

ние при развитии технологических процессов изготовления полупроводников и диэлектриков с использованием электрических внешних полей. Они могут быть учтены и при формировании необходимых физических характеристик (в том числе и вольт-амперных) радиотехнических изделий, таких как электроизолаторы, полупроводниковые диоды, триоды и т. д. Сам факт этих явлений также свидетельствует о том, что информация о них может быть полезна и при развитии проблем наиболее тщательных теоретических и экспериментальных исследований электрических полей, обусловленных микродефектами как вблизи краевых поверхностей материала, так и внутри образцов [1-4].

Автор выражает благодарность А. Н. Губкину и В. А. Оглоблину за предоставленную возможность осуществить экспериментальные исследования.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, П. М. Горбунов, А. Н. Губкин, В. А. Оглоблин, Высокомолек. соед., Б12, 621, 1970.
2. П. М. Горбунов, Каучук и резина, 1971, № 8, 11.
3. Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, серия физич., 32, 1044, 1968.
4. И. М. Лишиц, Я. Е. Гегузин, Физика твердого тела, 7, 62, 1965.

УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ МАГНИЙОРГАНОСИЛОКСАНОВ

*А. А. Жданов, К. А. Андрианов, И. М. Колесников,
Г. М. Панченков, М. М. Левицкий, Н. Н. Белов*

Исследование процессов термического разложения полиметаллооргансилоксанов в окислительной [1] и инертной [2] атмосфере позволило установить зависимость, связывающую термическую стабильность органической группы у атома кремния с ее индукционным влиянием. При этом влияние металла оказывается следующим образом: координация металла с атомом кислорода силоксановой цепи понижает термостабильность групп, обладающих отрицательным индукционным эффектом, и повышает термостабильность групп с положительным индукционным эффектом. Такая закономерность была установлена для полиметаллооргансилоксанов, содержащих элементы, обладающие заметными координационными свойствами (алюминий, титан, олово).

Представляло интерес выяснить, в какой мере сохраняется установленная закономерность в том случае, когда металл в силоксановой цепи обладает относительно малой координационной способностью. В данном исследовании в качестве гетероатома был выбран магний.

Исходные магнийоргансилоксаны были синтезированы реакцией обменного разложения [3] мононаатриевых солей органосилантриолов хлористым магнием. Состав полученных магнийоргансилоксанов приведен в табл. 1.

Для магнийфенилсилоксана определен молекулярный вес криоскопически в бензole (найдено 245, вычислено 238, 65). Для остальных соединений подтверждение их мономерного строения оказалось затруднительным, поскольку все они растворимы лишь в водном спирте. Полученные соединения не стабильны и при хранении постепенно теряют растворимость за счет частичной конденсации гидроксильных групп.

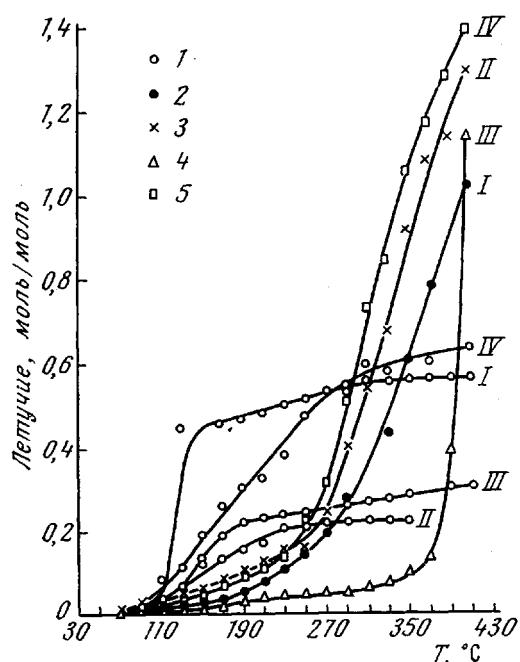
Исследование термической конденсации полученных соединений проводили нагреванием их в токе инертного газа при скорости подъема тем-

пературы 2,5 град/мин с последующим хроматографическим анализом выделяющихся летучих продуктов (табл. 2, рисунок).

Процесс конденсации гидроксильных групп протекает сходным образом для всех исследованных соединений, причем в эту реакцию вовлекается 12–34% исходного количества OH-групп. Процесс выделения углеводородов протекает незначительно вплоть до 230–240°, после чего интенсивность процесса заметно увеличивается. Глубину протекания процесса оценивали количеством выделившегося соответствующего углеводорода (рисунок, табл. 2). Количество выделенного углеводорода несколько больше в случае органических групп, обладающих отрицательным индукционным эффектом, однако оно меняется в незначительных пределах и практически слабо зависит от природы органической группы у атома кремния.

Соотношение летучих продуктов (табл. 2) показывает, что процесс выделения углеводорода в конечном итоге преобладает над процессом образования воды для всех исследованных соединений. Причем в полученном ряду значений не наблюдается строгой закономерности.

Из предыдущих работ [1, 2] по исследованию термостабильности органических групп у атома кремния известно, что в случае полиоргансилоксанов группы с отрицательным индукционным эффектом более тер-



Процесс выделения летучих продуктов при конденсации $[RSi(OH)_2O]_2Mg$ с $R=CH_3$ (I); $CH_2=CH$ (II); C_2H_5 (III) и C_6H_5 (IV):

1 — H_2O ; 2 — CH_4 ; 3 — C_2H_6 ; 4 — C_6H_6 ; 5 — C_6H_5

мостабильны, чем полимеры с группами с положительным индукционным эффектом, причем эта зависимость меняется на обратную в случае полиоргансилоксанов. Полученные результаты показывают, что в данном случае мы имеем ряд соединений, занимающих как бы промежуточ-

Таблица 1

Состав магнийоргансилоксанов $[RSi(OH)_2O]_2Mg$

R	Элементный состав, %							
	C		H		Si		Mg	
	найдено	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
CH ₃	12,63 12,23	11,41 4,52	4,46 4,79	4,79	26,48 26,29	26,68	11,85 12,02	11,65
CH ₂ =CH	19,62 19,93	20,50 4,12	8,93 4,12	4,29	22,53 22,18	23,34	10,68 10,45	10,37
C ₂ H ₅	20,90 21,15	20,14 5,74	5,80 5,74	5,92	24,54 24,35	23,64	10,69 10,98	10,19
C ₆ H ₅	43,46 43,60	43,05 4,35	4,20 4,35	4,22	15,63 15,89	15,79	7,88 7,95	7,26

Таблица 2

Количество и соотношение летучих продуктов при конденсации
 $[RSi(OH)_2OB]_2Mg$

R	Количество израсходованных групп, мол. %			R	Мольное соотношение $H_2O : RH$		
	OH						
	на образование H_2O	на образование RH	суммарное				
CH_3	28,6	24,5	53,1	48,1	1:1,68		
$CH_2=CH$	12,0	32,4	44,4	64,9	1:5,4		
C_2H_5	15,0	28,5	43,5	57,1	1:3,8		
C_6H_5	34,0	34,8	68,8	69,7	1:2,05		

ное положение между двумя рассмотренными ранее группами соединений.

Такое нивелирование свойств органических групп у атома кремния происходит в данном случае потому, что исследованные магнийоргансилоксаны содержат в качестве гетероатома магний, обладающий существенно более низкой координационной способностью, чем исследованные ранее в аналогичных соединениях алюминий, титан и олово [4]. Полученные результаты, на наш взгляд, дополнительно подтверждают предложенную ранее схему термической устойчивости органических групп у атома кремния в полиорганометаллоксанах.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., 6, 1505, 1964.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Г. М. Панченков, И. М. Колесников, М. М. Левицкий, Е. Г. Рупп, Высокомолек. соед., A17, 108, 1975.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
4. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 541.64 : 536.58

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛАКРИЛАТОВ И ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон

Установление определенной аналитической зависимости между такими термодинамическими параметрами, как температура, энталпия, энтропия плавления и числом атомов углерода в молекулах длинноцепочечных соединений (*n*-парафины [1], *n*-алифатические спирты [2]) представляют значительный научный интерес в силу предсказательной значимости таких соотношений.

Известно, что для гомологического ряда *n*-парафинов соотношение между длиной молекул *n* и температурой плавления $T_{пл}$ парыфина лучше всего описывается уравнением

$$T_{пл} = T_{пл}^{\circ} \left(\frac{n+a}{n+b} \right), \quad (1)$$

где *a* и *b* — константы, $T_{пл}^{\circ}$ — так называемая предельная температура (или температура конвергенции), соответствующая плавлению парыфина с бесконечно большим молекулярным весом, в пределе это $T_{пл}$ полиэтилена