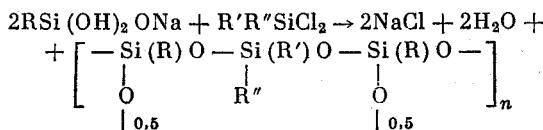


О ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ  
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ  
ОБМЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

*A. И. Петрашко, К. А. Андрианов*

Образование силоксановых связей при реакции обменного разложения наблюдалось при исследовании взаимодействия триметилсиланолята натрия с алкилхлорсиланами и четыреххлористым кремнием [1]. Эта реакция использовалась также для получения низкомолекулярных органосилоксанов разветвленной [2] и линейной [3] структуры.

Представляло определенный интерес выяснить свойства полиоргансилоксанов, полученных реакцией обменного разложения. В данной работе были изучены свойства полимеров, полученных реакцией обменного разложения между алкил(арил)натрийоксидосиланами и алкил(арил)дихлорсиланами и алкил(арил)трихлорсиланами по схеме:



Как правило, образующиеся полимеры содержат некоторое количество гидроксильных групп. В зависимости от условий проведения процесса и исходных соединений конечные полимеры содержат одну гидроксильную группу на 3—6 силоксановых звеньев. Химический состав полученных полиоргансилоксанов приведен в табл. 1.

Полиоргансилоксаны, полученные разложением фенилнатриевой соли (фенилнатрийоксидигидроксисилана) алкил(арил)дихлорсиланами (полимеры I—IV), представляют собой термопластичные твердые хрупкие вещества от бледно-желтого до темно-коричневого цвета. Температура размягчения ( $T_p$ ) этих полимеров зависит от алкил(арил)дихлорсилана, которым разлагается фенилнатриевая соль. Наиболее высокую  $T_p$  имеет полимер I, полученный разложением фенилнатриевой соли диметилдихлорсиланом, наименьшую — полимер III, для получения которого применяли диэтилдихлорсилан.

Полиоргансилоксаны, полученные разложением фенилнатриевой соли этилтрихлорсиланом, фенилтрихлорсиланом и винилтрихлорсиланом, обладают высокой температурой плавления. При нагреве до 350° они только слегка оплавляются (полимеры V, VI и VII).

Полимеры на основе метилнатриевой (метилнатрийоксидигидроксисилана) и этилнатриевой (этилнатрийоксидигидроксисилана) солей имеют консистенцию сильно вязких жидкостей. Только полимер IX, полученный из метилнатриевой соли и фенилтрихлорсилана, — твердый продукт, текучий при нормальной температуре.

Термомеханические свойства новых полимеров, а также полифенилсилоксана, полученного гидролизом фенилтрихлорсилана, приведены на рис. 1. Можно видеть, что температура стеклования ( $T_c$ ) полимеров, полученных из фенилнатриевой соли и алкил(арил)дихлорсиланов, лежит в области 30—50° в зависимости от их химического состава, в то время как

Таблица 1  
Состав полимеров

Поли- мер, №	Химический состав элементарного звена полимера	Химический состав, %						Относи- тельная вязкость 10%-ного раствора в толуоле	Темпера- тура стекловав- ния, °C		
		С		Н		Si					
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено				
I	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{CH}_3} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_6\text{H}_5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_2\text{H}_5} \quad  _{\text{OH}} \end{array}$	50,67 50,73	50,6 4,92	4,86 4,82	4,82 25,01	25,01 23,3	23,3 —	1,32	52		
II	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{CH}_3} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_6\text{H}_5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_2\text{H}_5} \quad  _{\text{OH}} \end{array}$	57,68 57,37	57,8 5,22	5,25 4,57	4,57 19,42	19,42 21,3	21,3 —	1,32	34		
III	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_2\text{H}_5} \quad  _{\text{OH}} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{CH}_3} \quad  _{0,5} \end{array}$	53,52 53,46	52,1 5,61	5,89 5,61	5,69 22,76	22,76 22,7	22,7 —	1,26	28		
IV	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{CH}_3} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \end{array}$	51,42 51,58	52,8 5,12	5,15 3,81	3,81 23,49	23,49 24,6 <sup>1</sup>	24,6 <sup>1</sup> —	1,32	40		
V	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array}$	51,42 50,80	51,3 4,72	4,53 4,27	4,27 22,76	22,76 23,9	23,9 —	—	—		
VI	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O}_{0,5} \end{array}$	56,58 56,40	55,8 4,08	4,05 3,87	3,87 21,14	21,14 21,7	21,7 —	1,30	200		
VII	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}=\text{CH}^2 \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{\text{OH}} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array}$	50,00 49,41	50,5 4,21	4,11 4,0	4,0 23,41	23,41 23,86	23,86 —	1,57	> 400		
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{0,5} \quad  _{\text{C}_6\text{H}_5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array}$	40,66 40,62	40,0 5,79	5,88 5,19	5,19 28,40	28,40 31,0	31,0 —	1,29	Вязкая жидкость		
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{\text{OH}} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array}$	32,17 32,45	32,9 4,29	4,11 4,43	4,43 33,41	33,41 33,0	33,0 —	1,24	—		
X	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\  _{\text{OH}} \quad  _{\text{C}_6\text{H}_5} \quad  _{0,5} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O}_{0,5} \quad \text{O}_{0,5} \end{array}$	43,53 43,22	43,1 6,51	6,74 6,2	6,2 27,82	27,82 27,3	27,3 —	—	Вязкая жидкость		

<sup>1</sup> Бромное число: найдено 39,54; 40,28; вычислено 46,9.<sup>2</sup> Бромное число: найдено 36,04; 35,58; вычислено 33,7.

у полимеров, полученных разложением фенилнатриевой соли алкил(арил)трихлорсиланами, она смещается в область температур порядка 200° и выше. Все полимеры хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

Термическая стабильность полученных полиорганосилоксанов зависит от их химического состава и структуры. Кривые потерь в весе полимеров при  $350^{\circ}$  приведены на рис. 2, а и б. Сравнивая между собой термическую стабильность при  $350^{\circ}$  полимеров I и VIII, а также VI и IX, можно видеть, что полимеры, полученные на основе фенилнатриевой соли, имеют более высокую термовую устойчивость, чем полученные на основе метилнатриевой соли, что согласуется с известными данными о более высокой устойчивости к термоокислительной деструкции фенильных радикалов сравнительно с метильными [4]. Интересно, что термостойкость полимера VI,

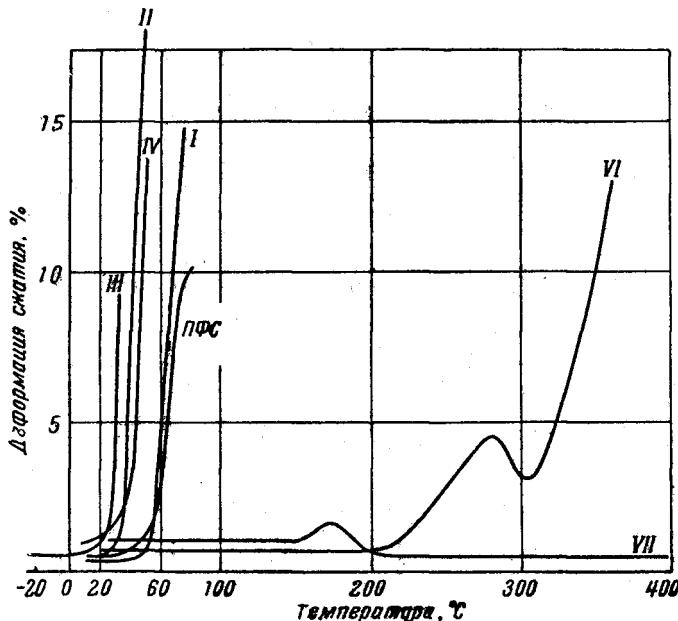


Рис. 1. Термомеханические свойства новых полимеров и полифенилсилоксана (ПФС), полученного гидролизом

полученного реакцией обменного разложения, значительно выше, чем полифенилсилоксана, полученного гидролизом фенилтрихлорсилана, несмотря на одинаковый химический состав этих полимеров. Такая же резкая разница наблюдается при сравнении термомеханических свойств этих двух полимеров (см. рис. 1): полифенилсилоксан имеет  $T_c = 40-50^{\circ}$ , в то время как  $T_c$  полимера VI лежит в области  $> 200^{\circ}$ . Это различие свойств, по-видимому, связано с различной структурой полимеров, образующейся в результате гидролиза и реакции обменного разложения. Этот вопрос требует специального исследования.

Определение термостабильности полимеров при  $400^{\circ}$  показало (рис. 2, б), что потери в весе полимера VI больше, чем полимера IX, что объясняется большим весом фенильных радикалов, связанных с атомами кремния, у полимера VI по сравнению с метильными радикалами полимера IX.

Интересно отметить, что полимеры I—IV, VIII и X термопластичны и трудно полимеризуются; в то же время полимеры, практически не отличающиеся от них по химическому составу, но содержащие в основных цепях молекул связи Si—O—Al, проявляют термопротивные свойства. Одновременно значительно изменяется их поведение в условиях термоокислительной деструкции. Это явление было обследовано нами при сравнительных испытаниях полимера I и его соцополимеров с полиалюмофенилсилоксаном [5].

Исследуемые сравнительно с полимером I сополимеры содержали Al: сополимер I-A 0,05 %, сополимер I-B 0,1 %, сополимер I-B 0,25 % и сополимер I-G 0,5 %.

На рис. 3, а приведены кривые изменения потерь в весе полимера I и его сополимеров с полиалюмифенилсилоксаном в процессе термоокислительной деструкции при 400°. Нарастание потерь в весе для сополимеров происходит тем быстрее, чем больше в них содержится Al. Так как

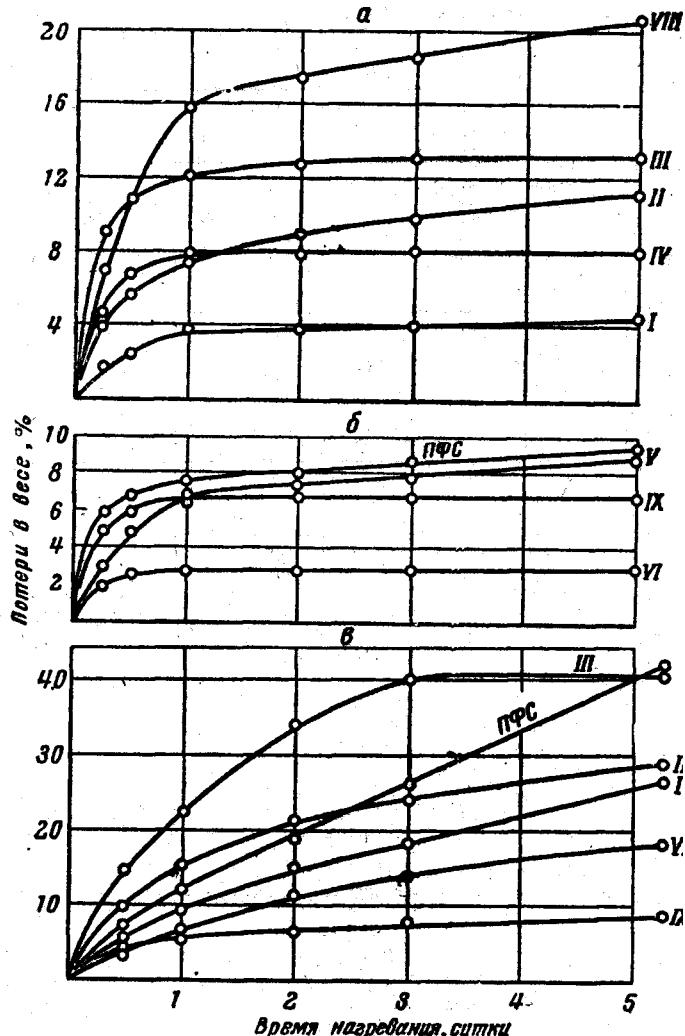


Рис. 2. Потери в весе новых полимеров и полифенилсилоксана (ПФС), полученного гидролизом: а и б при 350°, в — при 400°

потери в весе определяются деструкцией полимера, то, следовательно, чем выше содержание Al в сополимере, тем выше скорость деструкции последнего. В то же время скорость деструкции полимера I-A ниже, чем полимера I. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что, хотя полимер I деструктируется более медленно, абсолютная величина потерь в весе, характеризующая степень деструкции, при длительной термообработке у него оказывается больше, чем у его сополимеров с полиалюмифенилсилоксаном.

Эти явления можно объяснить, если принять во внимание данные табл. 2, из которых видно, что потери в весе полимера I за 2 часа при 500° сопровождаются значительно большими потерями кремния, чем его сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном. За счет этого абсолютная величина потерь в весе полимера I превышает величину потерь, рассчитанную из условия окисления всех органических радикалов, тогда как у сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном она находится на уровне,

Таблица 2

## Потери веса полимеров до и после термоокислительной деструкции

Наименование полимера	Химический состав, %			Потери полимеров в весе за 2 часа термообработки при 500°, %	Величина потерь полимеров в весе, вычисленная из расчета окисления всех радикалов, %	Потери кремния за 2 часа термообработки при 500°, %
	наименование элементов	до термообработки	после 2 час. термообработки при 500°			
Полимер I	C	50,6	4,6	58,3	45,7	38,5
	H	4,82	1,60			
	Si	25,3	37,27			
Сополимер I-А	C	50,63	4,10	47,2	45,7	19,8
	H	5,51	2,16			
	Si	25,3	38,36			
Сополимер I-В	C	51,11	1,96	47,8	45,7	17,6
	H	5,12	1,93			
	Si	25,3	39,91			
Сополимер I-Г	C	51,08	0,89	48,0	45,7	19,2
	H	4,72	1,95			
	Si	25,3	39,25			

близкому к расчетному. Кроме того, остаточное содержание углерода после термоокислительной деструкции тем ниже, чем выше содержание Al в сополимере. Учитывая эти данные, а также данные, приведенные на

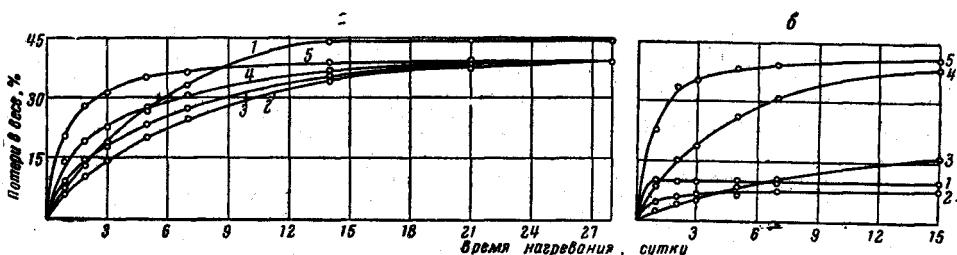


Рис. 3. Термоокислительная деструкция при 400°: а — полимера I и его сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном, б — полиметилсилоксана, полифенилсилоксана и их сополимеров с полиалюмофенилсилоксаном

а: 1 — полимер I; 2 — сополимер I-А; 3 — сополимер I-Б; 4 — сополимер I-В; 5 — сополимер I-Г;  
б: 1 — полиметилсилоксан; 2 — сополимер М-Г; 3 — полифенилсилоксан; 4 — сополимер Ф-В;  
5 — сополимер Ф-Г

рис. 3, а, можно сделать вывод, что у сополимеров полимера I и полиалюмофенилсилоксана имеет место более интенсивное окисление органических радикалов, связанных с атомами кремния, чем у полимера I, и как следствие более быстрое протекание термоокислительной деструкции.

В то же время в сополимерах атомы Al координируют с атомами кислорода в цепях молекул полиоргансилоксанов [6], вызывая структурирование полимера и тем самым затрудняя образование в процессе термоокислительной деструкции низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний. В случае термоокислительной деструкции поли-

мера I процесс образования и удаления низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний, и приводит к более высоким, по сравнению с вычисленными, потерям полимера в весе и потерям кремния.

Процесс структурирования сополимеров хорошо виден при сравнении термомеханических свойств полимера I и сополимера I-B (рис. 4). Структурирование последнего наблюдается при  $80^{\circ}$ , когда имеет место резкое снижение деформации. При

сравнении скорости полимеризации полимера I и сополимеров I-B и I-G (табл. 3) также можно видеть, что сополимеры легко структурируются и при этом тем легче, чем выше в них содержание алюминия.

Таким образом, как было показано выше, у сополимеров с полиалюмифенилсилоксаном скорость деструкции, с одной стороны, выше, чем у полимера I, за счет более интенсивного окисления органических радикалов, а с другой — снижается за счет структурирования сополимеров и, следовательно, затруднения образования летучих низкомолекулярных циклических соединений, содержащих кремний. В зависимости от количества алюминия в сополимере превалирует тот или иной процесс. По-видимому, у сополимеров I-B, I-B и I-G в начальной стадии деструкции превалирует I-A — второй; поэтому в начальной стадии деструкции превалирует

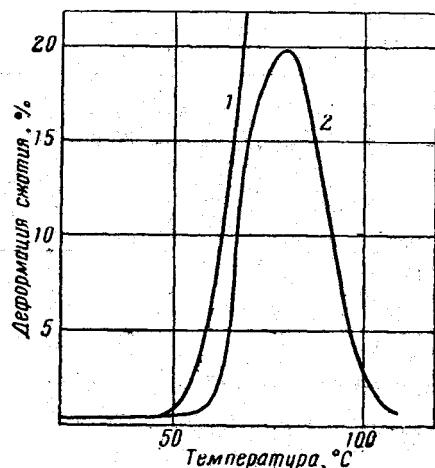


Рис. 4. Термомеханические свойства полимера I (1) и сополимера I-B (2)

первый процесс, а у блоксополимера на стадии скорости деструкции полимера I выше, чем сополимера I-A (кривые 1 и 2 на рис. 3, а).

Далее интересно было выяснить, какое влияние оказывает наличие алюминия в сополимере на устойчивость к окислению, в условиях нагревания, в отдельности метильных и фенильных радикалов, связанных с атомами кремния в полиэрганосилоксане. С этой целью термоокислительной деструкции при  $400^{\circ}$  были подвергнуты полиметилсилоксан, полифенилсилоксан, полученные гидролизом соответствующих органохлорсиланов, и их сополимеры с полиалюмифенилсилоксаном. Для сравнительных испытаний с полиметилсилоксаном был использован его сополимер М-Г, содержащий 0,5% алюминия, а для сравнительных испытаний с полифенилсилоксаном — сополимер Ф-Б, содержащий 0,1% алюминия и сополимер Ф-Г, содержащий 0,5% алюминия. Полученные в процессе термоокислительной деструкции результаты приведены на рис. 3, б.

Из рисунка можно видеть интересную закономерность: чистый полиметилсилоксан (кривая 1) уже за 24 часа теряет в весе 10%, что составляет величину, близкую к рассчитанной из условия окисления всех метильных радикалов (10,4%). В то же время сополимер М-Г (кривая 2) значительно медленнее теряет в весе: за 5 суток его потери достигают 6% и при дальнейшей термообработке, вплоть до 15 суток, сохраняются на этом уровне. Обратная картина имеет место при термоокислительной деструкции полифенилсилоксана. В чистом виде его потери растут довольно медленно и за 15 суток достигают немногим более 15% (кривая 3). Сополи-

Таблица 3

Скорости и полимеризации полимеров

Наименование полимера	Время полимеризации на плитке при $200^{\circ}$
Полимер I	Не желирует в течение 6 час.
Сополимер I-B	12 мин. 36 сек.
Сополимер I-G	7 » 12 »

меры полифенилсилоксана с полиалюмофенилсилоксаном обнаруживают значительно более интенсивный рост абсолютной величины потерь в весе (кривые 4 и 5), т. е. значительно большую скорость термоокислительной деструкции. При этом с повышением содержания алюминия в сополимере изменяется только скорость протекания процесса деструкции, а на абсолютную величину потерь в установившемся состоянии оно влияния не оказывает. Это явление особенно хорошо видно из рис. 3, а, где величина потерь в весе сополимеров полифенилполидиметилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана в установившемся значении одинакова независимо от содержания в них алюминия.

Таблица 4

Изменение химического состава полимеров и сополимеров после нагревания при 400°

Наименование полимера	Химический состав, %											
	до термообработки						после 6 час. термообработки при 400°					
				H/C		C/Si						
	C	H	Si	найдено	вычислено	найдено	вычислено	C	H	Si		
Полиметилсилоксан	22,73	5,62	38,27	2,97	3,0	1,38	1,0	3,9	1,34	43,35	4,12	0,211
Сopolимер М-Г	22,39	5,16	36,67	2,76	~3,0	1,42	~1,0	17,12	4,42	40,95	3,09	0,98
Полифенилсилоксан	55,66	4,27	21,28	0,919	0,834	6,11	6,0	55,61	3,96	21,67	0,856	5,97
Сopolимер Ф-Г	55,60	4,49	22,39	0,966	0,834	5,81	6,0	33,72	2,45	28,60	0,875	2,65

В табл. 4 приведены данные об изменении химического состава полиметилсилоксана и полифенилсилоксана в чистом виде и в виде сополимеров с полиалюмофенилсиликсаном за 4 часа термообработки при 400° (содержание алюминия (в %) в обоих сополимерах одинаково).

Анализируя эти данные, можно видеть, что устойчивость метильных радикалов к окислению в сополимере М-Г значительно выше таковой в полиметилсилоксане. Так отношение C/Si у полиметилсилоксана после 6 час. термообработки при 400° упало до 0,211, тогда как у сополимера полиметилсилоксана с полиалюмофенилсиликсаном оно сохранилось на уровне, близком к 1, т. е. в полиметилсилоксане после указанной термообработки один метильный радикал сохранился на ~5 силоксанных звеньев полимера, тогда как у сополимера полиметилсилоксана с полиалюмофенилсиликсаном сохранились практически все органические радикалы.

Обратная картина наблюдается при термообработке полифенилсилоксана. В чистом виде он очень устойчив к термоокислительной деструкции при 400°: за 6 час. термообработки у него отношение C/Si снизилось с 6,11 до 5,97, т. е. осталось примерно на уровне, соответствующем одному фенильному радикалу на каждое силоксановое звено цепи полимера. В то же время у сополимера полифенилсилоксана с полиалюмофенилсиликсаном отношение C/Si упало с 5,81 до 2,65. Это соответствует окислению примерно каждого второго фенильного радикала. Отношение H/C во всех случаях в процессе термоокислительной деструкции достаточно хорошо сохраняется, что, по-видимому, свидетельствует о том, что имеет место окисление и отрыв целых радикалов, а не только их частей.

Таким образом, из приведенных данных отчетливо видно, что у сополимеров полиорганосилоксанов с полиалюмофенилсиликсаном имеет место более интенсивное окисление фенильных радикалов в процессе

термоокислительной деструкции и наоборот — повышенная устойчивость к термоокислительной деструкции метильных радикалов.

### Экспериментальная часть

Полифенилсиликсан и полиметилсиликсан получали гидролизом фенилтрихлорсилана и метилтрихлорсилана двухкратным количеством воды. Гидролиз проводили в присутствии растворителя толуола.

Фенилнатриевую соль (фенилнатрийоксидосилан) получали взаимодействием раствора полифенилсиликсана в толуоле с водным раствором NaOH (из расчета 1 моль щелочи на одно  $C_6H_5SiO_{1.5}$ -звено цепи полимера) с последующей сушкой продукта реакции при  $60-80^\circ$  в течение 10 час. В полученной в виде белого порошка соли формулы  $C_6H_5Si(OH)_2ONa$  найдено  $12.8 \pm Na$  (вычислено 12,9 %).

Этилнатриевую соль (этилнатрийоксидосилан) получали аналогично из полиэтилсиликсана. В полученной соли формулы  $C_2H_5Si(OH)_2ONa$  найдено  $17.7\% Na$  (вычисленное количество).

Реакцией обменного разложения натриевых солей алкил(арил)тригидроксисиланов диалкил(арил)дихлорсиланами и алкил(арил)трихлорсиланами по приведенной выше схеме были получены следующие полимеры: из фенилнатриевой соли и диметилдихлорсилана — полимер I с выходом 98,9 %;

из фенилнатриевой соли и диметилфенилдихлорсилана — полимер I с выходом 98 %; из фенилнатриевой соли и метилдихлорсилана — полимер II с выходом 96,4%; из фенилнатриевой соли и метилвинилдихлорсилана — полимер III с выходом 89,3%; из фенилнатриевой соли и этилтрихлорсилана — полимер V с выходом 78,3%; из фенилнатриевой соли и фенилтрихлорсилана — полимер VI с выходом 73,4%; из фенилнатриевой соли и винилтрихлорсилана — полимер VII с выходом 58,6%; из этилнатриевой соли и метилфенилдихлорсилана — полимер X с выходом 69,8%.

Полимеры VIII и IX были получены методом, аналогичным описанному ранее [7]. Выход полимера VIII, имеющего консистенцию вязкой жидкости желтого цвета, 63,8 % от теоретического. Полимер IX представляет собой стеклоподобный продукт, обладающий хладотекучестью; выход полимера 75,3 % от теоретического.

Со полимерами I-A, I-B, I-C получали совмещением в растворах полимера I и полиалюмофенилсиликсана в соответствующем соотношении с последующим удалением растворителя и нагреванием сopolимера. Аналогично из полиметилсиликсана и полиалюмофенилсиликсана получали сopolимер M-G, а из полифенилсиликсана и полиалюмофенилсиликсана — сopolимеры Ф-Б и Ф-Г.

Потери в весе полимеров определяли в стеклянных стаканчиках с внутренним диаметром 20 мм и высотой 45 мм. Полимеры применяли в мелко измельченном состоянии. В стаканчик помещали навеску  $1 \pm 0,05$  г. За исходный вес принимали вес навески после предварительной термообработки: в случае определения потерь в весе при  $350^\circ - 10$  час. при  $200^\circ$ , при  $400^\circ - 6$  час. при  $250^\circ$ .

Иследование термомеханических свойств полимеров<sup>1</sup> производили по описанной методике [8] при удельной нагрузке  $\sim 1 \text{ кГ/см}^2$ . Скорость повышения температуры —  $70^\circ$  в час.

### Выводы

1. Впервые установлено, что реакция обменного разложения натриевых солей алкил(арил)тригидроксисиланов диалкил(арил)дихлорсиланами и алкил(арил)трихлорсиланами приводит к образованию полиорганосилоксанов.

2. Синтезированы новые полиорганосилоксаны и изучены их термомеханические свойства и устойчивость к термоокислительной деструкции. Найдено, что введение в полученные полиорганосилоксаны полиалюмограносилоксанов повышает скорость протекания процесса структурирования полимеров.

3. Установлено, что наличие в полимере в значительных количествах полиалюмограносилоксана при термоокислительной деструкции ускоряет процесс срыва фенильного радикала у атома кремния и наоборот — повышает устойчивость метильного радикала к отрыву.

У чистых полимеров наблюдается большая абсолютная величина потерь в весе и более высокие потери кремния, чем у полимеров, содержащих полиалюмограносилоксаны. Это объясняется большей скоростью

<sup>1</sup> Термомеханические кривые сняты Г. Е. Голубковым и Н. П. Гашниковой, которым авторы приносят свою благодарность.

структурирования полимеров в присутствии полиалюмоорганосилоксанов, что уменьшает возможность образования в процессе термоокислительной деструкции низкомолекулярных летучих продуктов и циклических соединений, содержащих кремний.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
8 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, L. Q. Green, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3253, 1949.
2. В. С. Чугунов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1059.
3. Пат. США 2853503, 1958.
4. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, 1959, стр. 146.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, **118**, 1124, 1958.
6. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Высокомолек. соед., **2**, 1071, 1960.
7. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., **2**, 136, 1960.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.

### PHYSICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYORGANOSILOXANES OBTAINED BY DOUBLE DECOMPOSITION REACTION

*A. I. Petrashko, K. A. Andrianov*

#### Summary

New polyorganosiloxanes have been synthesized by double decomposition of the sodium salts of alkyl(aryl)trihydroxysilanes with dialkyl(aryl)dichlorosilanes and alkyl(aryl)trichlorosilanes and their thermomechanical properties and thermooxidative stability have been determined.