от природы и размера заместителей у атома кремния. Так, циклический тетрамер с метильными заместителями кипит при 175 и плавится при 17,5°, а линейный — кипит при 194 и становится жидким при -70° . Циклический тетрамер с фенильными заместителями, октафенилциклотетрасилосан, плавится при 201 и имеет т. кип. 340°/1 мм.

д. Применение полисилосанов

Жидкости. Поскольку в образовании силиконов участвуют ди- или монофункциональные мономеры, то их общую формулу можно представить как $\text{R}_3\text{Si}(\text{OSiR}_2)_n \cdot \text{OSiR}_3$.

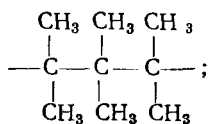
Наибольшее значение имеют силиконы, где $\text{R}=\text{CH}_3$. Эти полисилосаны всегда жидкие при обычной температуре, даже при значениях $n > 2000$. Вязкость этих жидкостей зависит от средней длины цепи и изменяется для метилсиликонов от 0,65 сст при 25° ($n=0$) до более, чем 10⁶ сст.

Очень важным и характерным свойством этих жидкостей является незначительное изменение вязкости с температурой. Циклические формы, хотя и в меньшей степени, также обладают этим свойством. Эта особенность обусловлена наличием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а не только одним присутствием кремния, так как силилметилены проявляют гораздо большее изменение вязкости.

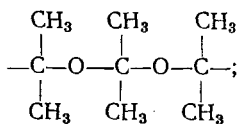
Значение термического коэффициента вязкости, всегда небольшое, изменяется в зависимости от природы группы R. Можно заметить, что этот коэффициент возрастает с размером R, причем наименьший для $\text{R}=\text{CH}_3$.

Были предложены два объяснения этого свойства. Первое постулирует, что молекулы полисилосана скручиваются вокруг самих себя при низкой температуре. Повышение температуры приводит к раскручиванию этих молекул, что влечет за собой возрастающее межмолекулярное взаимодействие (например, взаимодействие диполей), компенсиру-

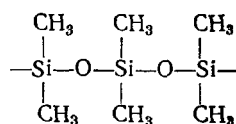
шее эффект молекулярных колебаний⁹⁸. Возможность скручивания молекул силоксанов очень просто объясняется стерическими причинами. Если рассмотреть метильные заместители в углеродной цепи (а), то пространственные взаимодействия групп CH_3 сделают цепь жесткой и линейной. В цепи простого полиэфира (б) расстояния между метильными группами увеличиваются, и цепь становится менее жесткой:



(а)



(б)



(в)

Если перейти к силоксановой цепи, зная свойства $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связи, понятно, что пространственные взаимодействия между метильными группами очень слабы и допускают скручивание.

Теория скручивания молекул легко объясняет возрастание термического коэффициента вязкости при переходе от метильных заместителей к более объемистым заместителям, а также то, что у полисилилметиланов не наблюдается постоянства вязкости. Однако при допущении этого, многие факты остаются необъясненными, например, изменение вязкости с длиной цепи и, в особенности, малое термическое изменение вязкости для циклических полисилоксанов.

Другое объяснение этого небольшого изменения вязкости силиконов с температурой основано на том, что межмолекулярные силы очень слабы у органополисилоксанов. Слабость межмолекулярного взаимодействия может происходить от существования внутренних диполей $\text{Si}-\text{O}$, которые вызывают уменьшение взаимодействия между углеродными заместителями. Слабое межмолекулярное взаимодействие также может быть следствием большой свободы вращения углеродных групп, связанных с кремнием, свободное вращение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и деформации угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ⁹⁹. Это приводит к тому, что молекула займет большой объем, что уменьшит взаимодействие между молекулами.

Вторая гипотеза имеет преимущество в возможности объяснения других свойств силоксанов, в частности, небольшого поверхностного натяжения, значительной сжимаемости, небольшой теплоты плавления, малой диэлектрической постоянной, низкой точки кипения и т. п.

Очень важным свойством силиконовых масел является их термостойкость, а также устойчивость к облучениям. В основном эти свойства зависят от связи $\text{Si}-\text{O}$, но они зависят также и от связи $\text{Si}-\text{C}$, а, следовательно, от природы углеродных заместителей. С увеличением длины алифатической группы повышается растворимость в органических растворителях, но снижается термостойкость. Метильная группа сообщает полимерам большую стабильность и наименьший термический коэффициент вязкости. Полимеры с небольшим содержанием фенильных групп обладают очень хорошими характеристиками при низкой температуре. Возрастание числа фенильных групп повышает термостойкость, стойкость к окислению и к излучениям, но вязкость жидких полимеров этого типа сильнее зависит от температуры¹⁰⁰. Полисилоксаны, в которых имеются и алкильные и фенильные заместители, являются хорошими смазками, особенно для пластмасс и металлов, кроме стали. Присутствие галоида в углеводородных группах увеличивает возможность применения полисилоксанов в качестве смазок при высоких давлениях, однако смазывающая способность снижается.

Разнообразные свойства и возможность получения большой гаммы полисилоксанов объясняет их применение в качестве рабочих жидкостей для гидросистем, масел и в качестве электроизоляционных сред. При использовании силоксанов с алифатическими заместителями следует применять антиоксиданты — медь, селен, *p*-аминофенол, *o*-трет.-бутилфенол и т. д. Хотя связь Si—C (например в Si—CH₃) разрывается лишь при ~550° в отсутствие воздуха, окисление связи C—H ослабляет связь Si—C, и окислением уже нельзя пренебречь даже при 200°.

Смолы. Твердые полисилоксаны можно получить любым методом, который сшивает цепи. В частности, их можно получить гидролизом смесей би- и трифункциональных силанов, к которым можно также добавлять четыреххлористый кремний. Можно также исходить из жидкого полисилоксана и сшить цепи окислением, нагреванием на воздухе, либо в присутствии катализаторов, например нафтенатов металлов. Отношение Si/C постепенно уменьшается и достигает значений порядка 1—1,2. Такие смолы представляют собой обычно бесцветные массы, твердые и хрупкие, с плотностью от 1 до 1,5. Они отличаются хорошей термостойкостью и устойчивостью к окислению. Полиметилсиликоны не изменяются и не плавятся в вакууме при 550°; прозрачный образец, выдержанный в течение года при 200° на воздухе, сохраняет внешний вид⁹⁵. Выше 300° смолы медленно окисляются на воздухе, но это окисление обычно является лишь поверхностным.

Нагревание до более высоких температур в отсутствие воздуха приводит обычно к деполимеризации с образованием более простых полисилоксанов. Так, при 600° из полиметилсиликона образуется смесь спирсилоксанов.

Термостабильность связана с тем, что полисилоксаны не разлагаются с образованием углеродистого остатка; если температура превышает предел стабильности, то на поверхности появляется только слой SiO₂.

Полисилоксановые смолы чаще всего применяют для получения защитных покрытий (иногда в сочетании с алкильными смолами); они имеют блестящую поверхность, стойки к нагреванию и к большинству химических реагентов, нечувствительны к загрязнениям, обладают очень хорошей адгезией и т. д.

Полисилоксановые эластомеры. Эластомеры получают из полисилоксанов с высоким молекулярным весом при добавлении инертного наполнителя и нагревании в присутствии катализатора. Исходный продукт не должен содержать трифункциональных групп; обычно используют циклические силоксаны. Наиболее употребительными наполнителями являются кремнезем, главным образом в виде силикагеля, глинозем, карбонат кальция, окись титана. Часто прибавляют некоторое количество винил- или аллилсилоксана. Иногда нагревание заменяют воздействием излучений высокой энергии.

Силиконовые каучуки, как и все силоксаны, характеризуются устойчивостью к нагреванию и химическим реагентам. Они сохраняют свою эластичность при низких температурах, даже при —85°¹⁰¹.

Главным недостатком этих каучуков является их низкая механическая прочность, обусловленная без сомнения слабостью межмолекулярных взаимодействий. Недавно получены продукты с лучшими свойствами, например эластомеры, содержащие винильные группы или фторированные силоксаны, как «Силастик LS-53», являющийся поли-(трифторпропилметилсилоксаном).

Упомянем о композиции с особыми свойствами, получаемой при нагревании диметилсиликонового масла при 150—250° с соединением бора, например, с 5% борной кислоты¹⁰². Полученная паста поддается

отливке в форме; под воздействием удара она проявляет удивительные эластические свойства: при бросании такой массы, даже еще мягкой, она подсакивает на 90% высоты своего падения. Эта паста ведет себя при ударе как твердое тело, при сильном ударе она раскалывается.

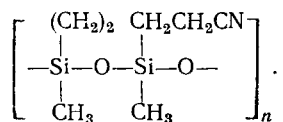
Общие электрические свойства. Имеется много исследований этих свойств. Электрические характеристики: диэлектрическая постоянная, фактор потерь и диэлектрический коэффициент мощности, были определены в зависимости от длины цепи¹⁰³, температуры^{104, 105} и частоты (до 10^8 циклов)¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Эти характеристики мало зависят от температуры или частоты. Наблюдаемые явления релаксации обусловлены полярностью связи Si—O.

Было найдено, что при частоте в 60 циклов диэлектрическая постоянная полиметилсилоксана 3,7 при 26° и 3,6 при 56°, коэффициент мощности: 0,008 при 26° и 0,0045 при 56°.

Применение полисилоксанов. Наиболее известны и больше всего используются полиметилсилоксаны. Наряду с очень важными общими уже цитированными статьями, приведем работы, в которых описано производство полисилоксановых каучуков^{107, 108, 109}, смазок, жидкостей^{110, 111} и др.^{112, 113}.

При введении в полиметилсилоксаны органических галоидсодержащих или других функциональных групп³² можно изменить свойства полимеров. Например, полифторалкилсилоксаны $[R_fCH_2CH_2Si(CH_3)O]_n$ (где R_f трифторметил, пентафторэтил, гептафторпропил^{114, 115}). Эти эластомеры применимы от 70 до 250° и не набухают в углеводородах¹¹⁶. Полихлоралкилсилоксаны имеют посредственные механические свойства, зато сохраняют их при очень низких температурах¹¹⁷.

За последнее время получены полисилоксаны, содержащие цианометильные или цианоэтильные группы^{32, 118, 119}. Укажем, в частности, на сополимеры диметилсиликонов с метилцианоэтилсиликонами, общей формулы:



Эти эластомеры чрезвычайно устойчивы к действию масел и кипящих углеводородов. Они набухают в 10 раз слабее обычного метилсиликона; их можно применять от —70 до 260°^{120, 121}.

Другими полисилоксанами являются производные алкил- и ацил-оксисиланов¹²². Их используют в виде сополимеров¹²³ с органохлорсиланами¹²⁴ или с аминоалкилсилоксанами¹²⁵. Эти полимеры применяют как покрытия, для них характерна очень большая адгезия.

Полимеры с фенильными заместителями часто получаются в виде хрупкой смолы. Однако, чередуя заместители в силоксановой цепи, удается сохранить большую часть свойств полиалкилсилоксанов, сочетая их со свойствами полифенилсилоксанов (высокой теплостойкостью и устойчивостью к действию излучений). Свойства полученных полимеров зависят главным образом от соотношения алкил/фенил: сополимеры, полученные из дифенилсилоксановых звеньев (от 3 до 35 мол.%)^{126, 127} и из фенилметилсилоксановых звеньев (от 97 до 64 мол.%)¹²⁸ образуют эластомеры с очень хорошей стойкостью по отношению к ионизирующим излучениям и высоким температурам. При введении галоида в фенильные группы смазочные свойства улучшаются,

в частности, при трении стали о сталь¹²⁹. Полихлорфенилсилоксановые смолы негорючи, если они содержат в среднем 3 (или более) атомов хлора на фенильную группу¹³⁰.

При введении винильных или аллильных групп увеличивается легкость сшивания эластомеров перекисями. При введении в полиалкил- и полифенилсилоксаны групп $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Si}$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Si}$ или $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Si}$ получают полимеры, легко сшивающиеся, имеющие повышенную твердость и высокое сопротивление сжатию¹³¹.

Среди полисилоксанов следует еще отметить полисилоксаны с этинильными радикалами^{32, 132} (обычно, менее термостойкие) и с метакрильными группами¹³³. Полученные соединения быстро полимеризуются и сополимеризуются с акрилатами и стиролом, превращаясь в полимеры или сополимеры стеклообразного вида. Они могут также участвовать в гетерофункциональной конденсации с метилацетоксисиланами; 1,2-диацетокситетраметилдисилоксаном и 1,3-диацетоксигексаметилтрисилоксаном¹³³.

Описаны также полимеры, содержащие перекисные группировки $-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}-$ ¹³⁴. Диэтилдихлорсилан конденсируется с перекисью водорода в среде NH_4OH при -20° , образуя полимер. В литературе нет указаний на применение этих соединений.

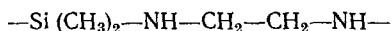
4. Полимеры, содержащие Si—N-связь

Нитрид кремния Si_3N_4 мало отличается по своим свойствам от окиси кремния. Можно ожидать, что скелет, состоящий из $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$, будет таким же прочным, как и состоящий из $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Однако здесь может появиться дополнительное преимущество, обусловленное тем, что атомы азота являются лучшими донорами электронов, чем атомы кислорода.

Изучение соединений, содержащих Si—N-связь (силазаны)¹³⁵ показало, что они обладают замечательной термической стабильностью. Например, соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNC}_6\text{H}_5]_3$ плавится при 250° без разложения, а $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{NH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$, кипящее при $180^\circ/2 \text{ мм}$, может перегоняться при атмосферном давлении. Другое преимущество полисилазанов проистекает от электронодонорных свойств азота. Сдвиг электронных пар азота к активным акцепторам, например, ионам металлов, вызывает образование связей между цепями. Пока не существует ни одного промышленного полимера этого типа. Связь $\text{Si}-\text{N}$ возможно защитить либо гидрофобными группами, либо образованием координационных связей. Если использовать эти полимеры как покрытия, то гидролиз приведет к появлению силоксановых связей, но, без сомнения, останутся и силазановые связи, что придаст покрытиям особые свойства. Недавно сообщалось о конденсации силиламинов и силандиолов^{136, 137}, что привело к получению сополимеров.

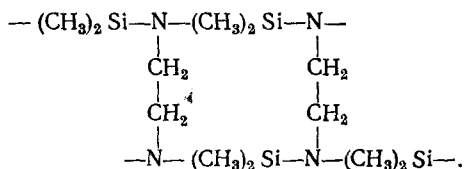
При обработке диэтилхлорсилана избытком аммиака, образующийся диамид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ теряет аммиак при нагревании до 60° и превращается в полимер. Стеклообразный полимер с $M=3500$, типа $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}\cdot\text{NH}]_n$, был получен обработкой диметилдихлорсилана гидразином в эфире¹³⁸.

Полидиметилсиламин со структурой



был получен из диметилдихлорсилана и этилендиамина в растворе ксилола^{139, 140}. Если нагреть до кипения раствор этого полимера в кси-

лоле в присутствии безводного хлористого бериллия, то ионы Ве присоединятся за счет координационных связей и получится твердая прозрачная смола. Цепь полимера недостаточно гибка, чтобы позволить всем атомам азота занять благоприятные для координации места, и координируется лишь треть атомов азота. Этого достаточно, чтобы образовался твердый полимер из жидкого; при этом значительно увеличивается устойчивость к гидролизу. При нагревании того же полимера с раствором безводной хлорной меди в ксилоле получают координационный полимер синего цвета, нерастворимый, но плавкий. Ионы меди могут быть извлечены этилендиамином; таким образом получается полисилазан со структурой;

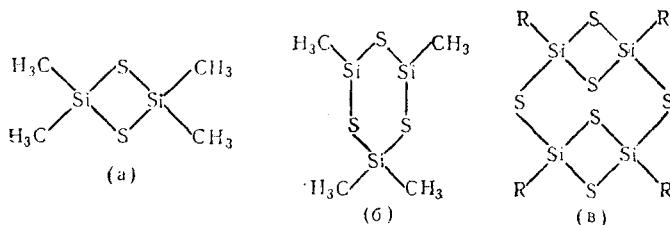


Скорость гидролиза этого полимера примерно в четыре раза меньше скорости гидролиза первого полимера.

Приведенные примеры показывают, что полимеры на основе кремния и азота могут представить большой интерес.

5. Полимеры, содержащие Si—S-связь

Соединения со связью —Si—S—Si— не способны образовывать длинные цепи или большие циклы. Диметильные производные были получены лишь в форме димера (а) и тримера (б), а моноалкильные производные образуют не трехмерные полимеры, а твердое кристаллическое вещество со структурой (в) ¹⁴¹:



При нагревании тример превращается в димер; это позволяет предполагать, что, если и образуются высокополимеры, они легко распадаются на низкомолекулярные продукты. Si—S-связь подвержена гидролизу; при этом получают силанолы и сероводород ¹⁴².

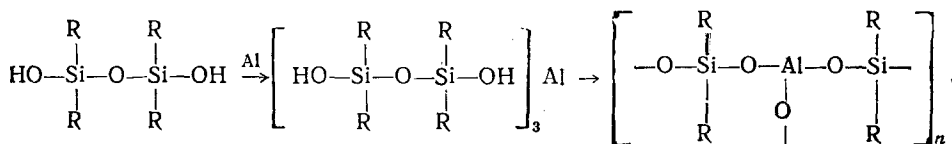
6. Полиорганометаллосилоксаны

Если в сетке —Si—O— некоторые атомы кремния заменить алюминием, то получится каолин, а если магнием, то — тальк. Можно полагать, что подобным же образом, как и для силоксанов, можно получить полимеры с неорганической цепью Si—O—M; можно ожидать, что наличие связей Si—C и M—C увеличит растворимость. Этот метод реализовал Андрианов с сотрудниками, и теперь известны полимеры

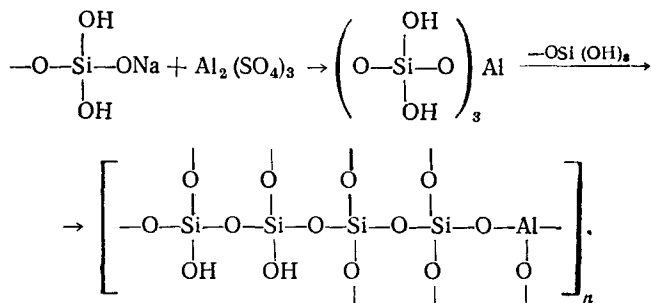
с цепью Si—O—M (где M может быть Al, Ti, Sn, B, P и др.), которые составляют ряд полиорганометаллосилоксанов.

Группировка Si—O—M может образоваться многими способами.

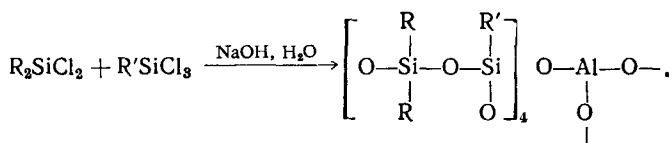
1. При реакции силоксана, имеющего концевые OH-группы, с металлом или его гидроокисью ^{143, 144}:



2. Обменной реакцией силинолатов с солями различных металлов ^{145, 146}:



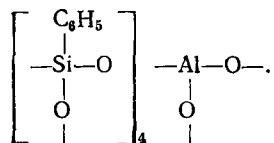
3. Гетерофункциональной поликонденсацией ¹⁴⁷:



а. Полифенилалюмосилоксаны. Отношение кремния к алюминию можно варьировать, в зависимости от природы исходных веществ. При отношении 1 : 4 получается бесцветный прозрачный полимер, твердый, но хрупкий. Он легко растворим в бензоле, толуоле, этиловом спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде, но нерастворим в петролейном эфире. Из растворов, после испарения растворителя, получают твердые, прозрачные, но хрупкие пленки, сохраняющие растворимость в толуоле.

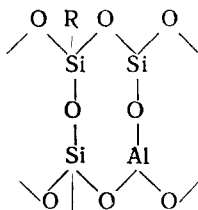
Этот полимер не плавится до 500°. Попытка расплавить его под давлением (4000 кг/см²) не имела успеха ¹⁴⁷. Он сохраняет растворимость даже после нагревания в течение 10 часов при 150° или 4 часов при 200°, но становится нерастворимым после нагревания при 500°.

Средний молекулярный вес, определенный криоскопически, равен 5990; на основании анализа элементарному звену полимера была приписана формула:



Однако растворимость и небольшой молекулярный вес исключают предположение о трехмерной структуре. Циклическая структура, наобо-

рот, объясняет растворимость. Она также согласуется с данными ИК спектров. Эта циклическая структура:

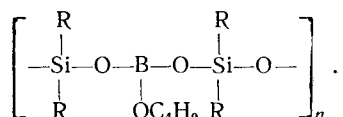


подтверждается кроме того свойством этого продукта полимеризоваться под действием катализаторов, способствующих разрыву силоксановых связей.

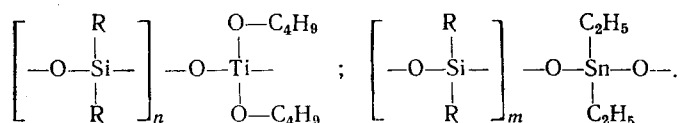
б. *Другие полиорганометаллосилоксаны.* Свойства этих полимеров аналогичны свойствам полифенилалюмосилоксанов. Они растворимы в неполярных растворителях, температура их плавления выше температуры разложения. Они обладают сложной циклической структурой и образуют продукты, промежуточные между линейными и трехмерными полимерами.

Эти полимеры могут представить практический интерес. Термомеханические свойства указывают на отсутствие текучести, типичной для полимеров, не обладающих регулярной структурой. Для стабилизации полимеров, как было установлено, необходимо вводить небольшие количества функциональных групп (например, NO, от 1 до 2%).

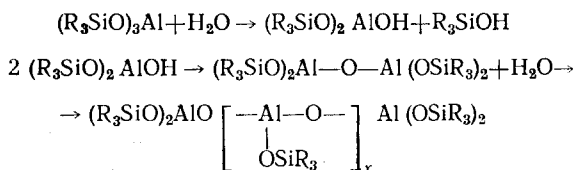
Можно получить практически неограниченный ряд новых полимеров. Например, алкил- или арилацетоксисиланы могут реагировать с бутилборатом, образуя с 86 % -ным выходом полимер¹⁴⁸:



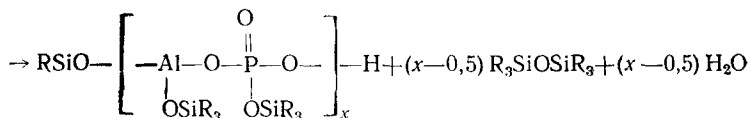
Тем же методом можно получить аналогичные продукты с титаном и оловом¹⁴ и т. д.



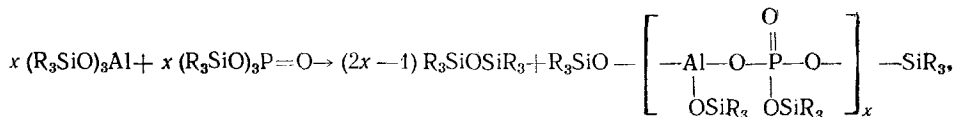
в. *Полисилметаллоксаны.* Гидролиз моноэтилалюмотрисилоксана небольшим количеством воды приводит к образованию полимеров с цепями $(-\text{O}-\text{Al}-)_n$. Развитие этой реакции привело к разработке синтеза полимеров, состоящих из неорганических цепей с боковыми органическими группами, например, $-\text{OSiR}_3$. Такие полимеры, содержащие Al, Ti, P, были изучены Андриановым¹⁵⁰. Например, был получен полимер с $M=4100$ по реакции:



Та же реакция приводит к образованию полимера, содержащего титан. Полимер, содержащий фосфор, получается следующим образом¹⁵⁰:



или



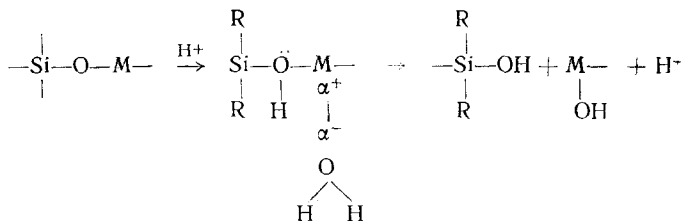
Первая реакция между нонаэтилалюмокситрисилоксаном и триэтилсилилфосфорной кислотой протекает при 170—230°, получается стеклообразный полимер с $M=2336$ (коэффициент полимеризации=6).

Вторая реакция с *трис*-триэтилсилилфосфатом идет при 160—180° в токе влажного воздуха.

Таким образом, не только углерод и кремний могут служить элементами, образующими полимерные цепи, но также Al, Ti, P и многие другие элементы III, IV и V групп. Метод органических «разветвлений» от неорганических скелетов позволяет изменять в широких пределах свойства веществ. В то время как неорганические силикаты и полититанаты являются твердыми, хрупкими и нерастворимыми в органических растворителях веществами, эти полимеры растворимы и образуют пленки. Органические радикалы, окружающие молекулы, увеличивают гибкость цепей и придают полимеру эластичность, типичную для органических веществ с высоким молекулярным весом¹⁵⁰. Полиорганотитаносилоксаны обладают кроме того большой устойчивостью к гидролизу.

Андреанов¹⁴³ изучил процесс гидролиза полиалюмокситетрадисилоксанов, нонаэтилдисилоксана и природного алюмосиликата. Последний оказался наименее стойким. Андреанов¹⁴⁸ изучал также устойчивость связи Si—O—B и нашел, что B(OH)₃ быстро выделяется при образовании органосилоксана. Бойд¹⁵¹ установил, что атмосферная влага превращает пленки полтитаната в TiO₂. Связь Si—O—Si более стойка к гидролизу, чем связь Si—O—M.

Механизм гидролиза можно объяснить следующим образом: протон атакует кислород, образуется оксониевое соединение, в котором металл становится более электрофильным:



Оксониевое соединение реагирует затем с водой, образуя комплекс, который расщепляется по связи O—M. Образовавшиеся при этом фрагменты могут конденсироваться с образованием Si—O—Si-связи.

Для получения количественных закономерностей можно использовать понятие ионизационного потенциала (см. табл. 1). Чем больше ионизационный потенциал металла, тем сильнее будет притягиваться диполь воды этим металлом к связи Si—O—M.

ТАБЛИЦА 1
Ионные радиусы и ионизационные потенциалы элементов

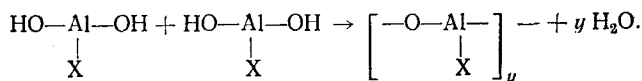
Элемент	Радиус А	Потенциал ионизации
Бор	0,20	15
Кремний	0,41	10
Титан	0,64	6,3
Алюминий	0,50	6,0
Олово	0,71	5,7

Эти значения в какой-то степени объясняют экспериментальные результаты. Полибораты и полтитанаты самопроизвольно гидролизуются с образованием В(ОН)₃ и TiO₂, полиалюмоксаны более стабильны, полистанноксаны еще стабильнее. Полисилоксаны наиболее стойки в отношении гидролиза, несмотря на потенциал

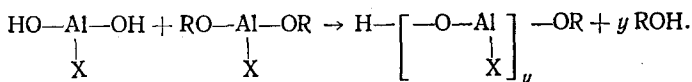
ионизации Si, равный 10. В этом случае следует учитывать компенсационный эффект заряда вдоль полисилоксановой цепи, что снижает ионизационный потенциал Si до 5. Важное значение должны иметь стерические эффекты. Органические радикалы, обрамляющие атом кислорода, защищают его от протонной атаки, также, впрочем, препятствуя диполю воды приблизиться к атому металла. Эти эффекты более явно выражены у кремния (радиус 0,41), чем у Ti, Al или Sn, и они могут компенсировать влияние большого ионизационного потенциала.

III. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМИНИЙ

Кроме полиалюмосилоксанов или полиорганосилилалюмоксанов описано много других полимеров, содержащих алюминий. Алюмоксановая цепь образуется при дегидратации основной соли



Здесь X — радикал стеариновой или другой органической кислоты¹⁶². Исходными продуктами могут быть также основная соль и соль диалкоксиалюминия¹⁵³:

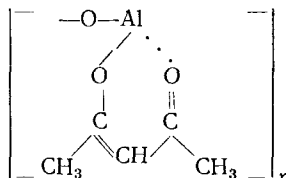


Другие процессы получения этих полимеров описал Андрианов с сотрудниками. В частности, гидролиз алкоголятов алюминия приводит к целому ряду полимеров. Алкоголяты алюминия были использованы для введения алюминия во многие макромолекулы. Полимеры были получены при реакции алкоголятов с окисленными растительными маслами, например, с соевым маслом^{154, 155}.

Алкоголяты алюминия реагируют также с фенолформальдегидными смолами¹⁵⁶ и с эпоксидными смолами, давая полимеры очень стойкие к действию масел, ароматических соединений, воды, кислот и щело-

чей¹⁵⁷. Предполагается, что при взаимодействии алкоколятов с эпоксидами вторичные ОН-группы эпоксидов реагируют с алкоколятом, образуя Al—О-связи с выделением спирта¹⁵⁸. Упомянем еще действие алкоколятов на двухосновные фенолы: так, стабилизированный бутират алюминия реагирует с резорцином, гидрохиноном и т. п. с образованием очень твердых желтых смол¹⁵⁹.

Куглер¹⁶⁰ получил полимеры гидролизом ацетилацетоната диалюксиялюминия:

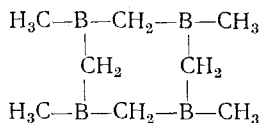


Эти полимеры обладают термостабильностью и устойчивы к гидролизу; они не изменяются при нагревании до 500°. Выше этой температуры наблюдаются изменения, связанные с образованием дополнительных алюмоксановых связей.

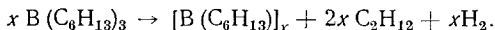
Недостатками полиорганоалюмоксанов является неспособность к вытяжке и посредственная обрабатываемость. Большую проблему составляет подбор заместителей, стойких к высокой температуре. Наилучшие результаты получены с заместителями фенокси-, трифенилсилокси-группами. Сополимеры, содержащие бор, кремний и азот, являются весьма перспективными.

IV. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОР

а. Связь В—С. За исключением полиборанов, неизвестны полимеры, содержащие цепь —В—В—. Многие авторы изучали полимерные соединения с цепями —В—С—В—. Чаще всего — это соединения или смеси с весьма неопределенной структурой, не нашедшие применения. При нагревании триметилбора до 400—600° происходит выделение метана и получается твердый продукт

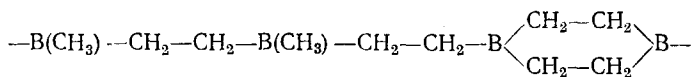


При 600° еще продолжается выделение метана и водорода с образованием твердого полимера состава (ВСН₂)_х¹⁶¹. Диспропорционирование других бортриалкилов также сопровождается образованием полимеров. Так, при кипячении три-*n*-гексилбора образуется полимер



Полимер общей формулы В(С₆Н₁₃)_х состоит из смеси твердого вещества состава [ВНВ(С₆Н₁₃)]_х и жидкого [В(С₆Н₁₃)₂(С₆Н₁₂)]_х с М=600¹⁶².

Стеклообразные полимеры типа:

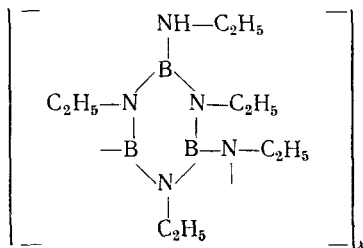


были получены взаимодействием этилена с тетрахлордибораном ¹⁶³ с последующим пиролизом. Бис-ди-*n*-бутилборацетилен $(C_4H_9)_2B-C \equiv C-B(C_4H_9)_2$ также образует полимерные соединения ¹⁶⁴.

Другие реакции, более или менее определенные, также приводят к образованию цепей $B-C-B$. Такие же цепи могут образоваться при полимеризации органических соединений бора, содержащих двойные связи. Например, соединения, содержащие винильные группы, такие, как этиленборные кислоты или тривинилбор $(H_2C=CH)_3B$ быстро полимеризуются на воздухе ¹⁶⁵; β -хлорвинилборную кислоту применяют для сополимеризации со многими винильными мономерами ¹⁶⁶.

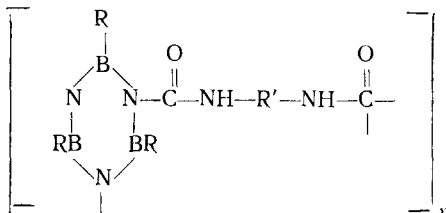
p-Винилфенилборная кислота или ее эфиры легко полимеризуются в присутствии перекисей или эфирата трехфтористого бора ¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Эти полимеры — белые твердые вещества, легко растворимые в водных растворах щелочей и медленно разлагающиеся без плавления при 350°. Сополимеры бис-(*p*-винилбензол)-борной кислоты со стиролом являются нерастворимыми смолами, которые использовались для извлечения аминоспиртов из растворов.

б. Связь $B-N$. Гораздо больше работ по полимерам, содержащим связь $B-N$. Нитрид бора известен давно. Утверждали, что этот тип связи должен сообщать полимерам повышенную термостойкость. Чаше всего соединения со связью $B-N$ содержат циклические тримерные фрагменты. Так, действием трехфтористого бора на этиламин ¹⁷⁰ можно получить твердый продукт с высокой точкой плавления, чувствительный к гидролизу, элементарная ячейка которого такова:



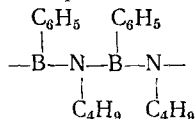
Довольно часто полимеры получают нагреванием смесей соединений бора и азота с последующим пиролизом. Структура полученных продуктов не всегда ясна.

Другие типы синтеза заключаются в действии органического диизоцианата либо на *B*-замещенный боразол, что приводит к стеклообразным полимерам со структурой ¹⁷¹:



либо на борную или фенилборную кислоту. В одном из патентов описан полимер, полученный при действии толуилendiизоцианата на H_3BO_3 в атмосфере азота при 65°. Это твердое, желтое вещество, состава $[B_2(NRN)H_6]_n$, которое размягчается при 310° ¹⁷².

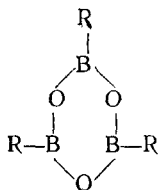
Все эти полимеры, как уже было сказано, обладают циклической структурой. Однако недавно Жерар получил полимер с линейной цепью В—N¹⁷³. Используя стерические препятствия, автор избежал образования циклов. Исходными продуктами были дихлорфенилбор и *n*- или *i*-бутиламин; цепь полимера содержит 20—40 атомов бора:



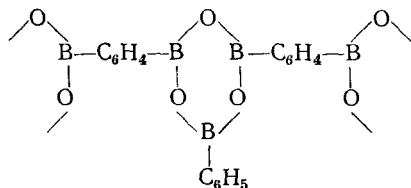
Этот полимер плавится при 150° и стабилен до 400°, но легко гидролизуется.

в. *Связь В—О*. Полимеры, содержащие связь В—О в главной цепи, очень термостойки, но большая легкость их гидролиза ограничивает пока их применение. Они составляют наиболее обширный класс и легко доступны для синтеза, что объясняет многочисленность исследований в этой области, причем можно получить и типы, устойчивые к гидролизу.

В классе полиангидридов линейные цепи В—О—В неизвестны; известны лишь структуры борксолового типа:



Эти борксолы очень устойчивы, три-*n*-бутилборксол не разлагается до 600°. При нагревании *p*-фенилендиборной кислоты получается полиангидрид, имеющий структуру:

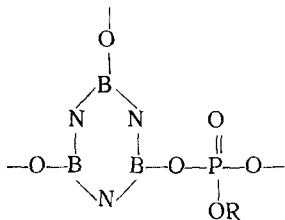


который не плавится, не возгоняется и не изменяется на воздухе до 350° или в вакууме до 450°¹⁷⁴.

К классу полиангидридов можно отнести полимеры с группировками

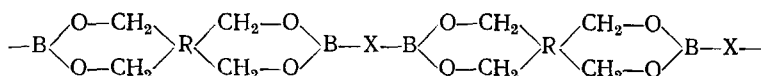
В—О—Р, часто неплавкие. Полиэфиры $\left[-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{OR} \end{array} \right]_x$, получаемые

реакцией триацетата бора с триэтилфосфатом¹⁷⁵, а также полимеры с цепями

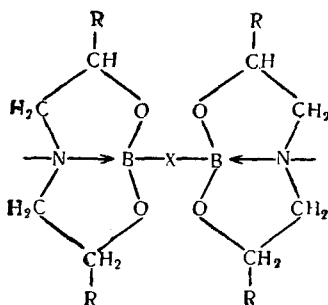


чувствительны к гидролизу, устойчивы до 450° ¹⁷³. Полимеры с цепями Si—O—B термостабильны, но очень чувствительны к гидролизу.

Полиэфиры борной кислоты известны давно. Штейнберг и Хантер¹⁷⁶ изучали гидролиз эфиров борных кислот и вывели закономерности синтеза этих полиэфиров. Полиэфиры, устойчивые к гидролизу, действительно известны. Например, при конденсации *трис*-диацетонилбора с фурфуролом, после отверждения щелочью, получается негидролизуемый и неплавящийся при 400° полимер. Стойкость к гидролизу может быть объяснена образованием координационной связи между карбонильной группой диацетонила и атомом бора¹⁷⁷. Полиэфиры полиметилендиборной кислоты с пентаэритритом и *тетра*-кис-оксиметилциклопентаном общей формулы:



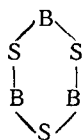
неплавки, термостойки и гидролизуются, если $X=p-C_6H_4$ ¹⁷⁸. Внутри-комплексные полиэфиры диборных кислот с полиметиленаминами не изменяются в кипящей воде. Их строение можно выразить следующим образом:



Они стабильны до 300° , если $X=p-C_6H_4$, а $R=CH_3$.

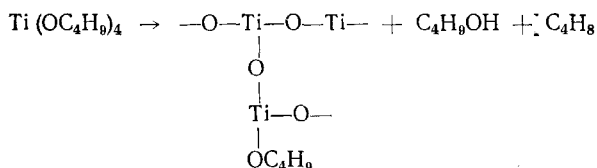
г. *Связь В—Р*. Полимеры, содержащие связь В—Р, изучали, в частности, Берг с сотрудниками^{179, 180}. Полимеры $[(CH_3)_2PBH_2]_n$ устойчивы выше 400° и химически инертны. Тот же автор синтезировал линейные полимеры $[(CH_3)_2PBH_2]_n$, исходя из фосфинов и диборанов, в присутствии триэтиламина. Другим авторам¹⁸¹ удалось увеличить выход и получить линейный полимер с $M=6000$. Эти полимеры были получены исходя из более доступных веществ — дизамещенного фосфинилхлорида и тетрагидрабората натрия в эфире¹⁸². Были синтезированы полимеры из пентаборана и фосфинов. Эти полимеры обычно прозрачны, обладают повышенными точками плавления и очень термостойки¹⁸³.

д. *Прочие типы связей*. Бор может, очевидно, входить в состав других типов цепей. Так, из диборана с сероводородом образуется линейный полимер $(BHS)_n$, содержащий связь В—S; из полимера получают бесцветные пленки, очень чувствительные к воде¹⁸⁴. Были также синтезированы полимеры, содержащие циклы типа борасульфолы¹⁸⁵:

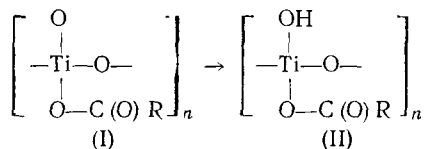


Полимеры, содержащие группировки Si—O—Ti, частично уже рассматривались выше. Это — стекловидные вещества, растворимые в спирте, ацетоне, смеси спирта с толуолом¹². Отношение Si/Ti в полимере может сильно варьироваться, от 5:1 до 30:1, в зависимости от соотношения вводимых реагентов¹⁸⁷. В многочисленных патентах приведены методы получения таких полимеров для модификации полиорганосилоксанов. Вначале подвергают частичному гидролизу алкилтитанат, продукт гидролиза смешивают с диалкилдиалкоксиланом, затем смесь гидролизуют в неводном растворителе^{188—190}.

Полититаноксаны могут также быть получены термическим расщеплением ортотитанатов. Нагревание ортобутилтитаната приводит к поликонденсации¹⁹⁴: выделяется спирт и ненасыщенный углеводород по реакции:



Полимеры, имеющие формулу звена (I), могут быть превращены гидролизом в полимеры структуры (II):



Описано много других способов образования цепей $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$; в одном из патентов приведены данные по получению таких полимеров действием водного спирта на TiCl_4 ¹⁹⁷.

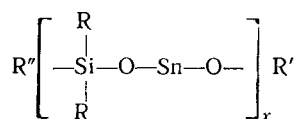
Полимеры с группировками Ti—O—Ti в цепи обычно прозрачны, теплостойки и не гидролизуются. Предложено их применять в оптической промышленности¹⁹⁸ и как гидрофобные материалы. Соединения с цепью Si—O—Ti , дающие очень прочные пленки, используют в качестве изоляторов, гидрофобных веществ, для получения эластомеров¹²⁹. Многие органические или металлоорганические полимеры модифицировались соединениями титана, в частности, ортитановыми эфирами.

VI. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОЛОВО

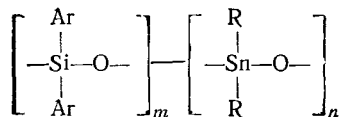
Эти полимеры представляют некоторый практический интерес. Известно, что связи Si—O—Sn обладают большой полярностью, что может привести к получению термостойких полимеров. Известно также, что оловоорганические соединения, введенные в жидкие полисилоксаны, повышают их стабильность и вязкость.

Полистанносилоксаны впервые были получены согидролизом дихлордиалкилстаннанов с дихлордиалкилсиланами²⁰⁰. Состав полученных полимеров переменный, в зависимости от соотношения мономеров и отношения Si/Sn , изменяющегося от 4 до 14.

Затем эти полимеры получались гетерофункциональной конденсацией, нагреванием смесей диалкилдиалкокисилана и диалкилдиациетоксиолова. Были также получены полимеры с молекулярной цепью²⁰¹:



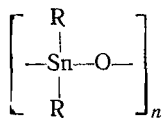
Позже была предложена конденсация дифенилдиоксисилана с оловоорганической окисью; образуются полимеры:



Эту реакцию можно вести в растворителе (дисксане или толуоле) или при нагревании смеси реагентов. Эти полимеры чаще всего представляют собой прозрачные смолы, растворимые в органических растворителях, с невысоким молекулярным весом¹². Они с трудом реагируют с водой, но разбавленные неорганические кислоты их легко гидролизуют.

Цепь Sn—O—Sn . Полимеры $-\text{Sn—O—Sn}-$ получают гидролизом диалкил- или диарилдихлорстаннанов или поликонденсацией. Реакцию можно проводить в растворителе, обычно в бензоле. Полимеры такого же типа были получены перегруппировкой в ксилоле некоторых оловоорганических окисей, например, окиси бис-(трифенилолова)²⁰².

Эти линейные полимеры имеют структуру:



Если $R=n$ -октил, то полимер растворим в ксилоле, и измерение молекулярного веса дает $n=25$. В других случаях полимеры нерастворимы даже в таких полярных растворителях, как диметилсульфоксид или N -метил-2-пирролидон. Это — твердые, хрупкие вещества с повышенной точкой плавления (от 300 до 400°), разлагающиеся несколько выше этой температуры. Рентгенографическое исследование подтверждает их кристаллическую структуру²⁰².

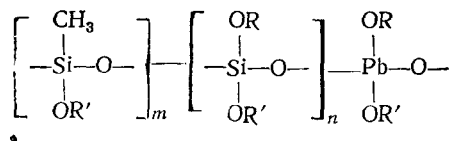
По сравнению со свойствами полисилоксанов, свойства полистанноксанов оказываются аномальными. Действительно, полимеры, соответствующие аналогам в ряду кремния, представляют собой вещества с низкими точками плавления и растворимые в большинстве органических растворителей. Наблюдаемая аномалия была объяснена²⁰² сильно ионным характером связи $Sn-O$. Это приводит к образованию кристаллической решетки типа $R_2Sn^{2+}O^{2-}$ ²⁰² и к большой термостойкости.

Были сделаны попытки ввести атом олова в макромолекулы, используя другие органические соединения олова²⁰³. Например, использовались соединения с кратными связями в органическом радикале (например винилэтинил²⁰⁴), — или ди- или триалкилстаннилметакрилаты олова. В последнем случае был осуществлен синтез многих полимеров и сополимеров²⁰⁵. В частности, был получен политриэтилстаннилметакрилат, обладающий интересными механическими свойствами и термостабильностью²⁰⁵.

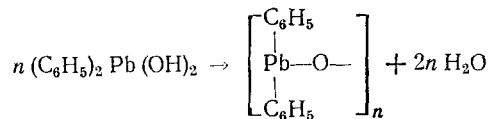
Эти полимеры были использованы в технике как стабилизаторы поливинилхлорида и для отверждения силиконовых эластомеров.

VII. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВИНЕЦ

Известны полимеры с неорганическими цепями $-Si-O-Pb-$ и $-Pb-O-Pb-$. Метилфенилтриэтоксисилан реагирует с $(CH_3O)_2Pb$ в спиртовом растворе с образованием органосвинцово-силоксановых полимеров¹². Взаимодействием метилалкоксисиланов с водными и щелочными растворами плумбата натрия получают кристаллические или клейкие полимерные продукты, которым приписана структура:



Для получения полимеров с цепью $-Pb-O-Pb-$, полиорганоплумбоксанов, описана реакция поликонденсации дифенилдиоксисвинца²⁰⁶:

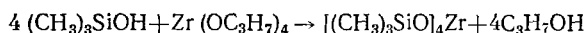


Недавно был описан синтез свинецорганических соединений, производных стирола²⁰⁷. Взаимодействием $(C_6H_5)_3PbCl$ с $p-CH_2=CH-C_6H_4-MgCl$ в тетрагидрофуране образуется соединение $p-CH_2=CH-C_6H_4-PbR_3$, где $R=C_6H_5$. Это — твердое вещество, плавящееся при 107–109°, растворимое в большинстве органических растворителей и полимеризующееся в присутствии перекисей. Аналогичное соединение, но с $R=C_2H_5$, полимеризуется под действием УФ лучей.

Полимеры, содержащие свинец, до сих пор не получили применения.

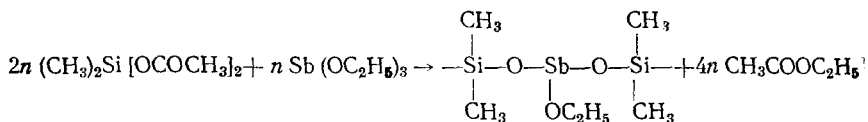
VIII. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИРКОНИЙ

Имеется очень мало сведений о полимерах, содержащих связи Zr—O. Андрианов отмечал, что силанолы реагируют с металлическим цирконием или гидроокисью циркония, образуя полимеры, названные полиорганосилоксанами²⁰⁸. Реакцией изопропилата циркония с триметилсиланолом был получен *тетра-кис-триметилсилоксидцирконий*²⁰⁹:

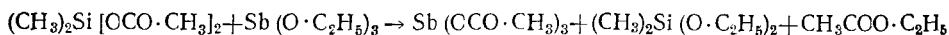


XI. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУРЬМУ

Было описано получение полимеров, содержащих в цепи атомы Si, O и Sb²¹⁰. При нагревании триэтоксисурьмы с диметилдиэтоксисилом происходит реакция, приводящая к полимерным продуктам



Изучение этой реакции показало, что образуются не только линейные полимеры, но и циклические продукты, и что в действительности здесь имеются две резко отличающихся стадии. До 100° реакция идет следующим образом:

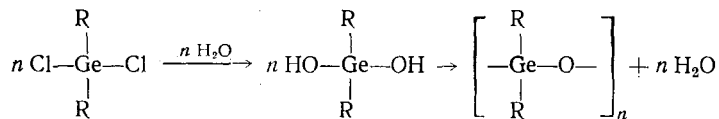


Дополнительное нагревание приводит к бурной реакции, в результате которой образуется полимер¹². Эти полимеры гидролизуются подкисленной водой.

X. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕРМАНИЙ

В периодической системе элементов германий находится ниже кремния. Неудивительно, что полимерные соединения этого элемента аналогичны кремниевым²¹¹⁻²¹³. Имеется большое сходство в процессах их синтеза. Насыщенные или ненасыщенные производные германия получают теми же методами, что и в ряду кремния⁵. Все эти соединения полимеризуются и сополимеризуются как и соответствующие производные кремния.

Германоксанные цепи получают теми же способами, что и силоксанные. Гидролизом диалкил- или диарилхлоргерманов получают соответствующие германдиолы, дегидратирующиеся при нагревании и дающие полигерманоксаны:



Триолы дегидратируются самопроизвольно, образуя твердые, неплавкие полимеры, медленно разлагающиеся при 350°¹².

Полигерманоксаны, полученные из бифункциональных производных, могут быть циклическими или линейными. Выше было отмечено резкое различие свойств полимеров олова и кремния. Германий занимает промежуточное место между этими двумя элементами, поэтому интересно сравнить свойства этих полимеров со свойствами силоксановых и станоксановых полимеров. Установлено^{214, 215}, что имеется два типа поли-

мерных продуктов общей формулы $\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{Ge}-\text{O}- \\ | \end{array} \right)_n$, — растворимые полимеры с низкой точкой плавления (как и полисилоксаны) и нерастворимые полимеры с высокой точкой плавления (как полистанноксаны).

XI. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР

Фосфорорганические полимеры составляют важный раздел макромолекулярной химии. Число статей и патентов, описывающих эти соединения, очень велико; на нескольких страницах невозможно дать полный обзор этих полимеров. Упомянем только о различных направлениях исследований и обобщим области применения этих полимеров. Наиболее полной работой является монография Гефтера²¹⁶.

Для большей ясности можно классифицировать фосфорорганические полимеры на полимеры с углеродной цепью, содержащие фосфор в боковых цепях, и на полимеры, содержащие фосфор в главной цепи.

1. Полимеры, содержащие фосфор в боковых цепях

а. *Полимеры ненасыщенных эфиров фосфорных кислот.* Первые попытки получения полимеров были направлены на полимеризацию аллиловых и метиллиловых эфиров фосфиновых кислот нагреванием их с перекисями²¹⁷. Детальное изучение полимеризации²¹⁸ подтвердило влияние размеров заместителей у фосфора (твердость полимера уменьшается с увеличением объема заместителя), электронного характера заместителя (твердость возрастает с электроотрицательностью заместителя), ингибирующего полимеризацию действия заместителя. Виниловые эфиры фосфористой и фосфиновой кислот полимеризуются при нагревании в присутствии перекисей. Некоторые моновиниловые эфиры не полимеризуются, из других образуются лишь маслообразные полимеры или мягкие смолы; из них получены твердые сополимеры со стиролом²¹⁹. Эфиры акрилофосфиновых кислот, например $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, самопроизвольно полимеризуются и не могут быть выделены в мономерном состоянии.

Из литературных данных можно извлечь следующие общие положения:

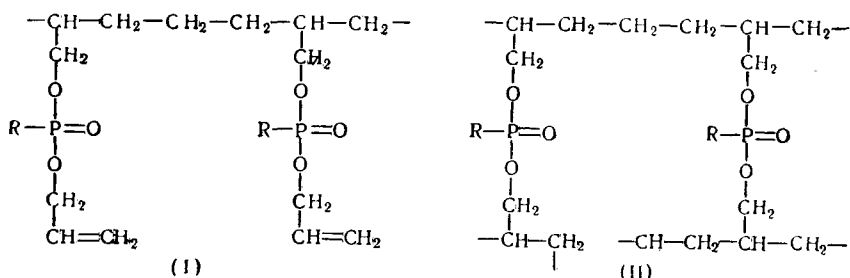
а. Ненасыщенные фосфорные эфиры обычно полимеризуются труднее, чем соответствующие обычные органические эфиры; склонность к полимеризации уменьшается с увеличением молекулярного веса эфира.

б. Эфиры с одной ненасыщенной группой не полимеризуются или образуют полимеры низкомолекулярного веса.

в. Можно получить трехмерные полимеры, исходя из ди- или трифункциональных соединений. Они нерастворимы и неплавки.

г. Можно использовать фосфиновые или фосфористые эфиры. Однако полимеризация последних происходит с большим выделением тепла, что вызывает внутренние напряжения, разрывы и даже взрывы.

д. Полученные полимеры являются прозрачными смолами, коэффициент преломления которых варьируется в зависимости от состава. Полимеризация идет в две стадии. Сначала получается полимер с низким молекулярным весом, растворимый, вязкий, который застекловывается при нагревании. Это обусловлено исчезновением двойных боковых связей; процесс необратим. Например, полимеризация диаллилового эфира алкилфосфиновых кислот приводит последовательно к двум структурам (I) и (II):

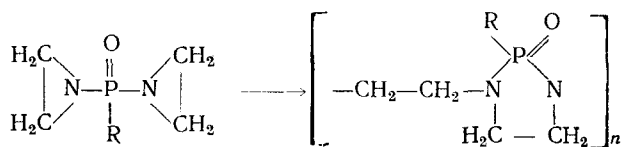


Сополимер диаллилового эфира фенилфосфиновой кислоты и метил-метакрилата в США является промышленным продуктом и используется как стекло²²⁰.

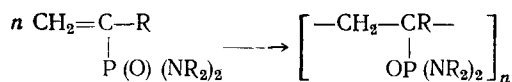
Среди многочисленных мономеров этого типа, из которых были получены полимеры, упомянем: винилэтилфосфинат (сополимер со стиролом, $M=15\,000\text{—}55\,000$)²²¹, фенил-1-винилфосфиновую кислоту²²², циано-2-пропен-2-диметилфосфинат²²³: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$.

б. *Полимеры азотистых производных фосфорных кислот.* Азот может находиться либо в боковой цепи, причем главная цепь будет полностью углеродной, либо в главной цепи.

Полифосфорамиды второго типа были получены, например, реакцией²²⁴:



тогда как полимеры первого типа получали, например, так²²⁵:



Подобным же образом полимеризуются тиофосфинаты²²⁶.

Следует упомянуть об исследованиях Натта по изотактической полимеризации мономеров, содержащих также кремний²²⁷. Описанные полимеры имеют линейное строение и практически негорючи.

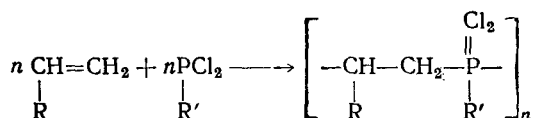
в. *Полимеры с углеродной главной цепью.* Многочисленные полимеры с углеродной цепью были получены либо реакциями поликонденсации, либо действием фосфорных соединений на органические полимеры.

Конденсацией ароматических производных фосфиновых кислот с формалином в кислой или щелочной среде получены смолы, которые можно сравнить с фенопластами²²⁸. Если *орто*- и *пара*-положения свободны, то полученная смола нерастворима, если одно из этих положений замещено, то получается линейный и растворимый полимер.

Действием хлорокиси фосфора или фосфорной кислоты в присутствии органических оснований фосфор вводят в гидроксилсодержащие органические полимеры, например в целлюлозу. Треххлористым фосфором в присутствии AlCl_3 модифицируют полимеры, содержащие ароматические циклы; группа —PCl_2 вводится в ароматический цикл. Модифицировали также сополимеры стирола с дивинилбензолом²²⁹. Описана также обработка каучуков и полиолефинов пентасульфидом фосфора.

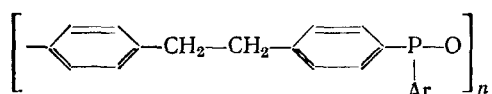
2. Полимеры, содержащие фосфор в главной металлоорганической цепи

а. *Углерод-фосфорная главная цепь.* Эти полимеры сравнительно мало изучены. Их получают конденсацией галоидфосфинов с олефинами или диенами. Предполагается следующая реакция:

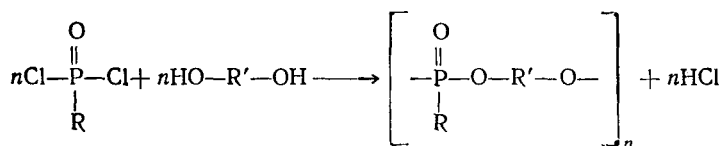


Можно затем заместить атомы хлора кислородом, обрабатывая полимер метанолом.

Поликонденсация арилдихлорфосфинов с дифенилэтаном приводит к образованию полимера²³⁰:



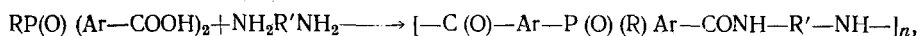
б. *Цепь углерод — фосфор — кислород.* Такие полимеры получали поликонденсацией ароматических или алифатических диолов с хлорангидридами фосфиновых кислот. Реакция происходит при 250—300°, выделяющийся HCl удаляют продуванием инертного газа через реакционную смесь:



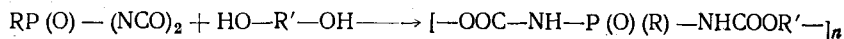
С этиленгликолем ($\text{R}'=\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$) был получен полимер с $M=8000$ ²³¹. С бис-фенолами ($\text{R}'=\text{Ar}$) реакция идет в присутствии металлического олова и приводит к образованию окрашенных смол^{232, 233}. К последнему типу относятся полимеры общей формулы: $[\text{---P(O)(OAr)---O---Ar---O---}]_n$, названные «форилловыми» смолами. Это стеклообразные, прозрачные продукты, растворимые в смесях углеводородов со спиртами, но нерастворимые в этих отдельных компонентах. Их молекулярный вес порядка 15 000. Полиэтерификацией или полиперэтерификацией получают полимеры того же типа, но содержащие сложноэфирные группы²³⁴.

Полимеры с цепью C---O---P обычно растворимы. Они не воспламеняются и обладают адгезионными свойствами по отношению к стеклу и металлам. Наиболее интересны полимеры, в которых боковая цепь непосредственно связана с фосфором (связи C---P более стабильны, чем C---O---P). Их недостатком является низкая температура размягчения, и было предложено получать сшитые продукты, используя боковые цепи.

в. *Цепи, содержащие азот.* Эти полимеры являются полиамидами или полиуретанами, содержащими фосфор. Менее известные, чем предыдущие, эти соединения получались многочисленными методами; упомянем конденсацию с мочевиной, действие фосфиноксидов, содержащих карбоксильные группы, на диамины^{234, 235}:



взаимодействие диизоцианатов фосфиновых кислот с гликолями и бис-фенолами ²³⁶:



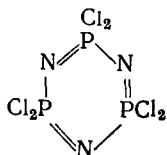
Полимеры имеют линейные структуры, растворимы, температура их размягчения лежит в области 180—300°. Они применяются как невоспламеняющиеся вещества.

3. Полимеры с неорганической главной цепью

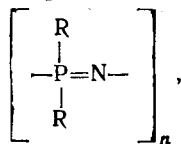
По этим соединениям имеется много работ. Полимеры этого типа имеют цепи $-P-P-P-$, $-P-M-P-$, $-P-O-P-$ и $-P-O-M-$.

а. Цепи $-P-M-P-$. К этому типу полимеров относятся фосфонитрильные производные. Эти полимеры содержат цепь $P-N-P$.

Реакцией PCl_5 с хлористым аммонием получают фосфонитрилхлорид $(PNCl_2)_n$. Наиболее известен тример, который представляют с тремя двойными связями



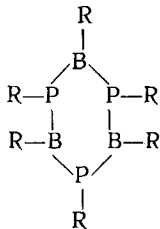
Считают, что циклы содержат от 3 до 17 атомов фосфора и полимеризуются при 300—350° в твердый прозрачный материал. Ароматический характер циклов сообщает им довольно высокую стойкость к гидролизу. Были получены полимеры со структурой:



где $R = -CH_3$, $-C_6H_5$, $-F$, $-SCN$, $-NH_2$, $-OC_6H_5$, $-OC_6H_4OH$ и т. п.

Если $R = C_6H_4OH$, то молекула способна полимеризоваться, но плохо конденсируется с формальдегидом. Если $R = NH_2$, то соединение может реагировать с формальдегидом, образуя растворимые в воде производные на первой стадии конденсации, которые могут затем полимеризоваться ²³⁷.

К типу цепей $-P-M-P-$ принадлежат также фосфиноборины:



Полимеры на их основе превосходят по свойствам фосфонитрильные производные ²³⁸.

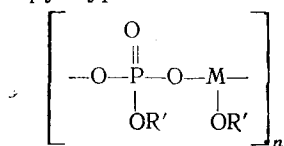
б. Цепь $-P-O-P-$. Упомянем здесь эфиры фосфорных поликислот, получаемые действием хлорокиси фосфора на спирты ²³⁹: $RO[P(O)(OR)-O]_nR$.

Они используются ввиду их негорючести.

в. Цепь $—P—O—M—$. Эти полимеры получают общими методами, описанными для полиметаллосилоксанов. Выше были описаны полиме-

ры $—Si—O—P—$, упомянем также полимеры $—O—B—O—\overset{\overset{O}{||}}{P}—$ с по-

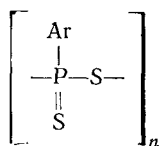
вышенной точкой размягчения, но легко гидролизуются. Известен также ряд полимеров со структурой^{12, 216}:



где $M=As, Al, Ti$, а $R'=SiR_3$ или органический радикал.

Строение этих полимеров не всегда хорошо известно. Они очень термостойки, но часто легко гидролизуются. Как и другие полимеры этого типа, они сшиваются при повышенной температуре элиминированием органических заместителей.

Полимеры с цепями



были изучены Лечером²⁴⁰.

Фосфорсодержащие полимеры составляют значительную группу элементоорганических полимеров. Им свойственны две общие характеристики: прежде всего — термостабильность и невоспламеняемость, а затем — прозрачность смол. Главные области их применения: придание негорючести текстилю с помощью оксиметилфосфиновых производных (НРС) и фосфонитрильных производных. Прозрачные термопластичные массы применяются в авиации (аллильные смолы); невоспламеняющиеся покрытия (фосфорилированные полиаминоэфиры), полукерамические материалы применяются для защиты конусов ракет. Фосфонитрильные производные²³⁷ рекомендуются в качестве тормозных жидкостей. Упомянем также применение в виде ионообменных смол, катализаторов и добавок к смазкам.

* * *

Мы попытались дать, по возможности, полный обзор элементоорганических полимеров. Эта область макромолекулярной химии находится в стадии развития. В дальнейшем будут синтезированы новые полимеры с уже использованными элементами, с другой стороны, число элементов, вводимых в полимерные соединения, будет все возрастать. Исходя из некоторых аналогий между кремнием и углеродом и из существования природных кремниевых полимеров, была создана целая область силоксанов, а затем и других соединений кремния. Природные алюмосиликаты являются моделями силоксиалюмоксанов, которые привели к получению полимеров, содержащих алюминий в качестве главного элемента.

Если более тщательно проследить развитие изучения этих полимеров, то окажется, что исследования устремлены прежде всего к элемен-

там, для которых известны природные полимерные структуры (Si, Al, Zr), затем к элементам группы углерода. Из всех элементов, способных образовать ковалентную связь, могут получаться полимеры, следовательно, многие элементы, пока еще не использованные, будут, по-видимому, введены в полимерные соединения.

Бедутся поиски в области металлоорганических полимеров, переходных от органических полимеров к неорганическим. Если проследить за изменением термостойкости, то в этом свойстве нет плавного перехода от органических к неорганическим полимерам. Элементоорганические макромолекулы, вследствие самой своей природы, должны заполнить этот пробел. Действительно, если переходить последовательно от структур полностью углеродных к неорганическим полимерам, то непрерывность термостойкости не нарушается. Это относится не ко всем свойствам. Если исходить из неорганического полимера, то ему вполне можно сообщить последовательно некоторые свойства органических соединений, например растворимость в неполярных растворителях, достигая этого введением органических заместителей. Для органических полимеров, обладающих хорошими механическими свойствами, область применения располагается максимум между 300—450°. Металлоорганические полимеры пока еще не перешли за этот предел. Если некоторые из них выдерживают температуры 550—600°, то это все еще далеко до области термостойкости неорганических полимеров 1000—2500°.

Здесь следует подчеркнуть важный факт, уже отмечавшийся ранее. Когда переходят за предел термостойкости органического полимера, последний подвергается превращениям, приводящим к деструкции, сопровождавшейся выделением летучих продуктов. В противоположность этому, в тех же условиях, металлоорганический полимер видоизменяется, выделяя обычно органические продукты превращения, превращаясь постепенно в неорганический полимер. Это видоизменение может быть только поверхностным. Если термостабильность рассматривать как наиболее важное свойство (например для покрытий), то элементоорганические полимеры имеют явное преимущество, по сравнению с органическими полимерами.

Переходное положение элементоорганических полимеров проявляется также и в их синтезе. Если исходные продукты являются веществами, содержащими органические функциональные группы, то применимы классические методы полимеризации. Если исходные вещества, в основном, являются неорганическими, то реакции образования полимеров состоят, главным образом, в поликонденсации разного типа.

Полимерная часть химии элементоорганических соединений представляет собой обширную область исследований, находящуюся в развитии как по разработке методов синтеза, так и по техническому использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, ДАН, **99**, 785 (1954).
2. В. В. Коршак, А. Д. Петров, Н. Г. Матвеева, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, С. И. Садых-Заде, ЖОХ, **26**, 1209 (1956).
3. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 979.
4. A. D. Petrov, V. F. Mironov, *Angew. Chem.*, **73**, 59 (1961).
5. M. M. Coton, T. M. Kisseleva, *J. Polymer Sci.*, **52**, 237 (1961).
6. М. М. Котон, Усп. химии, **26**, 1125 (1957).
7. J. V. Swisher, «Substituted Styrenes: their Syntheses, Spectra and Reactions». University of Missouri, 1960. Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Mich., Mic. 60—6825.

8. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарян, Тр. Всес. конф. по химии и практ. применению кремнеорг. соедин., Л., 1958.
9. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chimica & Ind.*, **10**, 813 (1958).
10. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарян, *J. Polymer Sci.*, **52**, 51 (1961).
11. К. А. Андрианов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, *J. Polymer Sci.*, **52**, 257 (1961).
12. К. А. Андрианов, Усп. химии, **27**, 1255 (1958).
13. К. А. Андрианов, Т. Ганина, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 74.
14. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Ганина, ЖВХО им. Менделеева, **1955** № 3, 2.
15. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Технический Отчет ИНЭОС АН СССР, 1955 г.
16. Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 806.
17. M. M. Sprung, *Fortschr. Hochpolymer — Forsch.*, **2**, 442 (1961).
18. H. Emeleus, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2646.
19. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН, **114**, 1005 (1957).
20. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Доклады 9-й Конф. по полимерам, Москва, АН СССР, 1956, стр. 45.
21. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Доклады на Симпозиуме в Праге, 1957, стр. 13.
22. E. Kriehle, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2291 (1946).
23. J. L. Speier, Там же, **71**, 273 (1949).
24. W. Patnode, D. Wilcock, Там же, **68**, 358, 691 (1946).
25. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, Там же, **68**, 667 (1946).
26. Н. М. Соколов ЖОХ, **29**, 248 (1959).
27. М. Кучера, Труды Конф. по химии и практич. применению кремнеорг. соедин., т. 2, Л., 1958 г., стр. 71.
28. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1474 (1949).
29. L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, Там же, **71**, 1509 (1949).
30. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Там же, **70**, 3758 (1948).
31. H. Gilman, G. E. Dunn, *Chem. Revs.*, **52**, 77—115 (1953).
32. P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott, *Chem. Revs.*, **56**, 1065 (1956).
33. I. Simek, *Chem. Zvesti*, **14**, 388 (1960).
34. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1419.
35. H. Normant, *C. r.*, **239**, 1510 (1954).
36. S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, *J. org. Chem.*, **22**, 1200 (1957).
37. А. Д. Петров, Л. Л. Чуковская, ЖОХ, **30**, 700 (1960).
38. J. Swiss, C. E. Arntzen, *Англ. пат.* 624362—624364; *Ам. пат.* 2595728, 259729—30 (1952).
39. L. W. Tyran, *Ам. пат.* 2532583 (1950).
40. Б. И. Яковлев, ЖОХ, **19**, 1969 (1949).
41. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Byr, F. J. Evans, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1613 (1954).
42. В. Я. Богомольный, Высокомол. соедин., **1**, 1469 (1959).
43. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, Там же, **1**, 1495 (1959).
44. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 367 (1953).
45. Libbey-Owens, *Англ. пат.* 663770 (Ford Glass Co., 1951).
46. L. W. Frost, *Ам. пат.* 2596967 (1952).
47. C. A. McKenzie, J. B. Rust, *Ам. пат.* 243812 (1948); 2448391 (1948); *Англ. пат.* 641268 (1950).
48. W. I. Patnode, R. W. Schiessler, *Ам. пат.* 2381000 (1945).
49. R. O. Sauer, E. M. Hadsell, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3590 (1948).
50. K. C. Frisch, A. B. Young, Там же, **74**, 4853 (1952).
51. H. Gilman, D. Aoti, *Chem. & Ind.*, **1961**, 1619.
52. G. Baum, C. Tamborski, *Symposium ACS, Petroleum Chemistry*, **5**, B1, 499.
53. H. A. Clark, *Ам. пат.* 2557872 (1951).
54. G. R. Wilson и другие, Ford Motor Co., EADC Tech. Report 57—657, **1958**, 148.
55. G. Baum, *J. org. Chem.*, **28**, 480 (1958).
56. K. Isawa, E. Nojimoto, *Япон. пат.* 2644 (1955).

57. M. Sveda, Am. pat. 2562000 (1951).
58. L. H. Sommer, G. R. Ansul, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2482 (1955).
59. W. A. Piccoli, G. C. Haberland, R. L. Merker, Там же, **82**, 1883 (1960).
60. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., **43**, 297 (1960).
61. G. Greber, L. Metzinger, Makromol. Chem., **39**, 217 (1960).
62. Д. Н. Андреев, ДАН, **100**, 263 (1955).
63. Д. Н. Андреев, ДАН, **100**, 697 (1955).
64. S. B. Speck, J. org. Chem., **18**, 1689 (1953).
65. R. H. Kriebble, C. A. Burkland, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2689 (1947).
66. M. Jacovic, Ztschr. anorg. Chem., **288**, 324 (1956).
67. M. M. Sprung, J. org. Chem., **23**, 58 (1958).
68. F. A. Henglein, P. Schmudler, Makromol. Chem., **13**, 53 (1954).
69. Англ. пат. 749958 (1956).
70. R. W. Kerr, K. C. Hobbs, Ind. Eng. Chem., **45**, 2542 (1953).
71. Ам. пат. 2991300 (General Electric Co., 1961).
72. Ам. пат. 2938047 (Union Carbide Co., 1960).
73. F. Mayo, J. Polymer Sci., **55**, 65 (1961).
74. C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, J. Hartt, Chem. Revs., **41**, 97 (1941).
75. К. А. Андрианов, С. А. Павлов, ДАН, **88**, 811 (1953).
76. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2173 (1945).
77. J. F. Hyde, R. C. Delong, Там же, **63**, 1194 (1941).
78. W. I. Patnode, D. Wilcok, Там же, **68**, 358 (1946).
79. Англ. пат. 594485, 592456 (1947).
80. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 956.
81. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, ЖОХ, **26**, 1102 (1956).
82. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Г. Н. Ганина, ЖОХ, **26**, 1691 (1956).
83. К. А. Андрианов, В. М. Мантрова, ЖОХ, **27**, 1243 (1957).
84. C. Shaw, W. E. Smith, H. G. Emblem, Англ. пат. 606301 (1948).
85. J. F. Hyde, Ам. пат. 2629725 (1953).
86. E. E. Bostick, «Anionic Polymerization of cyclic Siloxanes». University Microfilms, 1959, Inc., Ann Arbor, Mich., Micr. 60—5624.
87. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5190 (1954).
88. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, Там же, **77**, 1405 (1955).
89. A. R. Gilbert, S. W. Kantor, J. Polymer Sci., **40**, 35 (1959).
90. W. I. Patnode, F. C. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2272 (1945).
91. D. T. Hurd, Там же, **77**, 2998 (1955).
92. D. W. Scott, Там же, **68**, 2294 (1946).
93. J. P. Flory, J. chem. Phys., **12**, 425 (1944).
94. H. Gibello, Off. mat. plast., **1960**, стр. 494, 565, 665, 716.
95. E. G. Rochow, The Chemistry of Silicones. 2 Ed., N. Y., Wiley, 1951.
96. R. R. McGregor, Silicones and their Uses, N. Y., McGraw—Hill, 1954.
97. R. N. Meals, F. M. Lewis, Silicones, N. Y., Reinhold, 1959.
98. R. R. McGregor, Ind. Eng. Chem., **46**, 2323 (1954).
99. E. G. Rochow, H. G. LeClair, J. inorg. nucl. Chem., **1**, 92 (1955).
100. H. M. Schiffer, R. W. Awe, C. L. Whipple, Symposium ACS. Cleveland. Ohio 1960, **5**, 2B 1960.
101. G. M. Konkole, J. T. McIntyre, J. V. Fenner, Rubber Age, **79**, 445 (1956).
102. R. R. McGregor, E. L. Warnick, Ам. пат. 2431878 (1947).
103. E. B. Baker, A. I. Barry, M. I. Hunter, Ind. Eng. Chem., **38**, 1117 (1946).
104. O. B. Joung, C. E. Dickerman, Там же, **46**, 364 (1954).
105. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ЖТФ, **26**, 1689 (1956).
106. Z. Warrick, M. Hunter, A. Barry, Ind. Eng. Chem., **44**, 2196 (1952).
107. R. Gutoff, Там же, **49**, 1807 (1957).
108. R. A. Russell, Там же, **52**, 405 (1960).
109. Chem. Eng., **67**, 11/VI, 102 (1960).
110. M. Antler, Ind. Eng. Chem., **51**, 753 (1959).
111. R. L. Peeler, S. A. Kovasich, Там же, **51**, 749 (1959).
112. Б. И. Яковлев, Н. В. Виноградова, ЖОХ, **29**, 695 (1959).
113. А. Ф. Моисеев, Кремнийорганические полимеры и их применение. М., Гос-Уч.-пед. изд., 1960.
114. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, Ind. Eng. Chem., **52**, 783 (1960).
115. G. W. Holbrook, A. F. Gordon, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., **82**, 825 (1960).
116. B. S. Gasvey, мл., Ind. Eng. Chem., **53**, 856 (1961).
117. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, А. В. Карлин, ЖОХ, **27**, 3321 (1957).
118. Chem. Eng. News, **36**, No 33, 26 (1958).

119. В. В. Коршак, Усп. химии, **29**, 269 (1960).
120. Ind. plastiques mod., **10**, No 10, 51 (1958).
121. Rubber World, 1958, 183, 628, 869, 904.
122. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, Усп. химии, **29**, 383 (1960).
123. Франц. пат. 1270727 (Dow Corning Co., 1960).
124. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, ЖОХ, **26**, 1691 (1956).
125. Chem. Eng. News, **34**, No 5060 (1956).
126. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Высокомол. соед., **2**, 279 (1960).
127. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, Пласт. массы, **1960**, № 3, 171.
128. Франц. пат. 1256352 (Dow Corning Co., 1959).
129. G. C. Gainer, Ind. Eng. Chem., **46**, 2355 (1954).
130. E. G. Rochow, Ам. пат. 2258219 (1941).
131. D. T. Hurd, G. F. Roedel, Ind. Eng. Chem., **40**, 2078 (1948).
132. E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of Silicones, N. Y., Wiley, 1951.
133. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1767.
134. H. Jenkner, Naturforsch., **11-b**, 757 (1956).
135. R. Fessenden, J. S. Fessenden, Chem. Revs., **61**, 361 (1961).
136. R. M. Pike, J. org. Chem., **26**, 232 (1961).
137. R. M. Pike, J. Polymer Sci., **50**, 151 (1961).
138. U. Wannagat, W. Liehr, Angew. Chem., **69**, 783 (1957).
139. R. N. Minné, Coordination Polymers, Thèse, Harvard University, 1960.
140. R. N. Minné, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5625, 5628 (1960).
141. Y. Etienne, C. r., **235**, 966 (1952).
142. P. V. Bonsignore, C. S. Marvel, S. Banerjee, J. org. Chem., **25**, 237 (1960).
143. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 74.
144. К. А. Андрианов, Пат. СССР 71115 (1947).
145. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Хим. пром., **1955**, 329.
146. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. З. Аснович, ДАН, **118**, 1124 (1958).
147. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. З. Аснович, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1760.
148. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Там же, **1957**, 303.
149. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Там же, **1956**, 798.
150. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, J. Polymer Sci., **30**, 513 (1958).
151. T. Boyd, Там же, **7**, 591 (1951).
152. Ind. plastiques mod., **10**, No 10, 51 (1958).
153. Англ. пат. 783679.
154. E. Eigenberger, Fette und Seifen, **49**, 505 (1942); **51**, 43 (1944).
155. F. Schlenker, Farbe & Lack, **62**, 9 (1956).
156. F. Schlenker, Пат. ФРГ 931188 (1953).
157. F. Schlenker, Пат. ФРГ 931729 (1952).
158. F. Schlenker, Kunststoffe, **47**, 7 (1957).
159. Пат. ФРГ 1045093 (1958).
160. V. Kugler, J. Polymer Sci., **29**, 637 (1958).
161. I. Goubeau, R. Epple, Chem. Ber., **90**, 171 (1957).
162. P. Winternitz, A. Carotti, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2430 (1960).
163. G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. L. Schlesinger, Там же, **76**, 5299 (1954).
164. H. Hartmann, K. H. Birr, Ztschr. anorg. Chem., **299**, 174 (1959).
165. Г. Нормант, Г. Браун, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1397.
166. H. R. Arnold, Ам. пат. 2402590.
167. J. Cazes, C. r., **247**, 2019 (1958).
168. A. K. Hoffmann, W. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **81**, 580 (1959).
169. W. Lennarz, H. Snyder, Там же, **82**, 2169 (1960).
170. M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1959**, 59.
171. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань, Высокомол. соед., **2**, 1287 (1960).
172. R. S. Aries, Ам. пат. 2945841 (1960).
173. O. C. Musgrave, Chem. & Ind., **1957**, 1152.
174. F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmarch, Makromol. Chem., **22**, 103 (1957).
175. W. Gerrard, High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers. Symposium, London, Sept. 1960, стр. 98.
176. H. Steinberg, D. L. Hunter, Ind. Eng. Chem., **49**, 174 (1957).
177. W. Gerrard, Химия и технол. полимеров, **9**, 123 (1960).
178. W. R. Bamford, S. Fordham, High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers. Symposium, London, Sept. 1960, стр. 127.
179. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3872 (1953).
180. A. B. Burg, G. Brendel, Там же, **80**, 3198 (1958).

181. R. I. Wagner, F. F. Caserio, мл., J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 259 (1959).
182. A. B. Burg, P. J. Slota, Ам. пат. 2877272 (1959).
183. A. B. Burg, Angew. Chem., **72**, 183 (1960).
184. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3307 (1954).
185. E. Wiberg, W. Sturm, Naturforsch., **10-b**, 108 (1955).
186. F. G. A. Stone, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 386 (1954).
187. К. А. Андрианов, Т. Ганина, Н. А. Курашева, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 798.
188. Ам. пат. 2716656 (1956).
189. Австрал. пат. 16036 (1955).
190. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, ДАН, **135**, 316 (1960).
191. T. Boyd, J. Polymer Sci., **7**, 591 (1951).
192. L. Chaernuch, Chem. Zvesti, **7**, 571 (1953).
193. G. Winter, J. Oil Col. Chem. Ass., **34**, 30 (1951).
194. А. Н. Несмеянов, З. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **85**, 571 (1952).
195. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова, ДАН, **112**, 1050 (1957).
196. F. Schlenker, Kunststoffe, **47**, 7 (1957).
197. K. Shiozawa, A. Wataribe, Япон. пат. 3399 (1960).
198. R. Sidlow, J. Oil Col. Chem. Ass., **41**, 577 (1958).
199. Англ. пат. 750947.
200. F. Henglein, R. Long, Z. Smeak, Makromol. Chem., **22**, 103 (1957).
201. P. Koenig, Ethyl Corp. Baton Rouge, La., 1958.
202. W. T. Reichle, J. Polymer Sci., **49**, 521 (1961).
203. R. K. Ingham, Chem. Revs., **60**, 459 (1960).
204. А. А. Петров, В. С. Завгородний, ЖОХ, **30**, 1055 (1960).
205. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомол. соед., **1**, 482 (1959).
206. N. J. Sidgwick, The chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950.
207. H. G. Pats, W. A. G. Graham, E. R. Atkinson, C. R. Morgan, Chem. & Ind., 1960, 693.
208. К. А. Андрианов, Пат. СССР 71115 (1957).
209. D. Bradley, J. Thomas, Chem. & Ind., 1958, 17.
210. R. Henglein, R. Lang, R. Scheinost, Makromol. Chem., **18**, 102 (1956).
211. К. А. Андрианов, Пат. СССР, 71115 (1957).
212. C. A. Kraus, C. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3690 (1930).
213. E. A. Flood, J. phys. Chem., **30**, 1055 (1926).
214. C. A. Kraus, C. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3690 (1930).
215. W. Metlesies, H. Zeiss, Там же, **82**, 3324 (1960).
216. Е. Л. Гейфтер, «Фосфорорганические мономеры и полимеры», М., 1960.
217. A. F. Toy, Chem. Eng. News, **25**, No 2030 (1947).
218. A. D. F. Toy, R. S. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2191 (1954).
219. R. W. Urson, Там же, **75**, 1763 (1953).
220. Chem. Week, **77**, 355 (1955).
221. C. L. Arcus, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., **1956**, 4607.
222. C. S. Marvel, J. C. Wright, J. Polymer Sci., **8**, 255 (1952).
223. J. B. Dickey, H. W. Coover, Ам. пат. 2780616 (1957).
224. R. P. Parker, D. B. Seeger, E. Kuh, Ам. пат. 2606900 (1953).
225. R. W. Lindsex, Ам. пат. 2439214 (1948).
226. E. Kuh, D. R. Seeger, Ам. пат. 2670347 (1955).
227. G. Natta, Chimica & Ind., **40**, 813 (1958).
228. De Long, Ам. пат. 2775364 (1957).
229. J. Shubert, Ann. Rev. Phys. Chem., **5**, 413 (1954).
230. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 618.
231. J. P. Vives, J. Navech, J. Petit, С. г., **249**, 922 (1959).
232. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 880.
233. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомол. соед., **1**, 825 (1959); **2**, 427 (1960).
234. V. V. Korshak, J. Polymer Sci., **31**, 319 (1958).
235. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Высокомол. соед., **1**, 670 (1959).
236. A. C. Haven, J. Am. Chem. Soc., **78**, 842 (1956).
237. G. Quesnel, Chimie & Ind., **83**, 257 (1960).
238. R. I. Wagner, F. F. Caserio, J. Am. Chem. Soc., **59**, 490 (1937).
239. E. P. Plueddermann, Ам. пат. 2558380 (1952).
240. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5018 (1956).