

УДК 547.927.41

УСПЕХИ ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

B. B. Коршак и A. A. Жданов

Обсуждены широкие синтетические возможности химии кремнийорганических систем и разнообразие их свойств. Особо рассмотрена высокая реакционная способность кремнийорганических циклических систем к различным перегруппировкам и полимеризаций, открывающая неограниченные возможности для синтеза элементоорганических макромолекул.

Библиография — 222 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	468
II. Линейные и разветвленные полирганосилоксаны	469
III. Полимеры с циклосетчатой структурой молекул	476
IV. Полимеры с циклонинейной лестничной структурой молекул	480
V. Полимеры со спироциклической и спиролестничной структурой молекул	483
VI. Полирганосилазаны	487
VII. Полиэлементооргансилоксаны	490

I. ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие химии органических полимеров позволило химикам первой половины двадцатого века не без основания возлагать большие надежды на кремний как ближайший аналог углерода. Однако более детальное изучение химии кремнийорганических соединений показало, что кремний не способен образовывать достаточно длинные полимерные цепи, построенные из атомов кремния (аналогично углеродным полимерным цепям). Идея построения полимерной цепи из чередующихся атомов кремния и кислорода привела к открытию нового класса высокомолекулярных соединений — полимеров с неорганическими главными цепями молекул.

В становлении и развитии этой новой области полимерной химии выдающаяся роль принадлежит К. А. Андрианову. В его трудах и работах его многочисленных учеников эта область химии получила наибольшее развитие.

Развитие химии кремнийорганических полимеров началось в 1937 г. с работы Андрианова¹, в которой была показана возможность построения полимерных цепей из чередующихся атомов кремния и кислорода^{1, 2}.

Работы школы Андрианова отличаются необычайно широким диапазоном научных исследований и практическим приложением большинства работ. Исследования Андрианова и его учеников заложили фундаментальные основы химии элементоорганических полимеров, открывших своим появлением класс термостойких полимеров.

Полирганосилоксаны явились первыми полимерами, отвечающими повышенным требованиям многих отраслей современной техники. Эти полимеры обладают высокой термостабильностью и высокой влагоустойчивостью, химически инертны и стойки к действию солнечного света, кислорода и озона. Химический состав и структура этого класса соединений определяют их ценные в техническом отношении свойства.

Полиорганосилоксаны по строению занимают промежуточное положение между органическими полимерами и силикатными структурами. Этот класс полимеров по составу не имеет аналогов в природе и является истинно синтетическим классом соединений.

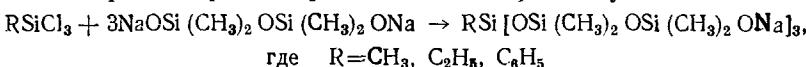
Исследования, проводимые Андриановым в области полиорганосилоксанов, позволили ему сформулировать и осуществить в последующих работах принцип сочетания в полимерной цепи элементов с заметно различающейся электроотрицательностью. Это направление отражено в большом числе работ Андрианова в области полиэлементоорганосилоксанов.

В последние 15 лет наряду с исследованием классических структур кремнийорганических полимеров (линейных и разветвленных), Андриановым были проведены основополагающие работы в области нетрадиционных и специфических структур полимерных молекул (циклосетчатых, циклонейных, лестничных, спироциклических и т. д.). Основные принципы формирования силоксановой цепи, а также химические и физические свойства полимеров полиорганосилоксанового ряда изложены в ряде монографий³⁻⁶, содержащих литературные данные до 1964 г. Основные практические приложения этого класса веществ представлены в монографиях⁷⁻¹⁶. Целью данного обзора является рассмотрение работ, выполненных в последние годы советской школой химиков-кремнийоргаников во главе с Андриановым.

II. ЛИНЕЙНЫЕ И РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ

Реакции полимеризации циклических кремнийорганических соединений приобрели в настоящее время большой теоретический и практический интерес, поскольку это один из важнейших путей синтеза олигомеров и высокомолекулярных соединений с неорганическими и органонеорганическими цепями молекул^{4, 5}. Подавляющее большинство используемых инициаторов представляют собой соединения, в молекулах которых имеется один нуклеофильный центр (например, OH^- , NH_2^- или R_3SiO^-).

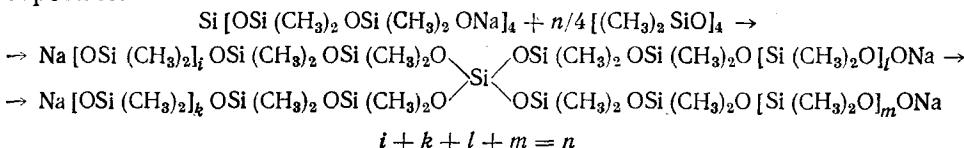
Андриановым с сотр. были разработаны методы синтеза многоцентровых инициаторов¹⁷. Трехцентровые инициаторы получали по схеме:



Четырехцентровые инициаторы были получены по аналогичной реакции:



Проведение полимеризации на многоцентровых инициаторах позволило¹⁷⁻¹⁹ получить полимеры высокого молекулярного веса, причем образующиеся молекулы полимера имели разветвленное звездообразное строение:



Было установлено, что порядок реакции полимеризации сохраняется неизменным (1-й порядок по мономеру) при увеличении функциональности инициатора от 1 до 4. При использовании двухцентровых инициаторов взаимодействия между концевыми функциональными группами нет

и полимеризация протекает независимо по обоим реакционным центрам. При увеличении функциональности катализатора наблюдается постепенное снижение скорости полимеризации из-за возникающих стерических препятствий со стороны соседних боковых цепей. Определение среднего числа центров ветвлений по Килбу (по данным вискозиметрии и свето-рассеяния) показало, что разветвленность исследуемых молекул соответствует строению исходного инициатора^{20, 21}. Полидисперсность полученных полимеров составляет 1,89—2,90, что указывает на протекание реакции межцепного обмена и передачи цепи при глубокой конверсии исходного циклического мономера²¹.

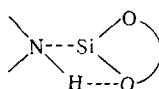
Интересно то, что полимеризация триметилтрифенилциклотрисилоксана на разветвленных инициаторах не приводит к получению полимеров звездообразного строения²².

Исследования характера изменения молекулярно-весового распределения при полимеризации различных органоцикlosилоксанов позволили установить, что при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на NaOH протекают процессы передачи цепи, а полученный полимер весьма склонен к реакции деполимеризации. При полимеризации того же мономера на инициаторе $(\text{CH}_3)_3\text{SiON}(\text{CH}_3)_4$ (с последующим удалением его из сферы реакции) образуется полимер, а вторичные процессы (передача цепи, ветвление) не наблюдаются^{23, 24}. В том случае, если инициатор не удален, нагревание полимера в вакууме от 50 до 360° приводит к деполимеризации с последующим разветвлением макромолекул.

В основе представлений о механизме реакций анионной полимеризации органосилоксанных циклов лежит гипотеза об образовании комплексов между органоцикlosилоксантами и нуклеофильными реагентами⁴. Серия работ^{25—30} по проверке этой гипотезы позволила установить, что между аминами и цикlosилоксантами образуются молекулярные комплексы^{26—28}. Методом ЯМР удалось установить время жизни таких комплексов. Оказалось, что природа комплексов иная, нежели предполагалось ранее. Экспериментальная проверка возможности существования

комплексов типа $\text{NH} \dots \begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ показала²⁹, что образование комплекса

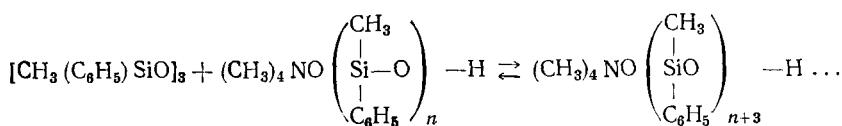
за счет связей этого типа мало вероятно. Имеющиеся данные позволили предложить для изученных комплексов квазициклическую структуру с нелинейной водородной связью типа:



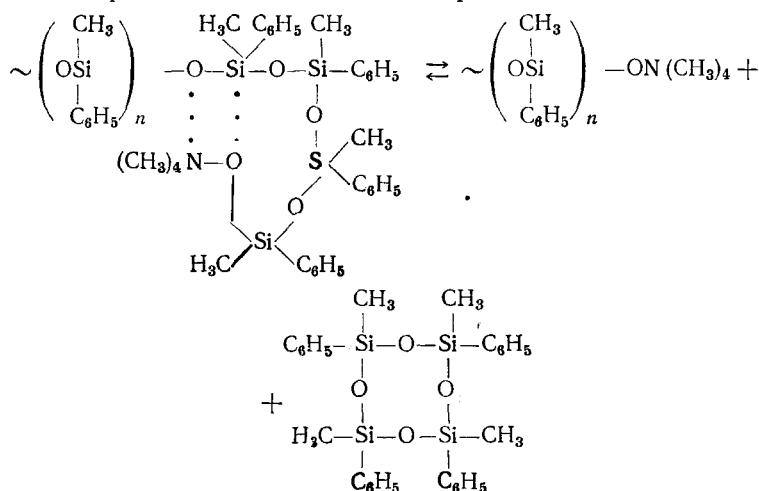
Кроме того было установлено, что в случае аминов, не содержащих спектроскопически обнаруживаемые примеси воды, инициирование начинается с непосредственной атаки атома кремния в цикле атомом азота^{26, 27}.

Специальный цикл исследований последних лет был посвящен изучению полиорганосилоксанов, содержащих фенильные группы у атома кремния. Проведенные ранее исследования показали повышенную термостойкость этого класса соединений^{31—33}.

При изучении полимеризации *цис*-триметилтрифенилциклотрисилоксана установлено, что вследствие высокой реакционной способности исходного соединения реакция полимеризации



проходит с высокой скоростью. При этом реакция деполимеризации, приводящая к образованию восьмичленных и высших метилфенилциклоксилоксанов протекает с относительно низкой скоростью и становится заметной лишь при высоких степенях конверсии³⁴⁻³⁶.

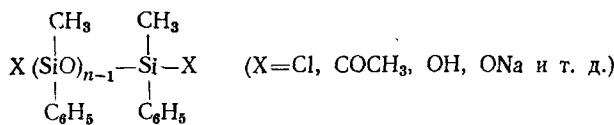


Полимеризация *цикло*-метилфенилциклотрисилоксана в блоке, твердой фазе и в растворе приводит к образованию полимеров, у которых фактический молекулярный вес заметно ниже молекулярного веса, вычисленного из соотношения инициатора и цикла. Это объясняется реакциями передачи цепи, причем агентами передачи являются следы воды и спирта. Предварительное удаление из сферы реакции возможных агентов передачи цепи приводит к возрастанию скорости реакции почти на порядок и к существенному увеличению молекулярного веса образующегося полимера³⁶.

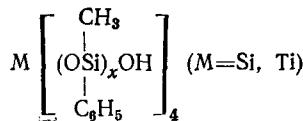
Наиболее высокого выхода полимера (95—98%) достигают при проведении гетерофазной полимеризации *цикло*-триметилтрифенилциклотрисилоксана в гексане, хорошо растворяющим исходный цикл и не растворяющим образующийся полимер³⁷. Побочные реакции, приводящие обычно к расширению МВР, в данном методе исключаются, и образующийся полимер имеет исключительно низкую полидисперсность ($M_w/M_n = 1,04$). Термомеханические исследования и изучение гидродинамических свойств полиметилфенилсилоксана показали, что у него повышенная жесткость цепей по сравнению с полидиметилсилоксаном²².

Одним из самых перспективных направлений, предоставляемым широкие возможности регулирования состава и свойств полимеров, является синтез и исследование линейных и разветвленных олигомеров, способных в результате полимеризации и поликонденсации переходить в высокомолекулярные соединения с определенными техническими свойствами. Очень важно, что процессы полимеризации и поликонденсации можно осуществлять непосредственно в изделиях.

Разработанные к настоящему времени preparативные методы позволяют получать олигомерные метилфенилсилоксаны с широким набором различных по составу концевых групп^{38, 39}.



Реакции таких олигомеров с мономерными тетрафункциональными соединениями приводят к получению олигомерных крестообразных соединений с функциональными группами на концах ветвлений:

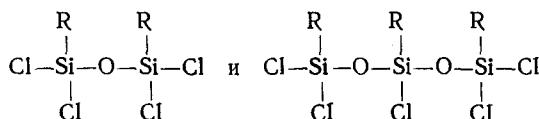


Как линейные, так и крестообразные олигомеры, содержащие гидроксильные группы на концах ветвлений, способны к дальнейшей поликонденсации. Из линейных олигомеров получаются полимеры с $M=10\,000$ и температурой стеклования — 35°40 . Конденсация крестообразных олигомеров протекает как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, приводя к образованию продуктов сложного циклического строения ⁴¹.

Температура стеклования в случае линейных олигомеров снижается с увеличением молекулярного веса; а в случае крестообразных мало зависит от длины боковой цепи, но существенно зависит от природы концевых функциональных групп ⁴².

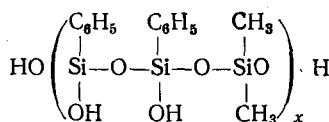
Наиболее устойчивы к термоокислению крестообразные олигомеры с гидроксильными концевыми группами, так как при нагревании они образуют пространственные структуры ⁴³. Замена центрального атома кремния на титан повышает термостабильность. Наилучшей смазывающей способностью обладают разветвленные крестообразные олигомеры, содержащие некоторое количество γ -трифтормопропильных групп ⁴³.

Наряду с изложенными выше методами синтеза олигомеров силокснового ряда, метод гидролитической конденсации заслуживает более глубокого изучения, поскольку в основе синтеза большинства кремний-органических полимеров лежат процессы гидролитической конденсации и соконденсации органохлорсиланов различной функциональности. Разработанный Андриановым с сотр. ^{44, 45} метод гидролитической конденсации в парообразном состоянии дает возможность получать органохлорполисилоксаны состава:



где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$

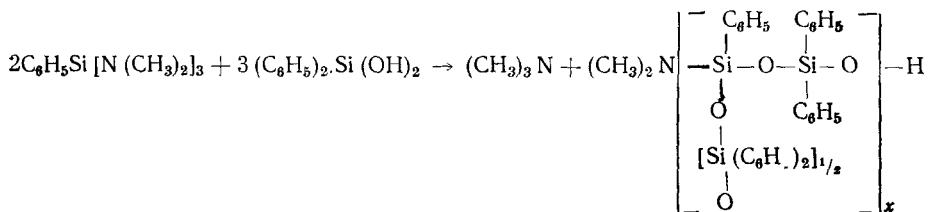
Согидролиз этих соединений с диорганодихлорсиланами ^{44, 46} дает олигомерные продукты состава



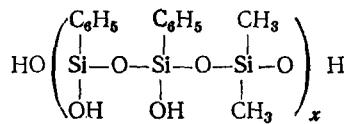
на которых были изучены закономерности трехмерной поликонденсации. При этом было установлено, что завершенность реакции в точке гелеобразования и критические коэффициенты ветвления в 1,5—2 раза

превышают величины, рассчитанные по статистической теории Флори. Это объясняется тем, что конденсация продуктов согидролиза протекает с понижением функциональности за счет образования циклических структур в полимерных звеньях.

Аналогичная закономерность наблюдается⁴⁴ при конденсации аминосиланов и гидроксисиланов по схеме:



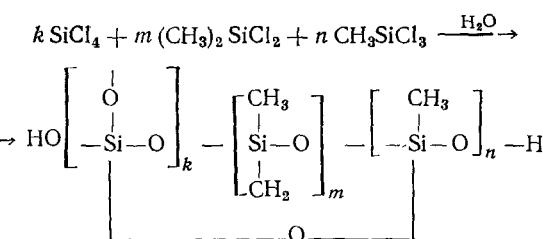
В этом случае завершенность реакции превышает 90%, однако получающийся полимер растворим и термопластичен. На основе исследованных полифенилдиметилсилоксановых олигомеров общей формулы



были получены покрытия, обладающие заметной маслобензостойкостью⁴⁷.

Исследование полифункциональных систем, т. е. систем, у которых средняя функциональность исходных мономеров выше трех, представляет значительный интерес. В таких системах отношение C/Si существенно снижено, что должно приводить к повышению их термической стабильности. Примером таких систем могут служить продукты согидролиза четыреххлористого кремния с диметилдихлорсиланом и trimetilхлорсиланом^{48, 49}.

Удалось установить, что выход гель-фракций в зависимости от функциональности исходной системы может быть представлен в виде полиномиального уравнения⁴⁸, причем выход нерастворимых продуктов зависит также в отдельности и от функциональности используемых хлорсиланов. Указанные системы при подборе соответствующих условий гидролиза могут образовывать растворимые продукты, несмотря на высокую функциональность системы



Олигомеры указанного состава образуют защитные покрытия на металле, стекле и других материалах. Однако свойства, приемлемые для эксплуатационных целей, достигаются лишь при снижении функциональности исходной системы до 2,6⁴².

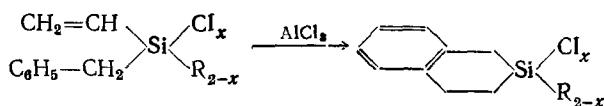
Изменение природы органической группы у атома кремния, наряду с изменением функциональности исходных мономеров, является эффек-

тивным средством изменения свойств полиорганосилоксановых олигомеров. Использование органогалоидсиланов, содержащих 6—10 атомов углерода в органической группе у кремния, в реакциях гидролитической конденсации позволило получить соединения общей формулы $[RSiO(OH)]_n$, где $n=6$ или 8, $R=i-C_5H_9$, C_6H_{13} , C_8H_{17} , C_9H_{19} ⁵⁰. Эти соединения конденсируются ступенчато по внутримолекулярному механизму. При согидролизе высших алкилтрихлорсиланов с метил- и фенилхлорсиланами протекает интрамолекулярная конденсация при температуре не ниже 60—65⁵¹. При более низких температурах протекает раздельный гидролиз.

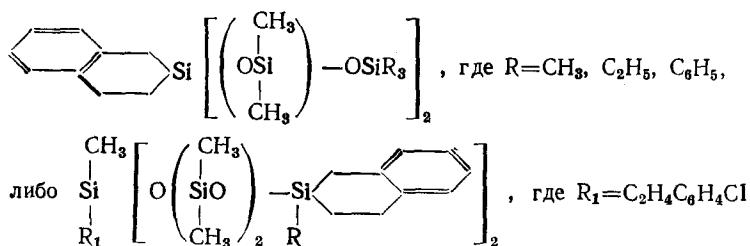
Продукты согидролиза представляют собой вязкие прозрачные жидкости, полимеризующиеся в присутствии нуклеофильных реагентов. Разработанные методы синтеза полиалкилсилоксанов легли в основу способа получения кремнийорганических жидкостей новых марок с улучшенными смазывающими свойствами⁵².

Установлено, что введение в полиорганосилоксановые лаки звеньев, содержащих высшие алифатические группы у атома кремния, устраняет образование пор и пузырей при просыхании лаков в толстых слоях⁵³.

Модификация свойств органосилоксановых олигомеров изменением природы органической группы у атома кремния нашла продолжение в цикле работ Андрианова по синтезу и исследованию свойств соединений с арилалифатическими группами у атома кремния. Разработанный ранее^{54, 55} метод синтеза соединений с арилалифатическими группами у атома кремния типа $(C_6H_5CH_2CH_2)_xSiCl_{4-x}$ путем присоединения винилхлорсиланов к ароматическим углеводородам позволил на основе разработанного метода осуществить синтез бициклических соединений реакцией внутримолекулярного алкилирования^{56—58}:



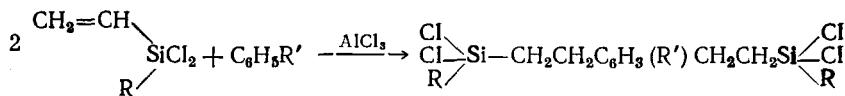
Введение атомов кремния, содержащих также бициклические фрагменты, либо в силоксановую цепь, либо в качестве блокирующих групп по концам цепи позволило получить олигомерные продукты состава^{59, 60}:



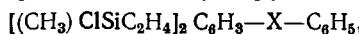
которые обладают хорошими смазывающими способностями при высоких температурах и сохраняют свойства в течение длительного времени эксплуатации.

Вышеуказанные соединения имеют резко выраженную зависимость вязкости от температуры и высокую энергию активации вязкого течения. Соединения, пригодные в качестве высокотемпературных смазок, лишенные указанных недостатков, были получены по упомянутой выше реак-

ции^{54, 55}, позволившей получить также продукты двойного межмолекулярного алкилирования⁶⁰⁻⁶²:

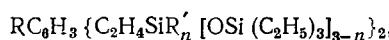


Аналогичные соединения были получены и на основе биядерных ароматических соединений (дифенилового эфира, дифенилметана, дифенила)⁶¹. В этом случае оба атома кремния присоединяются через этильные мостики к одному ароматическому ядру:



где X=CH₂, O

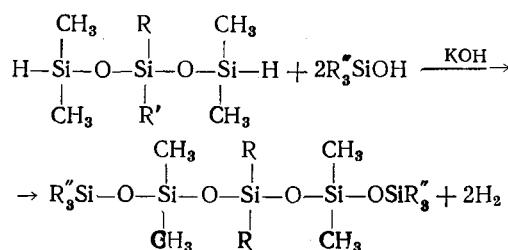
Замена атомов хлора в описанных соединениях на триорганосилокси-группы⁶⁰ дает соединения:



где R=H, CH₃, Cl, C₆H₅O, C₆H₅, C₆H₅CH₂

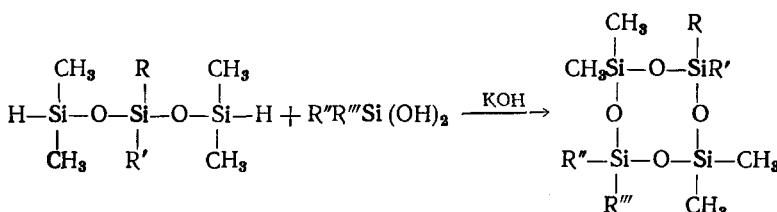
Эти соединения были использованы в качестве основы высокотемпературных смазок⁶³.

Наряду с реакцией гидролитической конденсации для синтеза полиграносилоксановых олигомеров представляет интерес реакция дегидроконденсации⁶⁴⁻⁶⁶



где R=CH₃, C₂H₅; R'=C₂H₅, C₆H₅; R''=C₂H₅, C₆H₅

Такой способ позволяет направленно осуществлять гетеромолекулярную конденсацию, и исключить гомомолекулярную. Эта реакция может быть отнесена к категории гетерофункциональных реакций, подробно исследованных ранее^{3, 4}, однако обладает тем преимуществом, что протекает в мягких условиях (40—80°) с большой скоростью и с глубокой конверсией^{66, 67}. Указанная реакция позволяет также получать органоциклические силиканы с известным положением диорганосилоксановых звеньев в цикле⁶⁷:



где R=CH₃, C₂H₅; R'=C₂H₅, C₆H₅; R''=C₂H₅, C₆H₅; R'''=C₆H₅

Следует особо выделить направление, возглавляемое Андриановым, по

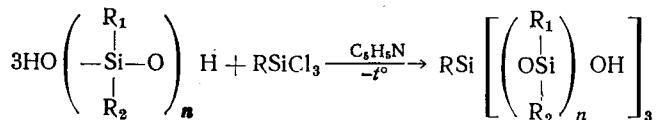
исследованию промышленных и лабораторных образцов высокомолекулярных диорганосилоксановых эластомеров, проводимых методами рентгеноструктурного анализа⁶⁸⁻⁷³. Эти работы значительно дополнили и расширили имеющиеся в распоряжении исследователей данные относительно природы и физических свойств высокоэластичных полидиорганосилоксанов. Исследование влияния на процессы кристаллизации полидиметилсилоксанов (в интервале температур $-45\text{--}120^\circ$) температуры, времени воздействия температур, деформации, количества и типа модифицирующих групп, вулканизации, количества и типа наполнителя позволили четко оценить влияние перечисленных параметров на исследуемый процесс.

При введении модифицирующих групп в полимер скорость кристаллизации и степень кристалличности описываются зависимостями, имеющими экстремальный характер^{68, 69}. Тип модифицирующих групп не оказывает существенного влияния на процесс кристаллизации. Вулканизация⁷⁰ полисилоксановых эластомеров влияет на процессы кристаллизации аналогично введению модифицирующих групп. Максимум скорости кристаллизации наблюдается при редкой вулканизационной сетке ($n \approx 3000$). Введение наполнителя⁷¹ интенсифицирует процесс первичной кристаллизации. Это объясняется тем, что наполнитель ориентирует на поверхности участки макромолекул, которые являются зародышами кристаллизации. Скорость вторичной кристаллизации уменьшается с увеличением количества наполнителя и ростом его активности. Кристаллизация деформированных образцов проходит через стадии аморфной текстуры, причем температура начала кристаллизации сдвигается в сторону более высоких температур^{72, 73}.

III. ПОЛИМЕРЫ С ЦИКЛОСЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

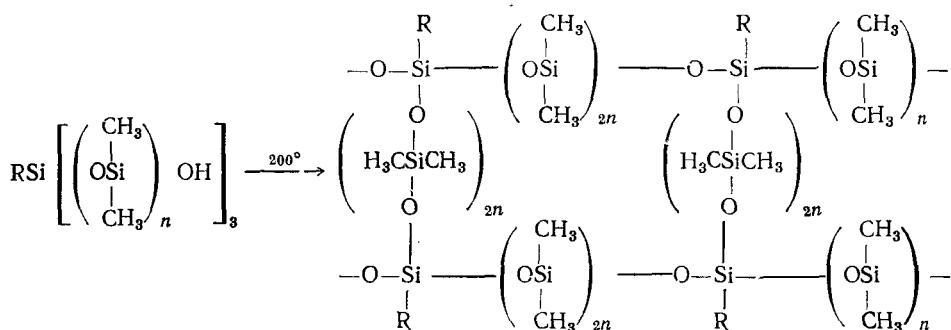
Цикл работы Андрианова с сотр., излагаемый в этом разделе обзора, посвящен исследованию особого класса полимерных соединений. Эта группа полимеров отличается разветвленной и частично сшитой структурой, в которой силоксановые мостики, являющиеся сшивирующими элементами, имеют полимерный характер. Эти соединения получают, как правило, методами поликонденсации. Синтез таких веществ позволяет регулировать распределение различных групп или атомов в цепи полимера, что позволяет создавать полимеры с заданной структурой молекул и регулировать свойства полимеров, в то время как традиционные методы гидролитической поликонденсации с последующей катализической полимеризацией продуктов гидролиза, как правило, приводят к полимерам с неупорядоченным распределением структурных единиц.

Для получения полимеров упорядоченного строения представляет интерес метод синтеза полирганосилоксанов из полифункциональных олигомерных блоков⁷⁴⁻⁸⁰. Синтез трифункциональных органосилоксановых олигомеров был осуществлен по схеме^{81, 82}:



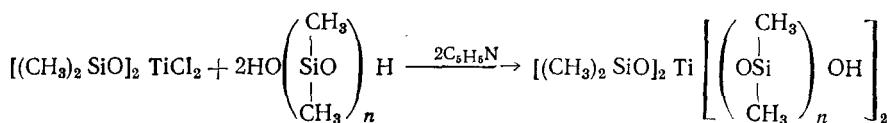
где $R, R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; n = 2, 6, 9, 14, 32$

Поликонденсация таких олигомеров приводит к получению полимеров упорядоченного строения:



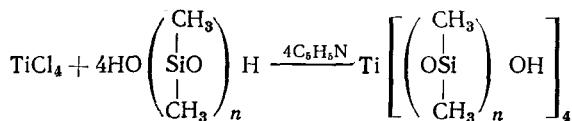
Полимеры такой структуры термоэластичны и обладают высокими диэлектрическими показателями⁶⁸. Последнее свойство является следствием особенностей метода получения полимеров из олигомерных блоков. В полимерах, получаемых таким способом, практически отсутствуют низкомолекулярные продукты, и полидисперсность конечного продукта невелика. Способность к кристаллизации таких полимеров при охлаждении зависит от длины цепи между точками сшивания. При длине цепи в 64 силоксановых звена полимер кристаллизуется в интервале температур $-67 \div -72^\circ$. При наличии между мостиками 18 силоксановых звеньев полимер не кристаллизуется, а переходит в стеклообразное состояние⁶⁸.

Соединения аналогичной структуры, содержащие в центрах ветвления атомы полифункциональных металлов были получены реакциями гетерофункциональной конденсации. Титанодиметилсилоксановые олигомеры линейной и разветвленной структуры получались по схемам⁸³⁻⁹⁰:

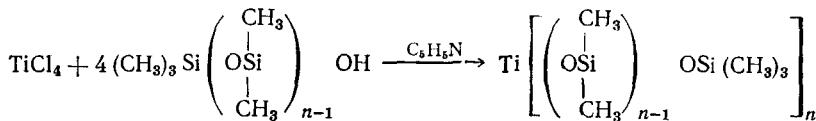


где $n = 9, 22, 34, 42, 52$

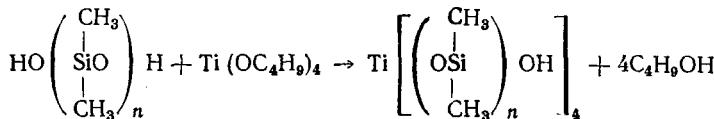
и



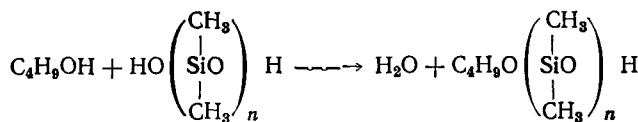
где $n = 5, 13, 22, 25, 34, 42, 48, 52, 68, 80, 104$



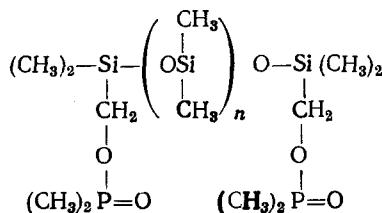
Соединения подобного строения могут быть получены также и на основе тетрабутоксититана⁹⁰:



Реакция протекает в указанном направлении лишь при условии быстрого удаления бутанола из сферы реакции, в противном случае вода, образующаяся по нижеприведенной схеме, гидролизует тетрабутоксититан по двуокиси титана:

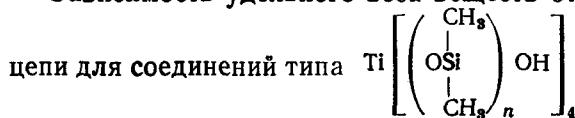


Олигомеры указанного строения с гидроксильными группами по концам ветвлений способны к образованию ассоциатов. С ростом концентрации гидроксильных групп (при уменьшении длины диметилсилоxановых звеньев с 34 до 13) они постепенно переходят от вязких жидкостей к гелеобразным веществам. Указанное межмолекулярное взаимодействие сказывается и в увеличении плотности упаковки молекул. Аналогичные закономерности были обнаружены и для полидиметилсилоxановых олигомеров с концевыми диметилфосфинатными группами^{85, 86}:

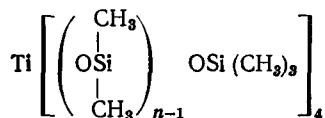


Величина энергии активации вязкого течения, удельный вес и показатель преломления увеличиваются с уменьшением расстояния между концевыми группами, что объясняется усилением взаимодействия между цепями молекул с повышением концентрации полярных групп в единице объема.

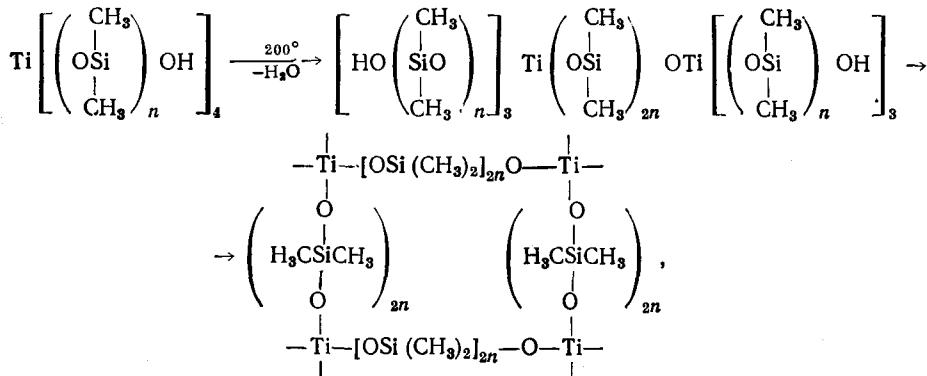
Зависимость удельного веса веществ от длины диметилсилоxановой



имеет характер, обратный тому, который наблюдается для соединений⁸¹:



Образование полимеров циклосетчатой структуры⁸⁹ при конденсации разветвленных олигомеров происходит в две стадии, через образование растворимого полимера:



где $n = 9, 18, 22, 25, 34, 42, 52, 62, 80$

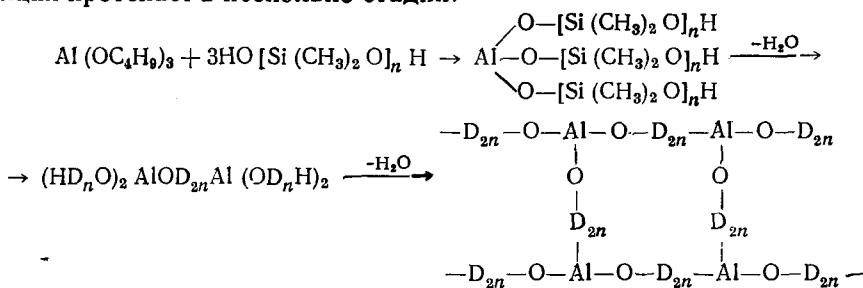
Реакция структурирования протекает по первому порядку, причем константа скорости структурирования уменьшается с увеличением средней степени полимеризации (n) в исходном олигомере. С развитием в полимере циклосетчатой структуры и потерей растворимости полимеры сохраняют высокоэластическое состояние до 350°.

Рентгеноструктурные исследования этих соединений показали⁹¹, что при комнатной температуре они аморфны, их структура характеризуется пачечной упаковкой диметилсилоксановых цепей, аналогичной упаковке молекулярных цепей в полидиметилсилоксане. При охлаждении происходит кристаллизация веществ в том же температурном интервале, что и у полидиметилсилоксана. Интересно, что с увеличением содержания гидроксильных групп в указанных соединениях увеличивается жесткость системы, затрудняется кристаллизация, увеличиваются поляризуемость и диэлектрические потери⁹¹.

При изучении термической деструкции полититанодиметилсилоксанов в вакууме было найдено⁹², что определяющим процессом является деструкция с разрывом силоксановой связи и образованием гексаметилциклотрисилоксана. Однако введение атома титана в силоксановую цепь заметно уменьшает интенсивность деструкции. Наряду с разрывом связи Si—O идет также гомолитический разрыв связи Si—C с выделением водорода, метана и этана⁹³.

Соединения аналогичного состава были получены реакцией гетерофункциональной конденсации бутилата алюминия с дифункциональными олигомерными полиорганосилоксанами^{94–97}.

Разветвляющим центром в данном случае является атом алюминия. Реакция протекает в несколько стадий:



где символом D обозначено диметилсилоксановое звено $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. В конечной стадии процесса образуется сшитый полимер циклосетчатой структуры. Константа скорости гелеобразования мало зависит от длины цепи исходного олигомера и составляет $3,7 \cdot 10^{-2}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$ час.⁻¹ для значений n олигомера от 20 до 177 при формально первом порядке реакции по выходу геля.

Термодеструкция полимеров этого типа происходит в области температур 275–450°. Основным продуктом является гексаметилциклотрисилоксан, а при 350° наблюдается образование метана и этана. Величина энергии активации и порядок реакции практически не зависит от расстояния между узлами сетки. В данном случае процесс деструкции представляет собой сложный многостадийный процесс, в котором можно выделить: а) термическую поликонденсацию в начальной стадии, б) деструкцию полимерной цепи по закону случая с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, в) отрыв органических групп от атома кремния^{92, 93}.

Рассмотренные в этом разделе полимеры циклосетчатой структуры, наряду с линейными и разветвленными полидиметилсилоксанами, явились удобными объектами исследования физико-химических свойств.

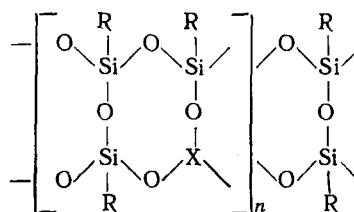
Цикл этих работ позволил значительно углубить существующие знания о природе силоксановой цепи в полимерах различной структуры^{98–109}. Электронномикроскопическое исследование полиалюмо- и политеттанодиметилсилоксанов показало, что эти полимеры как в растворимом, так и в нерастворимом состоянии имеют двухступенчатую гибкулярную надмолекулярную структуру, причем такой тип структур является, по-видимому, общим типом надмолекулярных структур сшитых высокоэластичных полимеров^{98, 101}. В процессе кристаллизации единственной реализуемой структурной формой полидиметилсилоксанов и полиметаллодиметилсилоксанов являются сферолитные образования. С увеличением расстояния между атомами металла в цепи степень кристалличности возрастает^{102, 103}, а скорость кристаллизации увеличивается с увеличением расстояния между атомами металла, приближаясь к скорости кристаллизации высокомолекулярного полидиметилсилоксана¹⁰⁰. Интересно, что указанная зависимость выражена гораздо более заметно в случае атомов алюминия в узлах сетки, нежели в случае атомов титана.

Несколько специфический характер механических свойств исследованных полимеров (зависимость от величины n модуля упругости, величины разрывного напряжения и деформации) связан с особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры^{102, 103}. Степень структурирования полиалюмодиметилсилоксанов была оценена также при исследовании релаксационных свойств. При этом оказалось, что рост величины равновесного напряжения по окончании релаксации происходит с большей скоростью для полимеров с малым значением n . Этот вывод находится в хорошем согласии с данными, полученными при исследовании кинетики трехмерной конденсации и может быть выражен соотношением: $\lg \sigma_{\infty} = A - B \lg n$, где σ_{∞} — равновесное напряжение по окончании релаксации, n — длина силоксановой цепи между узловыми атомами алюминия, A и B — константы, характеризующие исследуемый полимер.

Установленное соотношение позволяет изучать полимеры в тех случаях, когда отсутствие растворимости не позволяет исследовать структуру полимера обычными методами^{102, 103}.

IV. ПОЛИМЕРЫ С ЦИКЛОЛИНЕЙНОЙ ЛЕСТНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

Возможность существования полимерных молекул циклолинейной структуры была впервые высказана Андриановым совместно с одним из авторов настоящего обзора¹⁰⁴ и подтверждена затем в работах, подробно рассмотренных в монографии⁴. Дальнейшие исследования были направлены на изыскание новых путей синтеза, а также на исследование возможности получения полимеров такой структуры с высоким молекулярным весом и с различным составом элементарных звеньев. Эти соединения, получившие впоследствии в литературе название «лестничные», содержат в элементарном звене полимерной цепи фрагменты силекскивиксановой структуры и могут быть представлены общей формулой вида:



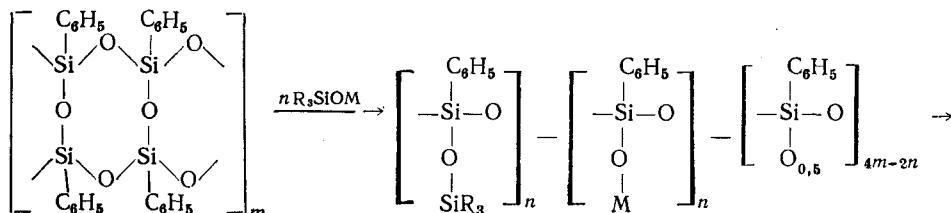
где $X=Si, Al, Ti, Sn$ и т. д.

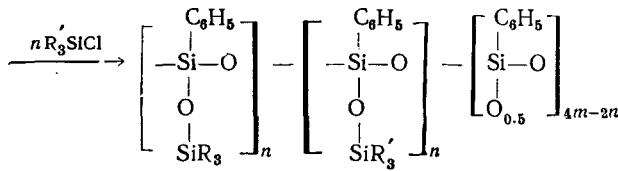
Высокомолекулярный полифенилсилесквиоксан, полученный вначале высокотемпературной конденсацией продукта гидролиза фенилтрихлорсилана¹⁰⁵, удалось затем получить также полимеризацией кристаллического октамера¹⁰⁶ состава $(C_6H_5SiO_{4,5})_8$. Из серии опробованных растворителей для проведения полимеризации (дифенилоксид, даутерм, нитробензол, анизол, диметилформамид) лучшим оказался диметилформамид. В этом случае удается получить полимер с удельной вязкостью 5,8. Полимер дает прозрачные пленки с температурой стекловидения, лежащей выше 400°. Потери в весе при нагревании до 500° составляют 1,5—3,5%, а при 600° не более 15%. Полимер сохраняет практически неизменной основную цепь вплоть до 900°¹⁰⁷.

Специфическая структура молекулы циклонинейного полифенилсилесквиоксана определяет во многом его необычные физические свойства. Так, оптическая анизотропия молекул этого полимера в десятки и сотни раз превосходит аналогичные показатели для линейного полиметилфенилсилоксана¹⁰⁸. Вычисленное из экспериментальных данных число мономерных звеньев в сегменте приблизительно составляет 50, что в десять раз больше соответствующего значения для полиметилфенилсилоксана. Это дополнительно подтверждает двухцепочечную структуру молекул исследованного лестничного полимера. Интересно, что высокая жесткость цепи мало влияет на вращательную подвижность боковых фенильных групп¹⁰⁸. Отмечено, что различные образцы лестничного полифенилсилоксана имеют заметно различающуюся жесткость молекул. Это объясняется различной степенью дефектности структур, исследуемых молекул¹⁰⁹. Природа гибкости лестничной полимерной структуры иная, нежели у линейных полимеров. Механизм ее не поворотно-изомерный, а микродеформационный за счет микроискажений валентных углов в процессе термических колебаний атомных групп.

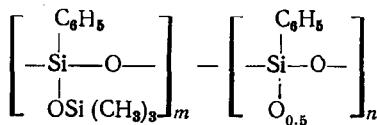
Заметные различия в структуре лестничных полифенилсилоксанов были обнаружены и при изучении их гидродинамических свойств¹¹⁰. Значения параметра a в уравнении Марка — Куна — Хаунка колеблются в интервале 0,63÷1,29.

Проведенные исследования позволили установить, что, независимо от природы исходного мономера, при синтезе указанных полимеров образуются два типа структур макромолекул. Каждому типу структуры соответствует определенное уравнение Марка — Куна — Хаунка. Электронномикроскопическое исследование этих двух типов структур показало, что они образуют различные надмолекулярные структуры. Полимеры с $a > 1$ дают структуры фибриллярного типа, а с $a < 1$ — глобулярного. Высокие значения параметра a могут быть объяснены лишь большой жесткостью макромолекул, обуславливающей даже в области больших молекулярных весов значительные отклонения молекулярных клубков от гауссовых. Химические свойства лестничного полифенилсилесквиоксана определяются высоким положительным зарядом на атоме кремния и отрицательным индуктивным эффектом фенильной группы, в результате чего повышается реакционная способность полимера по отношению к нуклеофильным агентам. Для исследования был взят полимер с M_w 30—40 тыс. Реакция, проведенная по схеме:



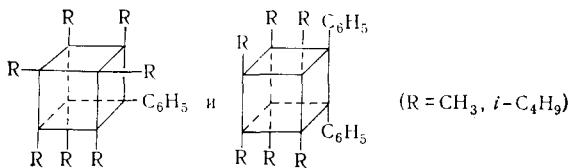


приводит к получению олигомеров указанного строения с $M_w = 1 - 4$ тыс.^{111, 112}. Соотношение звеньев различного строения носит статистический характер. В процессе указанной реакции, наряду с реакциями расщепления силлескивиоксановой цепи, протекают реакции перестройки силлоксановых скелетов с образованием шестичленных структурных фрагментов. Взаимодействие полифенилсиллескивиоксана с гексаметилдисилоксаном при $250 - 260^\circ$ ¹¹³ приводит к образованию олигомеров вида:



Аналогичная реакция с октаметилциклотетрасилоксаном¹¹⁴ при 250° приводит к продуктам, имеющим вязкость в 20 раз меньшую, нежели у исходного полифенилсиллескивиоксана.

Исследование возможностей синтеза и свойств лестничных полимеров, содержащих наряду с фенильными группами у атома кремния группы иного состава, представлено в цикле работ^{115 - 129}. Синтез и изучение циклопространственных соединений типа:



(где каждая вершина — атом кремния, а ребро — силоксановая связь) позволили установить, что введение электроноакцепторных фенильных заместителей в клеткообразное соединение является необходимым условием для полимеризации таких соединений, но недостаточным для перегруппировки этих соединений в циклонейный лестничный полимер.

Согидролиз смеси различных органотрихлорсиланов до соединений полициклической структуры с последующей анионной полимеризацией позволил установить ряд закономерностей образования лестничной структуры^{117, 118}.

Увеличение содержания в полициклических системах алифатических заместителей уменьшает скорость полимеризации. Это влияние тем заметнее, чем больше длина углеводородной цепи алкильного заместителя.

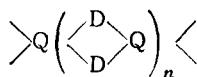
Соединения с алкильными заместителями, содержащими не более трех атомов углерода (независимо от строения органической группы) при полимеризации дают трехмерные структуры. Наиболее благоприятные условия для образования лестничной полимерной молекулы возникают при введении двойной связи в углеводородную цепь заместителя в α -положение к атому кремния. Аналогичный эффект достигается при введении в фенильную группу заместителей в β - положение относитель-

но атома кремния. Изучение гидродинамических и динамооптических свойств упомянутых полимеров, а также поли-3-метилбутенил-1-силсесквиоксана^{123, 124, 129} позволило оценить скелетную жесткость исследуемых макромолекул. Термомеханические и механические свойства этих полимеров^{120, 127} зависят от природы обрамляющих групп, причем пленкообразующая способность сохраняется при изменении состава элементарного звена. Термическая стабильность полимеров лестничной структуры намного превосходит термостабильность линейных полиорганосилоксанов^{121, 126, 127}.

V. ПОЛИМЕРЫ СО СПИРОЦИКЛИЧЕСКОЙ И СПИРОЛЕСТИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

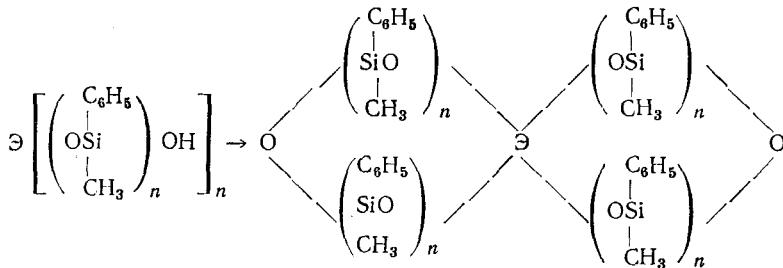
Этот класс полимеров с весьма необычной структурой главных цепей молекул открывает новый раздел полимерной кремнийорганической химии, интенсивно развивающийся в последние годы Андриановым¹²⁸.

Полимеры, относящиеся к этой группе, содержат циклические фрагменты, связанные атомом какого-либо элемента, входящего в состав двух циклов, образующих цепь молекулы. Структура спироциклического полимера может быть представлена схематически следующим образом:



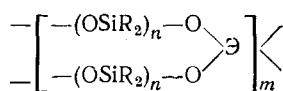
где D — двухфункциональные фрагменты; Q — спироциклический центр (атом кремния, либо поливалентного металла).

Возможность и пути получения таких полимеров были подсказаны предыдущими исследованиями¹³⁷. Так, было отмечено, что при конденсации крестообразных олигомеров типа $\mathcal{E}[(OSiR_2)_nOH]_4$ полимеры с сетчатой структурой молекул образуются лишь при значительных расстояниях между центральным атомом \mathcal{E} и функциональной группой. При конденсации олигомеров с малыми значениями n образуются растворимые полимеры, что объясняется реакцией внутримолекулярной циклизации^{136, 137}:



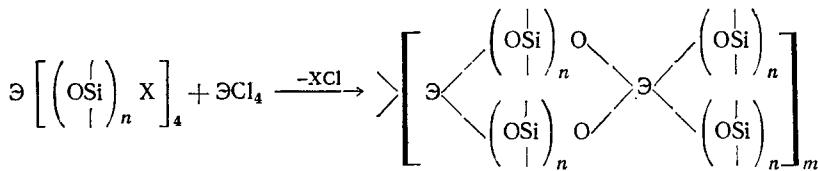
Соединение с $n=1$ кристаллически ($\mathcal{E}=Si$), а соединения с $n=3$ ($\mathcal{E}=Si, Ti$) при обычных условиях аморфны.

При указанной реакции образуется также растворимый полимер, не содержащий гидроксильных групп. Таким образом, реакция протекает одновременно в направлении межмолекулярной конденсации с образованием полимеров типа:

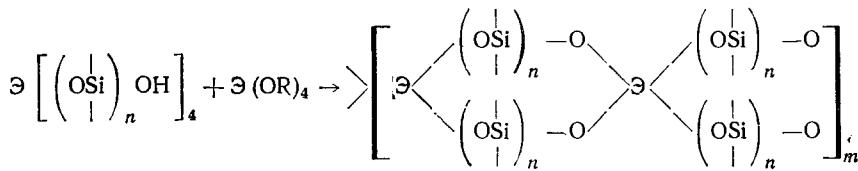


Для получения спироциклических полимеров были использованы следующие реакции¹²⁸

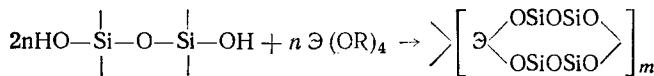
1) реакции обмена:



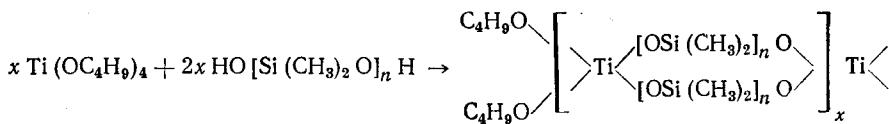
2) поликонденсации тетрафункциональных соединений:



3) реакции конденсации дифункциональных соединений с тетрафункциональными:

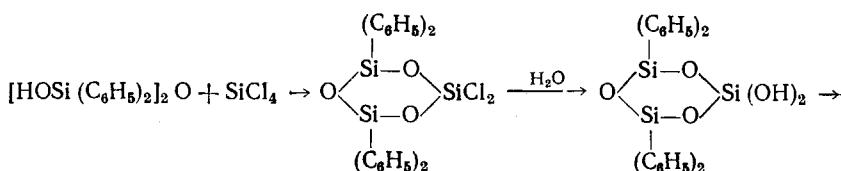


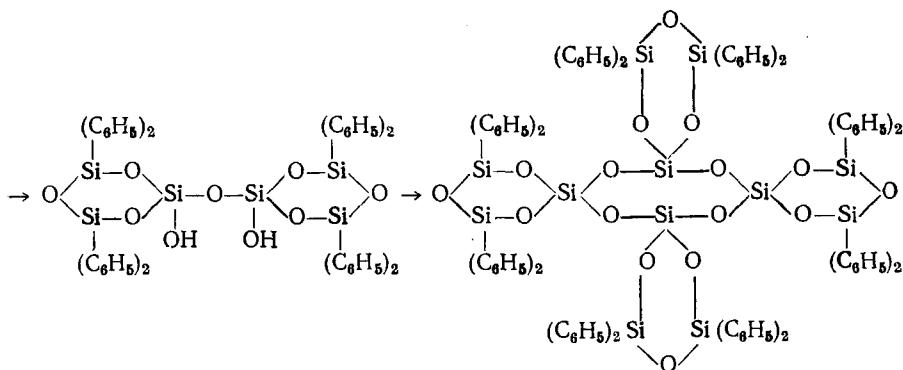
Например, полиспиротитанодиметилсилоксаны были получены по реакции¹³⁸:



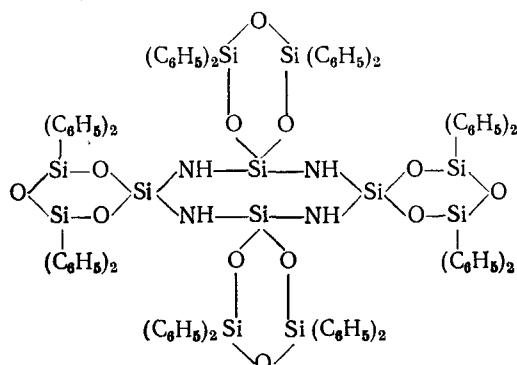
где $n=2, 3, 4$, а M . в. достигает $2000 \div 3500$. Низкая степень поликонденсации объясняется пространственными затруднениями, которые испытывает молекула реагента при подходе к функциональным группам молекулы образовавшегося полимера. Спироструктура в полученных полимерах устойчива до 300° ¹³⁹ и лишь при 400° происходит перестройка спироциклических фрагментов в молекулах полимеров. Гидродинамические и оптические исследования этих полимеров¹²⁹ показали наличие в них высокоорганизованного внутримолекулярного порядка и большой равновесной жесткости макромолекул.

Одним из способов получения полимеров спироциклической структуры является каталитическая полимеризация органоспироциклюсилоксанов. Получение исходных спиросоединений осуществлялось многостадийным синтезом¹³⁰⁻¹³³.

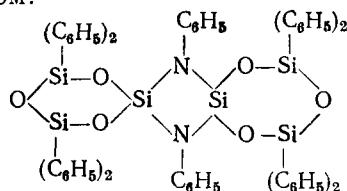




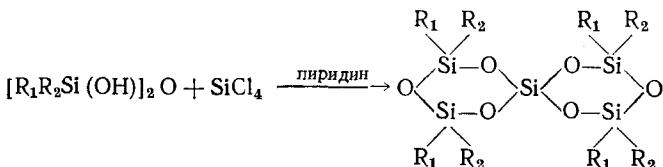
Последняя стадия протекает с трудом и лишь при 280—300° (из-за экранирующего влияния дифенилциклотрисилоксановых фрагментов). Замена в приведенной схеме второй стадии гидролиза на аммонолиз аммиаком позволяет получить силазано-силоксановое спиросоединение:



Если же проводить аммонолиз анилином, то в конечном итоге, по приведенной схеме может быть получено спиро-соединение с четырехчленным силазановым циклом:

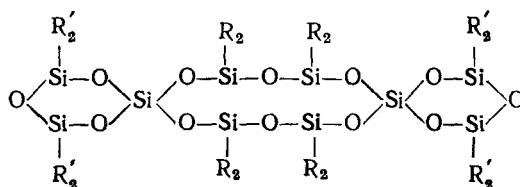


Указанные синтезы был осуществлены при отсутствии на первой стадии акцептора хлористого водорода. В присутствии же пиридина спиросоединение получается в одну стадию:

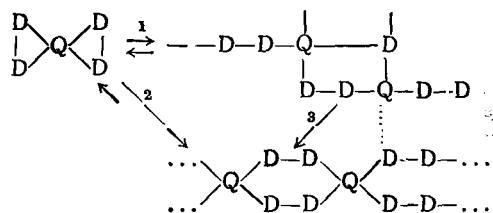


где $R_1R_2=CH_3$, C_6H_5

В процессе высокотемпературной перегонки эти соединения частично перергруппировываются до высших спироциклических продуктов:



Интересно, что при этом не наблюдается образования сшитых продуктов. При анионной полимеризации в блоке органоспиробициклосилоксанов^{134, 135} растущая полимерная цепь участвует в двух конкурирующих реакциях (внутри- и межмолекулярного взаимодействия). Это может быть представлено схемой:

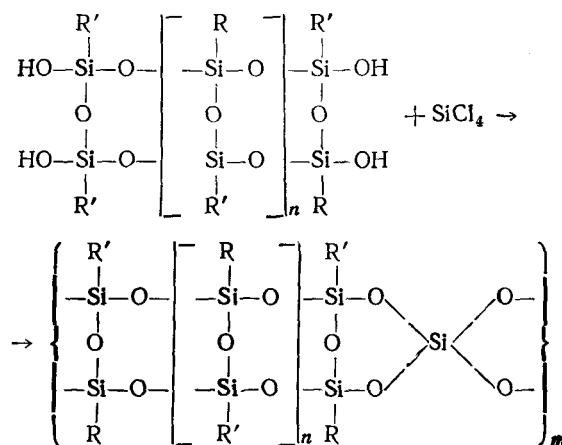


где D — бифункциональные фрагменты; а Q — тетрафункциональные фрагменты.

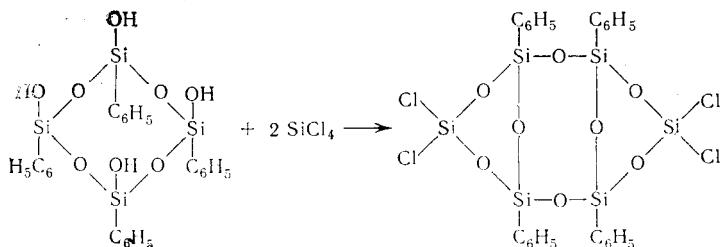
Процесс протекает как с образованием растворимых (направление 2) так и сшитых продуктов (направление 1). Содержание гель-фракции снижается по мере замещения метильных обрамляющих групп на фенильные. При наличии в молекуле исходного соединения исключительно фенильных групп гель не образуется.

Полимеризация рассмотренных выше соединений в разбавленных растворах¹³⁴ приводит, как правило, к исчерпанию исходных циклических фрагментов.

Особую группу полимеров составляют соединения, содержащие в полимерной цепи одновременно фрагменты спиро- и лестничной структур. При получении таких полимеров реакцией гетерофункциональной конденсации наиболее благоприятные условия для формирования ожидаемой структуры складываются в том случае, когда начальный период реакции протекает при низкой температуре в не сильно разбавленных растворах^{140, 141}.

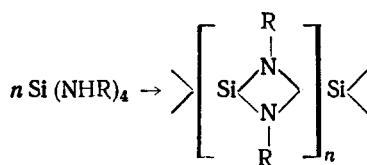


где $R=C_6H_5$, $R'=i-C_4H_9$, C_6H_5 ; $n=0-2$. Длина циклотетрасилоксанового фрагмента (значение n) влияет на возможность получения спирогруппировок. При $n=2$ и $R=R=C_6H_5$, удалось получить полимеры с характеристической вязкостью $0,12-0,22 \text{ дм}/\text{г}$, в то время как при $n=0$ ожидаемых структур получить не удалось. Полученные результаты удалось объяснить проведением ступенчатой конденсации:



Образующееся полициклическое соединение имеет *цис*-структуру, аналогично исходному тетролу $[C_6H_5Si(OH)O]_4$. При взаимодействии полученного полициклического соединения с эквимолекулярным количеством тетрола спирогруппировки не образуются из-за *цис*-конформации реагирующих веществ.

Исследование гидродинамических и оптических свойств полифенилизобутилсилоxана со спиролестничной структурой¹⁴² показало, что изучаемые молекулы обладают свойствами достаточно гибких непротекающих клубков, с точки зрения гидродинамики, близких к гауссовым. Такая гибкость может быть объяснена дефектами структуры. Поведение же в растворе молекул полиметилфенилспиросилоксана (с 8 и 16 атомами в цикле) отличается от обычного поведения полужестких регулярных цепей как с малой, так и с большой величиной сегмента, что может быть объяснено с позиции нелинейных структур сетчатого типа¹⁴¹. Синтез спироциклических полимеров силазановой структуры¹²⁸ был осуществлен по реакции:

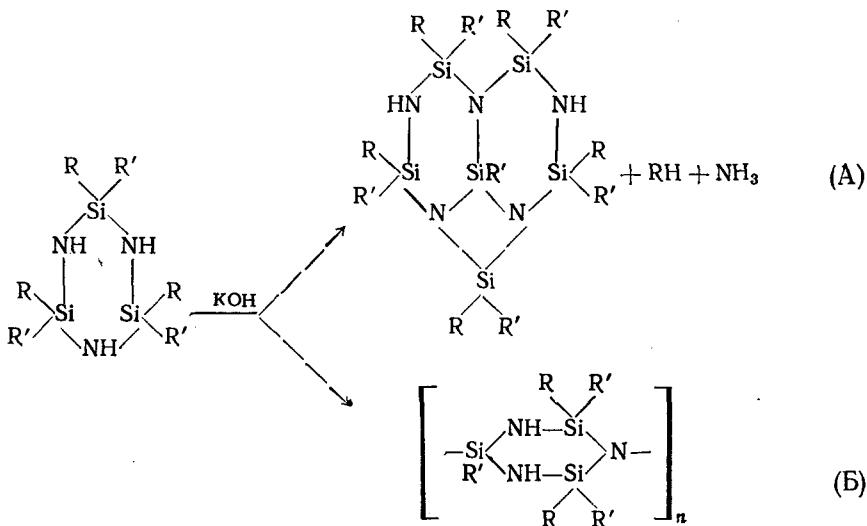


VI. ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАНЫ

С исследованиями полиорганосилазанов были связаны большие надежды, поскольку существует много нерешенных вопросов, связанных с синтезом, структурой и свойствами кремнийорганических полимеров, которые не могут быть решены только на соединениях силоксанового ряда.

Наиболее перспективной, с точки зрения полимерной химии, является реакция органоцикlosилазанов с нуклеофильными реагентами. Однако она заметно отличается от аналогичной реакции органоцикlosилоксанов. Прежде всего, в отличие от органоцикlosилоксанов органоцикlosилазаны более склонны к реакциям замещения, нежели к реакциям присоединения. В этом они приближаются по свойствам к ароматическим системам^{142, 143}. Реакция диоргanoцикlosилазанов с нуклеофиль-

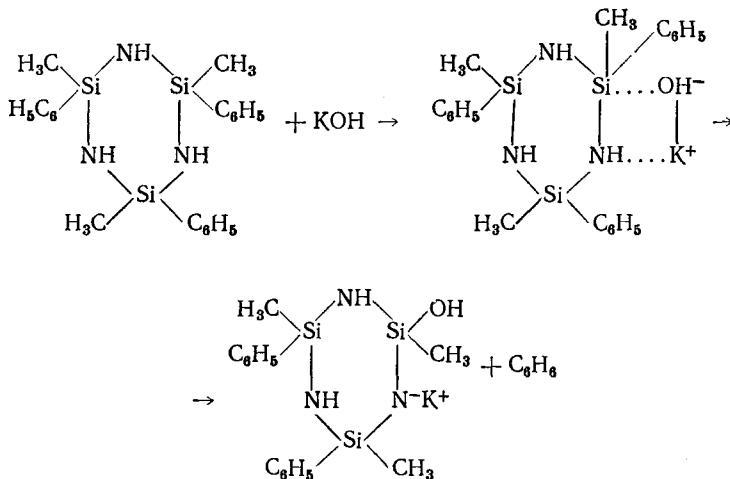
ными реагентами^{144–154} сопровождаются выделением углеводорода, соответствующего органической группе у атома кремния, и образованием полимеров циклической структуры, размягчающихся при высокой температуре. В случае алифатического обрамления у атома кремния реакция протекает по схеме:



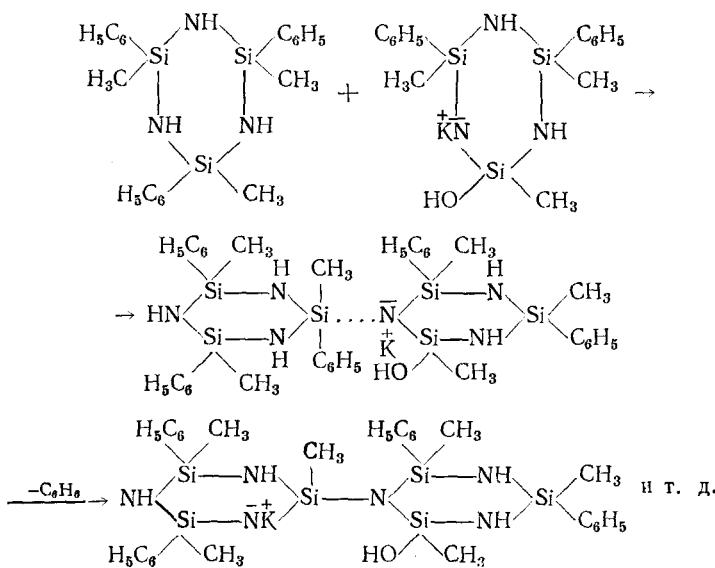
где $R=CH_3, C_2H_5; R'=C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}$

Интересно, что соединение (А) химически инертно и при действии на него каталитических количеств щелочи не изменяется. Образование продукта (Б) происходит путем конденсации без раскрытия цикла, а не через соединение (А).

Анионная полимеризация метилфенилцикlosилазанов протекает также не через размыкание циклов, а через образование переходного комплекса, ослабляющего связь Si—C, а не Si—N:

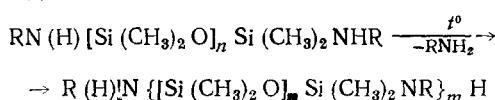


Дальнейший процесс протекает путем координации молекул исходного соединения с молекулой образующегося аниона, содержащего $>N^-$:



Полученные полимеры имеют нитеобразную или разветвленную структуру. Увеличение объема органического радикала у атома кремния стабилизирует переходный комплекс и затрудняет его переход в активное состояние. В результате скорость реакции резко падает. С trimetiltrinonilcyclotrisilazanom указанная реакция не начинается до 300°. Влияние обрамляющих групп у атома кремния связано также со стерическими эффектами. Объемные группы — гексил, октил, ионил — затрудняют полимеризацию.

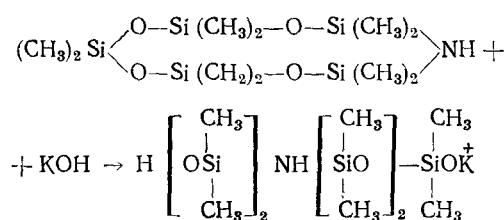
Исследования возможности синтеза полимеров с силазоксановыми цепями^{155—159} позволили наметить основные пути, ведущие к получению полимеров такого типа. Перспективным оказался синтез полимеров конденсационным методом^{157—159}:



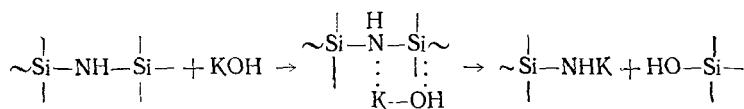
где R=H; C₂H₅; n = 4 ÷ 10, 11, 40

Полимеры представляют собой набухающие нерастворимые вещества, имеющие отчетливую область высокоэластического состояния. Исследование термоокислительной деструкции этих полимеров показало¹⁶⁰, что введение атома азота в силоксановую цепь вызывает некоторую ее стабилизацию.

Анионная полимеризация циклосилазоксанов, содержащих водород у азота, не приводит к успеху. Вначале цикл раскрывается по силоксановым связям:

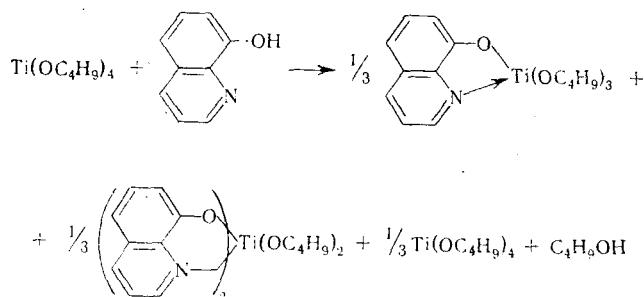


На второй стадии реакции происходит разрыв полимерных цепей по силазановым связям:

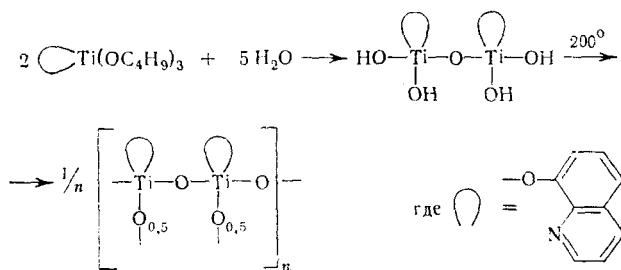


VII. ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНЫ

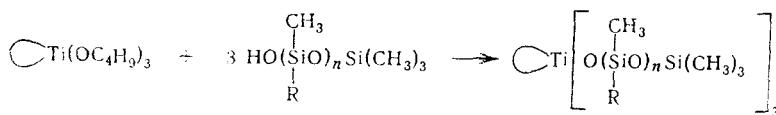
Этот класс полимеров впервые синтезирован и детально изучен школой Андрианова. Основная часть работ, относящихся к этому разделу, изложена в монографии⁴. Часть работ, формально относящихся к этому разделу, была рассмотрена нами в предыдущих разделах. В данной части обзора представлены некоторые работы, опубликованные после выхода в свет монографии⁴. Значительное число работ посвящено исследованию полититанооргансилоксанов. Замена в тетрабутоксититане одной или двух аллоксильных групп на 8-оксихинолинатные группы позволяет снизить функциональность атома титана до трех и двух соответственно¹⁶¹.



Гидролиз соединения, содержащего трибутоксигруппы, с последующей термической конденсацией приводит к полимерам металлоксановой структуры¹⁶²:



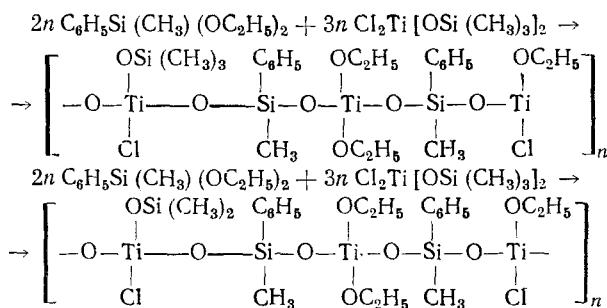
Реакция упомянутого трехфункционального соединения с гидроксил-содержащими полисилоксановыми олигомерами приводит к получению разветвленных олигомеров^{163, 164}.



где $n = 15, 60, 98, 170, 350$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

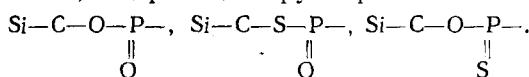
Полученные олигомеры оказались удобными модельными соединениями для изучения зависимости физико-химических свойств от длины силоксановой цепи. Интересно, что полидисперсность полученных олигомеров не отличается существенно от полидисперсности исходных гидроксилсодержащих полиорганосилоксанов. Наличие 8-оксихинолинитаноксановых групп увеличивает межмолекулярное взаимодействие и плотность упаковки молекул, что оказывает влияние на удельный вес, энергию активации вязкого течения, свободный объем полученных олигомеров¹⁶⁵. Увеличение длины силоксановой цепи в ветвлении оказывает обратное действие на характер изменения указанных параметров. Конкурирующее влияние различных элементов структуры особенно отчетливо наблюдается при изучении динамической вязкости олигомеров. Установлено¹⁶⁴, что введение 8-оксихинолинитаноксановых групп в полидиметилсилоксаны увеличивает их термостабильность, а упомянутые выше олигомеры являются эффективными ингибиторами термоокисительной деструкции полидиметилсилоксановых жидкостей.

Полимеры с необычным строением основной цепи, содержащей чередующиеся атомы титана и кремния были получены реакцией гетерофункциональной конденсации¹⁸⁸:

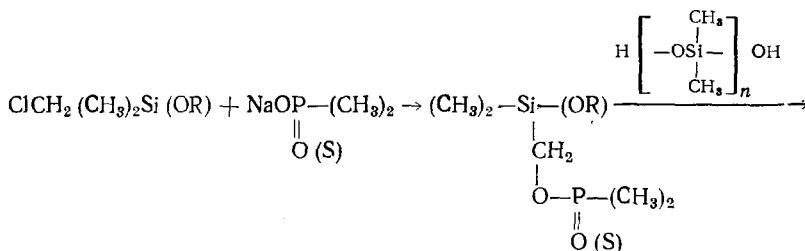


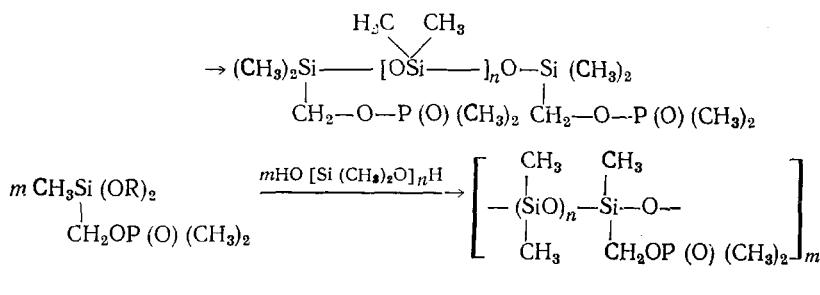
Полученный полимер представляет собой высокоэластичный продукт, легко вытягивающейся в нити. Из-за наличия гидролизирующихся групп полимер не влагостоек.

Ряд работ был посвящен синтезу и исследованию свойств полиорганических поликсановых полимеров, содержащих в боковых цепях атомы фосфора¹⁶⁷⁻¹⁷¹. В отличие от большинства прежних исследований, посвященных изучению природы связи Si—O—P, данный цикл исследований посвящен соединениям, содержащим группировки



Такие группировки имеют заметно более высокую гидролитическую стабильность, нежели группа Si—O—P. Синтез соединений силоксанового ряда, содержащих в метильном радикале у атома кремния фосфинатные группы или их тиоаналоги, осуществлялся по реакции:

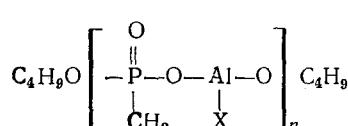




где $n=9, 13, 45, 75, 130$

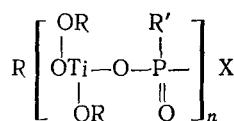
Меняя соотношение между диметилфосфинатными и диметилсиликсановыми группами, можно варьировать в широких пределах свойства полимеров.

В этом же разделе обзора уместно упомянуть исследования, посвященные исследованию путей синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул, не содержащих в основной цепи атомы кремния. Это прежде всего полиялюмометилфосфинаты¹⁷²⁻¹⁷⁵:



где $\text{X}=\text{Cl}, \text{OC}_2\text{H}_5$

поли(органофосфанил) титаноксаны: $\{[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{O}_2\text{TiO}]\}_x$ ^{176, 177} политетаноорганофосфанаты¹⁷⁸⁻¹⁸⁰

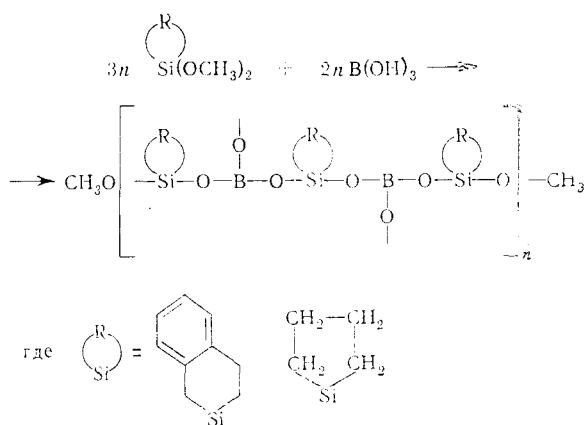


где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

$\text{X}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5$

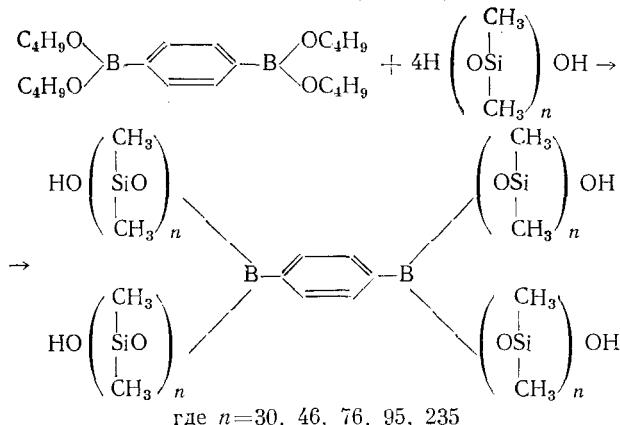
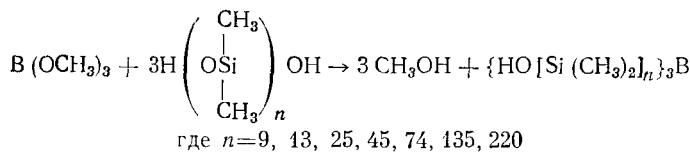
Детальное изучение свойств полититаноорганофосфанатов позволило установить, что их деструкция до 400° сопровождается лишь отрывом органических групп с сохранением связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$ ^{197, 202}. Было установлено, что эти соединения можно использовать как термостабилизаторы для увеличения теплостойкости полиорганосилоксановых лаков и эмалей²⁰⁶. Введение органофосфиноксититаноксановой группировки в полиграносилоксаны стабилизирует устойчивость последних к термоокислительной деструкции^{202, 203}. Эти данные явились основой для создания силоксановых резин с повышенной термостойкостью^{204, 205}.

Полиорганосилоксаны, содержащие бор, описаны в работах¹⁸¹⁻¹⁸⁸. Были исследованы полимеры, весьма различающиеся по составу. Полиборсилоксаны, содержащие атомы кремния в основной цепи и одновременно эти же атомы кремния в качестве гетероэлемента в гетероцикле, были получены по реакции:

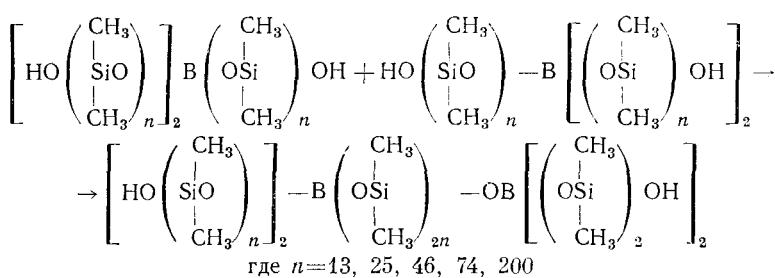


Полимеры такого состава обладают высокой термоокислительной стабильностью¹⁸⁶⁻¹⁸⁸.

Синтез разветвленных полибордиметилсилоксанов осуществлялся гетерофункциональной конденсацией¹⁸¹⁻¹⁸³

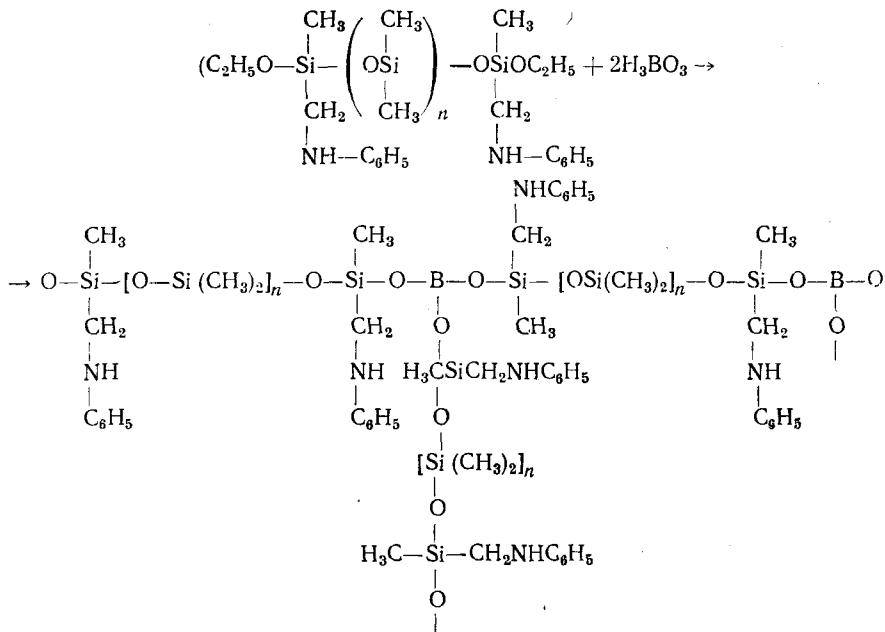


и гомофункциональной конденсацией^{184, 185}



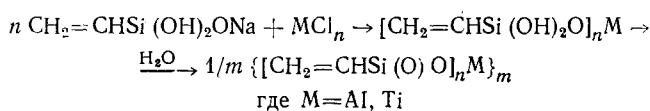
В последнем из приведенных полимеров содержание бора незначительно, тем не менее, это приводит к заметному повышению термостойкости.

кости в сравнении с полидиметилсилоксанами¹⁸⁹. Увеличить гидролитическую стабильность связи SiOB удалось путем введения в органическое обрамление у атома кремния фениламинометильных групп¹⁸³:



Причина повышенной гидролитической устойчивости в данном случае — образование координационной связи между азотом фениламинометильной группы и атомом бора, что затрудняет образование переходного комплекса с водой при гидролизе этих соединений.

Сравнительно новым направлением работ в области полиэлементо-органосилоксанов является синтез полиметаллоорганосилоксанов с реакционноспособными группами у атома кремния, в частности с винильными группами^{190—193}:



Полученные полиметалловинилсилоксаны способны к сополимеризации с виниловыми мономерами (стиролом, метилметакрилатом) и к реакциям гидридного присоединения с соединениями, содержащими SiH-группировку. Оба метода позволяют широко варьировать свойства образующихся полимеров как за счет изменения природы и количества вводимого в полимер металла, так и за счет выбора подходящего винилового мономера. Продукты присоединения полититановинилсилоксанов к полиорганогидроксисилоксанам оказались весьма эффективными компонентами теплостойких kleевых композиций¹⁹³.

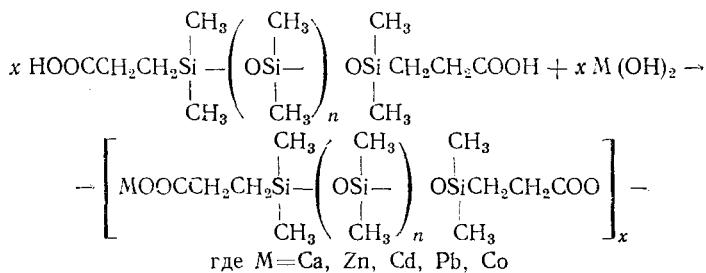
Полиорганоэлементосилоксаны представляют собой класс полимеров, отличающийся от большинства органических полимеров, прежде всего, высокой термостойкостью. Поэтому вполне естественно, что значительная часть работ посвящена исследованию процессов термической и термоокислительной деструкции этого класса полимеров^{189, 194, 201, 207, 208, 209}.

Проведенный цикл исследований позволил установить закономерности, связывающие строение элементарного звена полимера, природу гетероатома, состав органической группы у атома кремния и ряд других особенностей строения с термической стабильностью полимера.

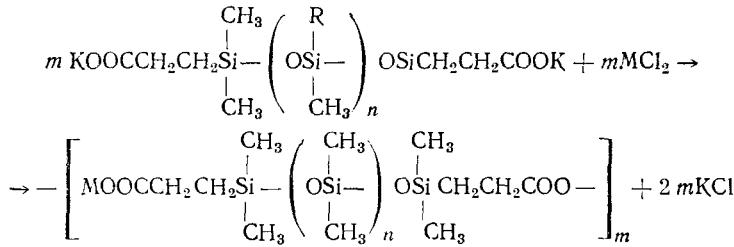
Завершая этот раздел, упомянем ряд работ по синтезу и исследованию полидиметилкарбоксилатметаллоксилоксанов, содержащих в основной цепи атомы металлов, связанные с атомом кремния через карбоксилатную группу²¹²⁻²²².

Попытка введения атомов двухвалентных металлов в силоксановую цепь была описана в работах прежних лет^{210, 211}, причем осуществление этой задачи, как оказалось, связано с рядом трудностей. Серия работ^{212, 222} представляет собой более удачную попытку введения двухвалентных металлов в силоксановую цепь, причем карбоксилатное окружение атомов металлов определяет во многом своеобразие свойств этих полимеров.

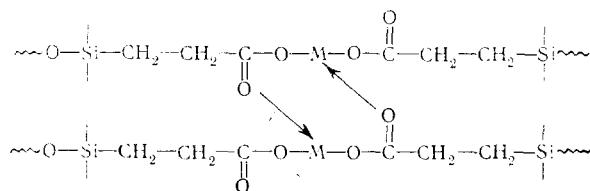
Получение этих полимеров было осуществлено двумя путями: а) исходя из гидроокисей металлов:



б) либо на основе хлоридов металлов:



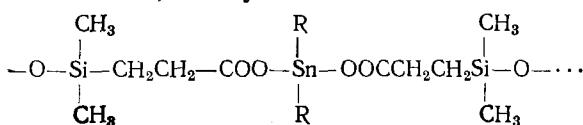
С увеличением расстояния между атомами металла в полимерной цепи увеличивается их вязкость. При $n=20$ это уже каучукообразные полимеры. При $n=50-70$ полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях из-за сильного влияния межцепных координационных связей типа:



Полимеры становятся растворимыми при введении в систему 2—3% пиридина, нарушающего указанные взаимодействия. О наличии таких связей свидетельствуют также высокие температуры текучести полиме-

ров и высокие вязкости низкомолекулярных олигомерных продуктов такого типа.

Дополнительным подтверждением наличия координационных связей в полимерах такого типа является исследование полимера на основе четырехвалентного олова, где указанные взаимодействия исключены:



Свойства такого полимера заметно отличаются от свойств вышеприведенных полимеров. Если исходить из возможности образования координационных связей между макромолекулами полиметаллодиметилсилоксанов и их влияния на термомеханические свойства полимеров, то исследованные металлы можно расположить в следующий ряд (в порядке убывания сил межмолекулярного взаимодействия, обусловленных этими связями) ^{217, 218}: Co>Zn>Pb, Ca>Cd.

Этот ряд хорошо согласуется с порядком убывания координационной способности перечисленных металлов. Исследования растворов этих полимеров показали, что при незначительном содержании металла (1 атом на 30—100 атомов кремния) конформация молекул полимера не отличается от конформации диметилсилоксновых полимеров в растворе ²¹⁶. Установлено также, что природа атома металла не влияет на скорость кристаллизации полимеров ²¹⁸, но заметно сказывается в процессе термической деструкции ²²². Термостабильность полимера возрастает с повышением основности металла. Эти данные совместно с результатами хроматографического анализа продуктов термодеструкции позволили выяснить механизм термораспада полимеров такого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авт. свид. СССР 55899; Бюл. изобр., 1939, № 10.
2. К. А. Андрианов, ЖОХ, 8, 1255 (1938).
3. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения ГНТИ Хим. лит. СССР, М., 1955.
4. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
5. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии. Кремний, «Наука», М., 1968.
6. K. A. Andrianov, Metalorganic Polymers, New York — London — Sydney, 1965.
7. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, М.-Л., 1946.
8. К. А. Андрианов, С. А. Яманов, Органические диэлектрики и их применение в промышленности средств связи, Госэнергоиздат, М.-Л., 1949.
9. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения в технике, «Знание», М., 1956.
10. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимеры в народном хозяйстве, М., 1959.
11. К. А. Андрианов, Химия больших молекул, М., 1961.
12. К. А. Андрианов, Высокомолекулярные соединения в народном хозяйстве, Госэнергоиздат, 1961.
13. К. А. Андрианов, Л. А. Эпштейн, Слюдинитовые электроизоляционные материалы. Госэнергоиздат, М.-Л., 1963.
14. К. А. Андрианов, В. В. Скипетров, Синтетические жидкие диэлектрики, М.-Л., 1962.
15. К. А. Андрианов, Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики, Энергия, М.-Л., 1964.
16. К. А. Андрианов, Л. М. Ханашивили, Технология элементоорганических мономеров и полимеров, «Химия», М., 1973.
17. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Авт. свид. СССР 197173; Бюл. изобр., 1967, № 12.
18. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, Неорганич. материалы, 2, 881 (1966).
19. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Там же, 12, 2261 (1966).

20. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцева, Высокомол. соед., 10А, 46 (1968).
21. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Там же, 10Б, 16 (1968).
22. К. А. Андрианов, Н. В. Перцева, В. А. Темниковский, Там же, 14А, 1816 (1972).
23. Н. В. Перцева, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Там же, 12, 1001 (1970).
24. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцева, И. В. Журавлева, Там же, 13, 1727 (1971).
25. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. М. Евдокимов, Б. Г. Завин, В книге Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений не-переходных элементов, «Зиннате», Рига, 1971, стр. 44.
26. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, Высокомол. соед., 13Б, 397 (1971).
27. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, ДАН, 199, 597 (1971).
28. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. А. Жданов, А. М. Евдокимов, Т. В. Бирюкова, Б. Д. Лаврухин, Высокомол. соед., 14Б, 327 (1972).
29. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. М. Евдокимов, Л. А. Лейтес, Т. В. Бирюкова, ДАН, 206, 866 (1972).
30. К. А. Андрианов, В. О. Рейхсфельд, А. М. Евдокимов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 2358.
31. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомол. соед., 4, 221 (1962).
32. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Пласт. массы, 1964, № 6, 17.
33. А. И. Петрашко, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 1276.
34. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашили, Б. Г. Завин, А. Г. Кузнецова, С. А. Голубцов, В. И. Иванов, Высокомол. соед., 11Б, 637 (1969).
35. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашили, Н. А. Ляпина, ДАН, 189, 311 (1969).
36. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашили, Н. А. Ляпина, Высокомол. соед., 14А, 2235 (1972).
37. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцева, В. А. Темниковский, Высокомол. соед., 14А, 1816 (1972).
38. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1392.
39. К. А. Андрианов, М. И. Климова, Л. М. Хананашили, М. А. Сипягина, Там же (1963), 651.
40. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. И. Фридштейн, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 1672.
41. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Сб. кремнийорганические соединения, Труды совещ. вып. III, М., НИИТЭХИМ, 1967, стр. 47.
42. К. А. Андрианов, Н. А. Сипягина, Высокомол. соед., 2, 1113 (1966).
43. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Л. С. Белова, Л. И. Каменская, Тезисы докладов, представленных на 4 Всес. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 35.
44. К. А. Андрианов, В. М. Емельянов, В. И. Троценко, Там же, стр. 71.
45. К. А. Андрианов, В. М. Емельянов, В. И. Троценко, Авт. свид. СССР 248684; Бюл. изобр., 1971, № 11.
46. К. А. Андрианов, В. М. Емельянов, В. И. Троценко, Высокомол. соед., 12А, 1718 (1970).
47. К. А. Андрианов, П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. И. Емельянов, В. И. Троценко, Ю. П. Смирнова, М. Р. Киселев, ДАН, 197, 579 (1971).
48. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Т. М. Карапасева, Л. И. Макарова, Б. В. Молчанов, ЖОХ, 43, 768 (1973).
49. К. А. Андрианов, Т. М. Карапасева, Л. И. Макарова, Тезисы 18-й конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, «Наука», М., 1973, стр. 192.
50. К. А. Андрианов, Б. А. Измайлов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1102.
51. К. А. Андрианов, Б. А. Кочкин, Б. А. Измайлов, Т. М. Карапасева, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, ЖОХ, 41, 1742 (1971).
52. Б. А. Измайлов, К. А. Андрианов, Новые кремнийорганические соединения, Тезисы докладов, 1966, стр. 27.
53. М. Б. Фромберг, Ю. К. Петрашко, К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения. Труды совещания, вып. 5, НИИТЭХИМ, 1967, М., стр. 56.
54. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, ЖОХ, 31, 4033 (1961).
55. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, там же, 32, 1126 (1962).
56. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, ДАН, 162, 335 (1965).
57. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, ЖОХ, 36, 521 (1966).

58. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 2733.
59. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, Там же, 1971, 2238.
60. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, см. ⁴³, стр. 75.
61. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, См. ⁵³, т. 3, стр. 15.
62. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, ЖОХ, 38, 627 (1968).
63. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, И. В. Карпова, Авт. свид. СССР, 274292; Бюл. изобр. 1970, № 21.
64. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Л. И. Накаидзе, Сообщ. ГрузССР, 48, 2, 323 (1967).
65. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, О. И. Накаидзе, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 828.
66. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Л. И. Накаидзе, там же, 1968, 2146.
67. Л. И. Накаидзе, К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, см. ⁴³, стр. 77.
68. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Высокомол. соед., 12А, 272 (1970).
69. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, И. О. Кузнецова, Л. И. Кутейникова, там же, 12А, 240 (1970).
70. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Л. Цванкин, Ф. А. Галил-Оглы, там же, 12А, 2588 (1970).
71. В. А. Москаленко, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Д. Л. Цванкин, Г. Л. Слонимский, Ф. А. Галил-Оглы, там же, 13А, 2685 (1971).
72. К. А. Andrianov, G. L. Slonimskii, A. A. Zdanov, V. Yu. Levin, Yu. K. Godovskii, V. A. Moskalenko, J. Polymer Sci., 10, A1, 1 (1972).
73. К. А. Andrianov, G. L. Slonimskii, A. A. Zdanov, V. Yu. Levin, V. A. Moskalenko, Yu. K. Godovskii, там же, 10, A1, 23 (1972).
74. К. А. Андрианов, ДАН, 140, 1310 (1961).
75. К. А. Андрианов, С. И. Джечельская, Ю. К. Петрашко, ЖОХ, 28, 685 (1958).
76. К. А. Андрианов, С. И. Джечельская, Ю. К. Петрашко, Труды конф. по химии и практическому применению кремнийорганических соединений, 1968, т. 1, вып. 2, ЦБТИ ЛСНХ, стр. 45, 1968.
77. К. А. Андрианов, С. М. Джечельская, Ю. К. Петрашко, ЖПХ, 32, 1344 (1959).
78. К. А. Андрианов, С. И. Джечельская, Ю. К. Петрашко, Пласт. массы, 1960, № 3, 20.
79. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Ю. К. Петрашко, ЖОХ, 33, 1448 (1963).
80. М. Б. Фромберг, Ю. В. Петрашко, В. Д. Вожкова, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 660.
81. Ю. К. Петрашко, М. Б. Фромберг, К. А. Андрианов, Там же, 1965, 1709.
82. Ю. К. Петрашко, М. Б. Фромберг, В. И. Елинек, К. А. Андрианов, См. ⁵³, стр. 117.
83. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Н. В. Делазари, Авт. свид. СССР 159989; Бюл. изобр., 1964, № 2.
84. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 1976.
85. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, М. И. Ермакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 454.
86. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Ю. Н. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1, 289 (1965).
87. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1011.
88. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Е. М. Берлинер, Изв. АН СССР, Сер. неорганич. материалы, 1, 294 (1965).
89. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. И. Артемьев, Высокомол. соед., 7, 680 (1965).
90. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, В. А. Авилов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 1616.
91. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. И. Артемьев, Высокомол. соед., 7, 688 (1965).
92. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, см. ⁵³, стр. 33.
93. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. В. Родэ, Н. А. Курашева, М. А. Верхотин, Высокомол. соед., 8, 1226 (1966).
94. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН, 138, 361 (1961).
95. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1962, 837.
96. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Высокомол. соед., 10А, 2102 (1968).
97. К. А. Andrianov, A. A. Zdanov, J. Macromol. Sci., A2, N 5, 963 (1968).
98. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, ДАН, 166 (1966).

99. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Катушина, В. Ю. Левин, Высокомол. соед., 8, 5 (1966).
100. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Н. Л. Курашева, см. ⁵², стр. 73.
101. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Е. М. Белавцева, Высокомол. соед., 8, 1312 (1966).
102. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Там же, 8, 11 (1966).
103. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Там же, 9А, 1 (1967).
104. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1033.
105. J. F. Brown, J. Polymer Sci., A1, 89 (1963).
106. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомол. соед., 7, 1477 (1965).
107. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, ДАН, 166, 855 (1966).
108. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушина, Высокомол. соед., 9А, 3 (1967).
109. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреева, Там же, 12А, 1892 (1970).
110. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. И. Емельянова, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Там же, 14А, 615 (1972).
111. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, С. А. Тверская, В. И. Аланичев, М. Л. Чернобровина, ЖХО, 40, 339 (1970).
112. В. С. Тихонов, К. А. Андрианов, С. А. Тверская, См. ⁴³, стр. 83.
113. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, Б. А. Астапов, Высокомол. соед., кр. сообщ., 12, 577 (1970).
114. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашили, В. Г. Завальный, Пластиич. массы, 1967, № 6, 48.
115. К. А. Андрианов, Н. И. Макарова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 1381.
116. К. А. Андрианов, Н. И. Макарова, Авт. свид. СССР, 231813, Бюл. изобр., 1968, № 36.
117. К. А. Андрианов, Н. И. Макарова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 625.
118. К. А. Андрианов, Н. И. Макарова, Высокомол. соед., 3А, 663 (1970).
119. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Л. В. Генин, В. И. Герасимов, Д. Л. Уванкин, В. Ю. Левин, Н. И. Макарова, ДАН, 187, 1285 (1969).
120. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, Н. И. Макарова, Г. Н. Козлова, Высокомол. соед., 12Б, 875 (1970).
121. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Н. И. Макарова, И. А. Архипов, В. С. Папков, В. Ю. Левин, там же, 1Б, 7 (1972).
122. В. И. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. И. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, там же, 2А, 311 (1972).
123. В. И. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, Б. М. Ямчиков, Н. И. Макарова, там же, 15А, 2549 (1973).
124. В. И. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, А. А. Горбунов, П. Н. Лавренко, Н. И. Макарова, там же, 15А, 872 (1973).
125. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Е. М. Белавцева, Н. И. Макарова, Е. Е. Оболонкова, Ю. П. Квачев, там же, 15Б, 395 (1975).
126. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Л. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, Н. И. Макарова, М. И. Ильина, там же, 16Б, 208 (1973).
127. К. А. Андрианов, А. А. Жданова, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Н. И. Макарова, Ю. П. Квачев, ДАН, 215, 1373 (1974).
128. К. А. Андрианов, ДАН, 191, 347 (1970).
129. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. И. Макарова, Н. А. Курашева, Высокомол. соед., 15А, 400 (1973).
130. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, С. А. Данилов, Химия гетероцикл. соед., 1972, 893.
131. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Там же, 1972, 1183.
132. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, ДАН, 207, 593 (1972).
133. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, Н. Г. Василенко, ДАН, 204, 1112 (1972).
134. А. Б. Зачернюк, К. А. Андрианов, Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, г. Казань, 1973, 191.
135. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 107 (1974).
136. Н. П. Гашникова, К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, см. ⁴³, стр. 35.
137. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 2493.
138. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Б. Д. Лаврухин, Л. И. Кутейникова, Высокомол. соед., 14А, 2450 (1972).

139. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Л. И. Кутейникова, И. В. Журавлева, там же, 15А, 832 (1973).
140. К. А. Андрианов, Н. И. Макарова, Авт. свид. СССР, 326198; Бюл. изобр., 1972, № 4.
141. К. А. Андрианов, В. И. Цветков, М. Г. Витовская, Н. И. Макарова, П. Н. Лавренко, Т. И. Гармонова, Э. П. Астапенко, С. В. Бушич, Высокомол. соед., 12А, 2746 (1971).
142. К. А. Андрианов, Там же, 11А, 1362 (1969).
143. К. А. Андрианов, Там же, 13А, 253 (1971).
144. К. А. Андрианов, Г. Л. Румба, Там же, 4, 1010 (1962).
145. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 472.
146. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Высокомол. соед., 4, 691 (1964).
147. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. М. Котов, ЖОХ, 35, 2176 (1965).
148. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Химия гетероцикл. соед., 1967, 145.
149. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Д. Б. Лаврухин, Л. Н. Оробинская, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 2275.
150. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Л. О. Коган, Химия гетероцикл. соед., 1967, 364.
151. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 1158.
152. К. А. Андрианов, В. П. Базов, Г. Б. Котрелев, ДАН, 176, 579 (1967).
153. К. А. Andrianov, G. V. Kotrelev, J. Organomet. Chem., 7, 217 (1967).
154. К. А. Andrianov, G. V. Kotrelev, B. A. Kamaritsky, J. H. Unitsky, N. J. Sidorova, Там же, 16, 51 (1969).
155. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, В. Н. Таланов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 2045.
156. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Е. С. Соболев, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1, 1849 (1965).
157. К. А. Андрианов, К. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Ю. Гелен, Н. П. Гашниковая, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 2546.
158. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. В. Минакова, Н. П. Гашниковая, там же, 1968, 661.
159. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. Г. Бородченкова, там же, 1969, 2004.
160. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, Н. В. Варламова, В. Н. Таланов, С. Е. Якушкина, там же, 1968, 361.
161. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. М. Новиков, И. Л. Лавыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2138.
162. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Там же, 1963, 1857.
163. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Ю. А. Швецов, ЖОХ, 25, 689 (1965).
164. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Г. С. Тубянская, Р. И. Кобзова, Е. М. Опарина, Химия и технология топлив и масел, 1965, № 5, 43.
165. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Высокомол. соед., 7, 680 (1965).
166. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, ДАН, 135, 316 (1960).
167. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1454.
168. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Там же, 1961, 1792.
169. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Н. А. Курашева, Э. И. Герхардт, ДАН, 140, 365 (1961).
170. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 456.
171. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, И. Е. Пахомова, Там же, 1963, 500.
172. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, Там же, 1959, 465.
173. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, ЖОХ, 29, 1281 (1959).
174. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Л. М. Хананашвили, А. С. Шапатин, Там же, 31, 224 (1961).
175. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, Т. С. Бакшеева, Высокомол. соед., 6, 940 (1964).
176. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 651.
177. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Там же, 1965, 945.
178. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1, 460 (1965).
179. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Ю. Н. Смирнов, Там же, 1, 301 (1965).
180. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Т. Бебчук, А. Колчина, И. Шаипова, Там же, 1, 517 (1965).
181. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, ЖОХ, 31, 1310 (1961).
182. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1577.
183. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1, 825 (1965).
184. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Г. Ф. Саблина, Высокомол. соед., 7, 1771 (1965).
185. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 680.
186. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Там же, 1968, 896.

187. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, О. К. Остапенко, там же, 1968, 2007.
188. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Т. Секей, Г. Гарзо, Высокомол. соед., 2A, 164 (1969).
189. К. А. Андрианов, М. А. Верхотин, М. Н. Ермакова, С. Р. Рафиков, В. В. Родэ, Там же, 8, 2139 (1966).
190. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов, Л. А. Лейтес, ЖХ, 37, 2311 (1967).
191. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов, Л. М. Исаева, Высокомол. соед., 9A, 2620 (1967).
192. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов, Там же, 11A, 477 (1969).
193. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов, Авт. свид. СССР, 223336; Бюл. изобр., 1968, № 24.
194. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, К. А. Андрианов, ДАН 171, 1352 (1966).
195. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Высокомол. соед., 12, 551 (1970).
196. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. Н. Беллов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, 488.
197. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, Н. В. Варламова, М. Ф. Борисов, Н. Г. Гребенщикова, Пласт. массы, 1966, № 3, 33.
198. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, И. К. Кузнецова, Т. С. Бебчук, Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 2, 1913 (1966).
199. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, С. Е. Якушкина, Н. В. Варламова, В. Н. Таланов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, 361.
200. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, В. В. Северный, Н. В. Варламова, А. С. Шапатин, ЖХ, 40, 1560 (1970).
201. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, М. А. Сипягина, Т. С. Бебчук, В. Л. Коваленко, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 1318.
202. Н. В. Варламова, В. В. Северный, К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, Н. Ф. Вишневский, см. ⁵³, стр. 86.
203. Н. В. Варламова, А. И. Сиднев, В. В. Северный, К. А. Андрианов, И. А. Зубков, см. ⁴³, стр. 89.
204. А. С. Сергеев, К. А. Андрианов, И. Т. Гридунов, Л. М. Хананашвили, Н. В. Варламова, Л. З. Хазен, см. ⁴³, стр. 177.
205. К. А. Андрианов, А. С. Сергеев, Л. М. Хананашвили, И. Т. Гридунов, А. С. Шапатин, Н. В. Варламова, А. В. Варламов, Каучук и резина, 1969, № 7, 11.
206. В. В. Северный, Н. В. Варламова, К. А. Андрианов, А. А. Зайцева, Т. Ф. Алтухова, А. С. Шапатин, Лакокрасочные материалы, 1970, № 3, 33.
207. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. С. Якушкина, см. ⁴³, стр. 123.
208. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, см. ⁵³, стр. 33.
209. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Т. С. Бебчук, М. А. Голубенко, А. Б. Ляхова, см. ⁵³, стр. 98.
210. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1590.
211. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, см. ⁷⁶, стр. 100.
212. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, ЖХ, 32, 297 (1962).
213. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 454.
214. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, ЖХ, 35, 1037 (1965).
215. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Э. А. Кауштина, ДАН, 171, 103 (1966).
216. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Э. А. Кауштина, А. Н. Куличкина, Высокомол. соед., 9, 373 (1967).
217. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, В. Ю. Левин, Е. А. Волкова, Там же, 12A, 2690 (1970).
218. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, Э. А. Кауштина, В. Ю. Левин, Там же, 8, 898 (1966).
219. А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, А. А. Андрианов, см. ⁵³, стр. 73.
220. Э. А. Кауштина, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, См. ⁴³, стр. 103.
221. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, Авт. свид. СССР, 176066; Бюл. изобр., 1965, № 21.
222. Т. Секей, Т. Гарзо, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кауштина, Высокомол. соед., 14A, 2497 (1972).