

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ: ЗАРОЖДЕНИЕ И РАЗВИТИЕ

К 100-летию со дня рождения академика  
К.А.Андреянова (1904–1978)\*



**В**ыдающегося отечественного химика Кузьму Андреяновича Андреянова можно по праву отнести к ученым, вписавшим новую главу в химическую науку. Развивать новое направление всегда нелегко и трудно вдвойне, если существует убеждение, что выбранный класс соединений неперспективен. Именно такую точку зрения высказал в свое время английский химик Ф.Киппинг (1863–1949). Он изучал кремнийорганические соединения в течение десятилетий и в итоге пришел к убеждению, что этот класс веществ особого интереса не представляет.

Действительно, если возлагать надежды на кремний как на аналог углерода, то выстроить параллельную органическую химию таким путем не удастся. Химику порой необходимо почувствовать, в какой форме тот или иной элемент сумеет проявить свои лучшие свойства. В данном случае ответ подсказала сама природа: если в царстве органических соединений неизменный напарник углерода – водород, в мире минеральных веществ излюбленный спутник кремния – кислород. В одной из ранних работ (1939) Андреянов писал: «По теплостойкости идеальным является плавный кварц, имеющий к тому же хорошие электрические свойства, однако он не обладает гибкостью. Превосходный и пластичный диэлектрик – полистирол – недостаточно устойчив к температуре. Решение важной народно-хозяйственной задачи зависит от разработки подходящих способов получения новых искусственных диэлектриков, молекулы которых одновременно содержали бы силоксановые связи, характерные для кварца, и связи, характерные для органического соединения углеводородного типа».

У Андреянова было редкое сочетание таланта синтетика и интуиции химика, прекрасное знание возможностей химической отрасли промышленности и потребностей народного хозяйства.

По существу, он создал отечественную школу кремнийорганической химии. Его трудовой путь, не совсем типичный для академического ученого, представляет собой историю развития химии полиорганосилоксанов и зарождения всей отечественной промышленности кремнийорганических соединений от получения исходных мономерных органохлорсиланов до производства кремнийорганических жидкостей, лаков, каучуков и смол.

**А**ндреянов родился 28 декабря 1904 г. в деревне Кондраково Погорельского района Калининской области. В 1920 г. окончил сельскую школу и затем в течение трех лет работал делопроизводителем в волостном исполнительном комитете. В течение последующих трех лет учился в Ржевском педагогическом техникуме, после окончания которого (1926) стал студентом химического факультета Московского государственного университета.

Будучи студентом последнего курса (1929), он начал работать в лаборатории электроизоляционных материалов Всесоюзного электротехнического института. В стенах этого института сформировались основные научные пристрастия Андреянова. Начав с должности лаборанта, он со временем становится научным руководителем отдела электрической изоляции. С этого времени вся научная деятельность Андреянова оказалась неразрывно связанной с химией высокомолекулярных соединений.

За исследование кинетики конденсации одноатомных фенолов с альдегидами в 1936 г. ему была присуждена ученая степень кандидата технических наук. В эти годы основные научные интересы ученого были связаны с электропромышленностью. Требовались теплостойкие жидкие диэлектрики, которые можно было бы использовать в качестве негорючего трансформаторного масла, а также для пропитки статических конденсаторов. В результате исследований разработан метод синтеза полихлордифенила.

Уже в эти годы проявилась исключительная способность Андрианова доводить лабораторные разработки до промышленного внедрения. Задача была решена в две стадии: сначала пиролиз бензола до дифенила с использованием шамотного катализатора (в отличие от американской технологии, где пиролизовали пары бензола барботированием через расплавленный свинец) и затем хлорирование дифенила в среднем до 3–3,5 атома хлора на молекулу дифенила. Технология была успешно освоена в Дзержинске. Трансформаторные масла и конденсаторные жидкости под марками «Совол» и «Совтол» («Совол» – сокращение слов *Soviet Oil*, а «Совтол» – тот же продукт с добавкой несимметричного трихлорбензола для повышения диэлектрической проницаемости) по своим электрическим характеристикам оказались оптимальными жидкими диэлектриками и нашли широкое применение в электропромышленности.

Драматизм ситуации состоял в том, что в те годы никто не задумывался о связи между полихлордифенилом и диоксином. Экологическая опасность производства таких соединений в промышленных масштабах стала понятна много позднее. Однако Андрианов благодаря последующим работам в кремнийорганической химии сумел найти полноценную и в то же время безопасную замену хлорированному дифенилу.

Важное направление научного поиска ученого тех лет – создание новых электроизоляционных материалов. Применявшиеся в то время для покрытия проводов масляно-алкидные лаки на основе глицерина, фталевого ангидрида и различных растительных масел обладали низкой механической прочностью.

Андрианову удалось получить полимер, в котором хорошо сочетались высокая адгезия (прилипаемость) к металлу и механическая прочность с необходимой пластичностью и устойчивостью к действию температуры. Результатом этих исследований стала разработка промышленного производства поливинилформальэтилаля (материал «Винифлекс») с высокой адгезией к металлам. Он нашел широкое применение в производстве электрической изоляции и долгое время оставался одним из важнейших полимерных материалов, применяемых для изготовления эмалированных проводов.

Успех окрылил молодого ученого, хотя внутренне он понимал, что найденное решение проблемы отнюдь не кардинальное. В это время его все больше занимает проблема создания высокомолекулярных соединений с более высокой теплостойкостью, чем известные органические полимеры. В 1935 г. Андрианов выдвинул смелую идею создания полимеров, цепи молекул которых построены из атомов кремния и кислорода. Замысел оказался необычайно плодотворным, и его воплощению Андрианов посвятил все последующие годы.

Если степень кандидата технических наук он получил за исследование органических полимеров, то тема докторской диссертации – «Исследование в области кремнийорганических полимеров» (1945) – знаменовала мощное наступление на новую, неизведанную область. Последовавшие затем фундаментальные исследования положили начало созданию новой области химии полимеров с неорганическими главными цепями молекул. Эти исследования стали базой, на которой выросла отечественная промышленность кремнийорганических мономерных и полимерных соединений.

Фундаментальные исследования закономерностей образования органосилоксановых цепей были начаты Андриановым в то время, когда еще не были известны высокополимерные соединения такого состава.

В 1946 г. он становится научным руководителем лаборатории Всесоюзного института авиационных материалов (ВИАМ) и в том же году профессором кафедры электроматериаловедения в Московском энергетическом институте (МЭИ). Свой курс лекций по технологии электроизоляционных материалов в МЭИ он всегда начинал словами: «Как только человечество осознало огромные возможности использования электрической энергии для прогресса в развитии общества, оно тут же столкнулось с необходимостью направить ее в нужное русло и исключить возможность рассеяния электрической энергии в пространстве. Именно по этой причине родилась наука об электроизоляционных материалах, которая, несмотря на ее кажущееся второстепенное значение, занимает одно из первенствующих положений в электротехнике».

В 1953 г. Андрианова избирают членом-корреспондентом АН СССР.

Прошедшие годы были периодом энергичного поиска и последующего использования в практике новых типов полимеров. Стремясь найти быстрые технические решения, Андрианов тем не менее отчетливо понимал, что дорога к серьезным достижениям проходит через глубокие фундаментальные исследования, зачастую отвлеченные и не дающие конкретного практического результата, но являющиеся необходимой основой будущего здания.

С 1954 г. научная жизнь ученого перемещается из стен отраслевых институтов в Академию наук. Он занимает должность заведующего лабораторией кремнийорганических соединений Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) РАН, работой которой руководил до последних дней. Параллельно с этим Андрианов заведовал кафедрой синтеза элементоорганических и неорганических полимеров Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова (с 1959 г.).

В 1964 г. Андрианов был избран действительным членом Академии наук СССР. В 1968 г. по его инициативе был создан Научный совет по синтетическим материалам при Президиуме АН СССР, на базе которого вскоре возник Институт синтетических материалов АН СССР.

**О**становимся подробнее на некоторых этапах творческого поиска и основных научных результатах, которые принесли Андрианову признание не только в российской, но и в мировой науке.

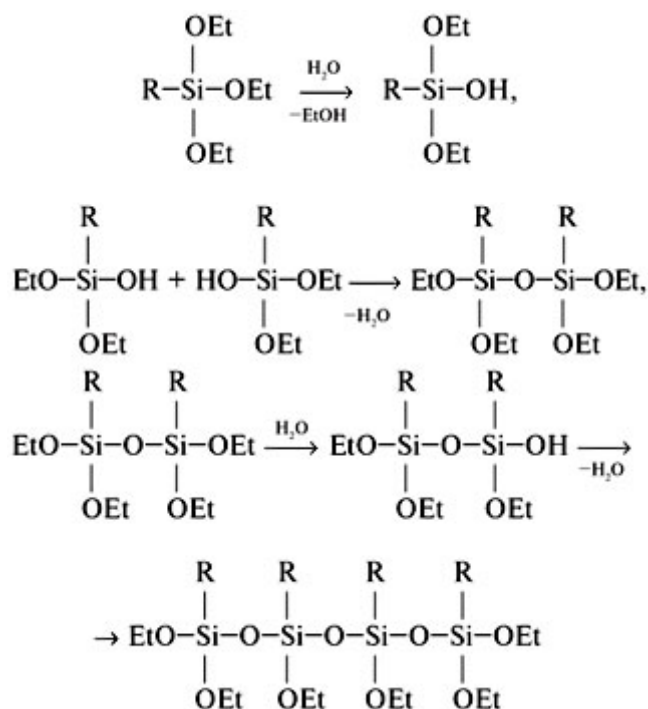
Проблема создания кремнийорганических полимеров вызвала необходимость проводить научные исследования, которые могли обеспечить прочную сырьевую базу. Андрианов разработал метод синтеза четыреххлористого кремния прямым хлорированием ферросилиция. В результате было создано промышленное производство четыреххлористого кремния. Такое производство заложило основы промышленного получения тетраэтоксисилана прямой этерификацией четыреххлористого кремния этанолом.

Начавшееся затем широкое применение тетраэтоксисилана для изготовления форм в прецизионном литье позволило широко применять прогрессивные методы изготовления сложных деталей в машиностроительной отрасли промышленности. Далее последовало планомерное изучение различных способов синтеза кремнийорганических (содержащих связь Si–C) соединений.

Исследуя взаимодействие магнийорганических реагентов с кремнийорганическими мономерами, Андрианов установил, что диэтиловый эфир в реакции Гриньяра может быть заменен каталитическими количествами эфиров *орто*-кремниевой кислоты. Это позволило перенести реакцию Гриньяра, до того считавшуюся крайне нетехнологичной, на промышленные установки. В результате стало возможным проводить процесс в среде инертных растворителей. Как следствие, значительно уменьшилась опасность процесса, и открылся путь промышленного синтеза кремнийорганических мономеров.

Начиная с конца 1930-х гг. ученый публикует серию работ, описывающих гидролиз органоалкоксисиланов и последующую конденсацию возникших силанольных групп. Своеобразие

этого процесса состоит в том, что на первой стадии вода вводится как реагент, а на второй стадии она выделяется в качестве продукта конденсации. Далее вода вновь участвует в процессе как реагент. Вся вода, введенная в систему, постепенно преобразуется в атомы кислорода силоксановых связей. Это позволило регулировать длину получаемых органосилоксановых цепей, варьируя соотношение исходных реагентов. Фактически это были первые кремнийорганические полимеры – силоксановые цепи, обрамленные органическими группами:



Перспективность нового класса полимеров первое время не была очевидной. На защите Андриановым докторской диссертации один из оппонентов, заведующий кафедрой пластмасс Менделеевского института профессор Г.С.Петров, высоко оценил работу. В то же время, как специалист в области фенолальдегидных полимеров, в частной беседе он высказывал недоумение, зачем Кузьме Андриановичу надо было выходить на защиту с какими-то никому не известными кремнийорганическими полимерами, когда у него есть такой интересный круг работ по фенолальдегидным смолам или, наконец, по «Соволу». Тем не менее в других странах эти работы были отмечены и по-своему оценены, что привело к некоторым драматическим событиям в жизни Андрианова.

**К**рупнейший американский химик-кремнийорганик Юджин Рохов в начале 1940-х гг. пытался запатентовать в Германии способ получения полидиметилсилоксанов методом гидролитической поликонденсации диметилдихлорсилана, а также его этоксипроизводных. В патентной заявке было сказано, что реакция протекает ступенчато с образованием силанолов и затем силоксанов.

Запатентовать этот метод в Германии Рохову не удалось. Дотошные и скрупулезные немецкие эксперты отказали Рохову по той причине, что патентуемый принцип получения полисилоксанов был описан Андриановым еще в 1938 г. (в Журнале общей химии). Несмотря на возражения Рохова, что Андрианов работал с триэтоксипроизводными силанов (речь шла о схеме реакций, показанных выше), а он – с диметилдихлорсиланом, немцы отвечали, что речь идет о принципе образования полимерной цепи. Эксперты считали, что при гидролизе функциональной группы у кремния и последующей конденсации продуктов гидролиза не важно, какая это группа – этоксильная или атом хлора. Обе стороны отстаивали свою точку зрения, причем немцы, как камень против косы, выставляли работы Андрианова, высоко их оценивая и находя в них сильную аргументацию для своих возражений. Естественно, сам он ничего не знал об этой переписке.

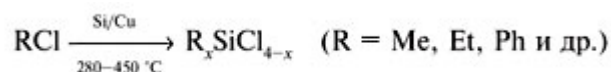
После того как США вступили в войну против Германии, переписка и споры прекратились. Все это могло кануть в небытие, если бы не зоркий глаз КГБ, в руки которого после войны попали архивы патентного управления немецкого рейха. В одном из дел следователи обнаружили фамилию Андрианова, причем она фигурировала в переписке между патентным управлением Германии и американской фирмой *Corning Glass* (позже ставшей *Dow Corning*).

Вскоре после войны Андрианов был вызван на Лубянку. Следователь мягко и внимательно расспросил его о том, что такое кремнийорганические полимеры, какое значение они имеют в народном хозяйстве вообще и для оборонной отрасли промышленности в частности и какую роль сыграл ученый в их развитии. Поблагодарив за популярную лекцию, следователь отметил высокую гражданскую позицию ученого – первооткрывателя этого научного направления и настолько заинтересовался проблемой, что пожелал встретиться еще раз через неделю.

В следующий раз беседа была совсем недружелюбной (стиль работы этого ведомства предполагал при первой беседе усыпить бдительность подозреваемого). Следователь сразу поставил конкретный вопрос: в какой степени работы Андрианова в области кремнийорганических полимеров способствовали укреплению военной мощи фашистского рейха? Где было гражданское сознание ученого, когда он, предвидя большую значимость кремнийорганических полимеров, опубликовал перед войной основополагающие работы, показав тем самым врагу важные направления исследований? И наконец, в какой мере своими осознанными или неосознанными действиями он нанес ущерб обороноспособности нашей Родины?

Андрианов доказывал, что перед войной никто и не помышлял о важном оборонном значении этих полимеров, более того, его критики считали, что «кремнийорганика» бесперспективна. Не ясно, помог ли здравый смысл следователя или иные обстоятельства (к этому времени Андрианов был уже дважды лауреатом Сталинской премии), но ему удалось избежать участи некоторых крупных отечественных химиков, таких, как академики В.М.Родионов и Г.А.Разуваев, которые были репрессированы на основании приблизительно таких же «неопровержимых» доводов.

В конце 1930-х гг. Рохов (тот, что пытался запатентовать гидролитическую поликонденсацию) предложил перспективный способ получения соединений, содержащих связь Si–C, каталитическим взаимодействием кремния с органогалогенами, так называемый прямой синтез, позволивший получать органохлорсиланы:



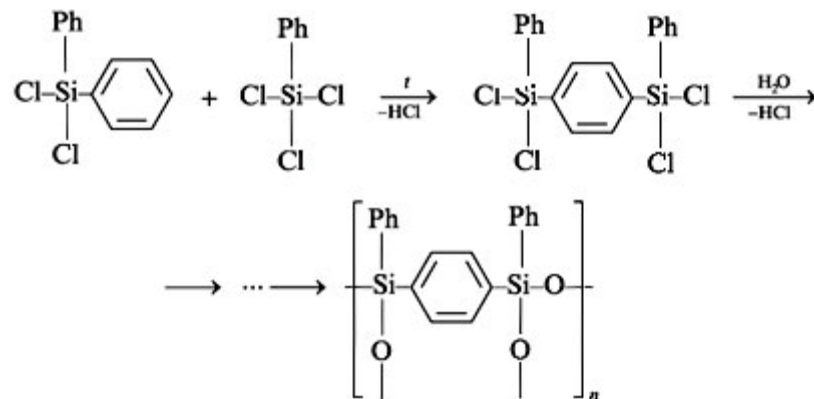
Вместо реакции Гриньяра был найден универсальный и технологичный способ формирования связи Si–C. Со временем органохлорсиланы стали основными исходными продуктами при синтезе разнообразных кремнийорганических соединений.

Андрианов довольно быстро оценил новый метод. Сразу после окончания войны, в 1945 г., по его настоянию на Кусковском химическом заводе была организована отраслевая лаборатория по кремнийорганическим соединениям. Школой Андрианова были проведены основополагающие исследования по прямому синтезу, в которых были отработаны условия получения кремний-медного сплава и самого прямого синтеза. Результатом стало создание технологии промышленного производства органохлорсиланов, реализованное вначале на Кусковском химическом заводе, а позже на различных заводах страны. Первую отработку технологии проводили в ВИАМе, где имелось опытное производство по синтезу мономеров и полимеров, а также установки для переработки полимеров в материалы.

**Обзор научного пути Андрианова** немислим без упоминания имен его сотрудников и коллег. Многие из них стали авторитетными учеными, продолжавшими работать в кремнийорганике.

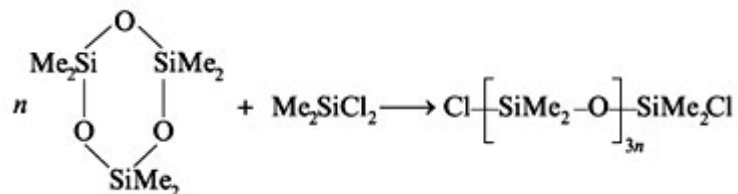
С.А.Голубцов руководил работами по прямому синтезу органохлорсиланов в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС).

Андриановым совместно с В.М.Котовым было найдено, что пиролиз фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана приводит к соединениям, в которых атомы кремния соединены через фениленовый мостик:



Гидролиз полученных соединений и последующая термическая конденсация приводят к получению полифенилфениленсилоксанов, обладающих высокой теплостойкостью. Их используют при производстве антифрикционного материала, снижающего сухое трение.

Андрианов с В.В.Северным осуществили изящную реакцию теломеризации диметилциклосилоксанов:



Эта реакция представляет собой удобный метод получения силоксановых олигомеров заданной длины с различными функциональными группами на концах цепи.

Особую привязанность Андрианов испытывал к химии полиорганосилоксанов – полимеров, цепи которых построены из чередующихся атомов кислорода и кремния и обрамлены различными органическими группами. В развитии и становлении этой области химии ему принадлежит выдающаяся роль. В его трудах и работах его учеников химия полиорганосилоксанов получила наибольшее развитие. В настоящее время это крупный класс полимеров, имеющих исключительно важное научное и техническое значение.

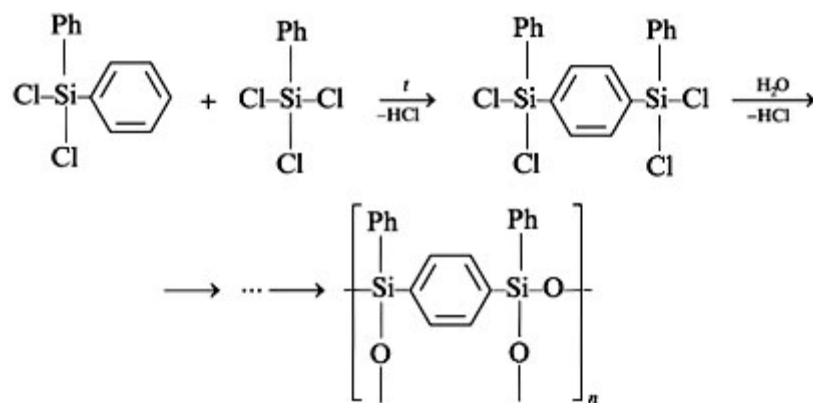
Андрианов совместно с Н.С.Лезновым создал новый тип гидравлических жидкостей и смазочных масел на основе полидиэтилсилоксанов, которые стали широко применять в авиации. Примечательно, что была разработана и технология их производства.

На основе продуктов гидролиза хлорированного фенилтрихлорсилана была создана высокополярная жидкость для заливки конденсаторов, которая смогла полностью вытеснить экологически неблагоприятный «совол».

Адриановым в сотрудничестве с Б.А.Измайловым были разработаны кремнийорганические жидкости и масла новых марок с улучшенными смазывающими свойствами за счет объемных алифатических групп ( $C_6H_{13} - C_9H_{19}$ ), соединенных с атомами кремния.

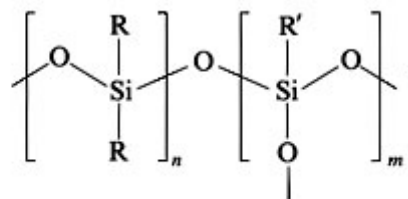
Другое направление исследований позволило решить проблему создания нагрево- и влагостойкой изоляции. В довоенное время верхом совершенства считался класс изоляции «С», допускавший длительную (несколько лет) работу при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Развитие электротехники поставило задачу создать новые классы изоляции «F» и «H», которые предусматривали длительную рабочую температуру соответственно при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  и  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . На основе полиорганосилоксанов удалось разработать целый комплекс полимеров и материалов (пропиточные и покровные лаки, компаунды, пресс-композиции), соответствующие самым высоким требованиям электротехнической отрасли промышленности, был создан новый класс изоляции «H».

В основе синтеза новых изоляционных материалов лежал согидролиз органохлорсиланов с различным органическим обрамлением у атома кремния. Варьируя соотношение исходных реагентов, можно было получать широкий спектр полиорганосилоксанов с различными свойствами:



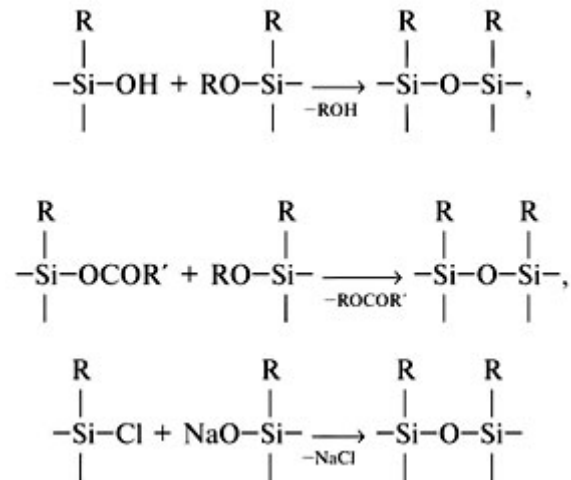
Так появились кремнийорганические лаки, которые сыграли большую роль в становлении промышленности кремнийорганических электроизоляционных материалов. Они и в настоящее время выпускаются крупнотоннажными партиями.

Адрианов понимал, что согидролиз органохлорсиланов дает полимеры с неупорядоченным чередованием звеньев. Чтобы в полной мере реализовать скрытые возможности таких соединений, нужен был другой метод синтеза. Осуществить этот замысел ему при жизни не удалось. Позже один из его учеников – Б.Г.Завин (ныне заведующий лабораторией кремнийорганических соединений ИХЭОС РАН) обнаружил, что те же самые исходные соединения, объединенные поблочно, образуют другие по свойствам полимеры, «работающие» как лаковые покрытия, имеющие самостоятельную конструкционную прочность:



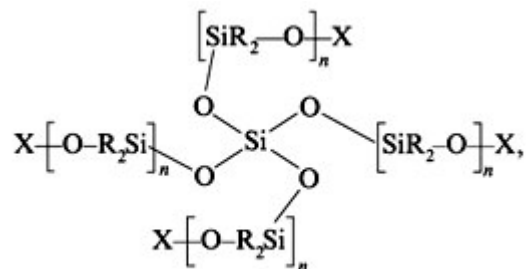
где  $n = 10-40$ ,  $m = 5-10$

Вслед за гидролитической конденсацией были найдены и подробно изучены различные виды гетерофункциональной поликонденсации, приводящие к формированию силоксановых связей:



Изучение механизмов этих реакций с использованием разнообразных кремнийорганических мономеров позволило Андрианову сформулировать четкие принципы образования полисилоксановых структур различного типа. В результате были разработаны методы синтеза линейных и разветвленных олигомеров, способных в результате полимеризации и поликонденсации переходить в высокомолекулярные соединения с определенными техническими свойствами. Все эти фундаментальные исследования, как правило, приводили к созданию новых материалов – таков был стиль работы Андрианова. Размах и диапазон исследований поистине впечатляющий.

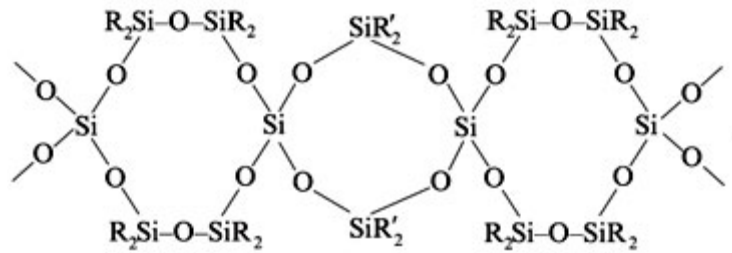
Различные структурные варианты соединения силоксановых фрагментов были реализованы на примере разветвленных и крестообразных полимеров с концевыми функциональными группами:



где X = H, Ac

Путем соконденсации подобных олигомеров ( $n < 15$ ) получают сетчатые полимеры, у которых сшивающие силоксановые мостики также имеют полимерный характер. Полимеры термоэластичны и обладают высокими диэлектрическими показателями. На основе подобных систем были созданы: клеевой состав, смазочный материал, стеклотекстолит, полимеркерамический материал, резиновая композиция с повышенной теплостойкостью и хорошими диэлектрическими и механическими характеристиками.

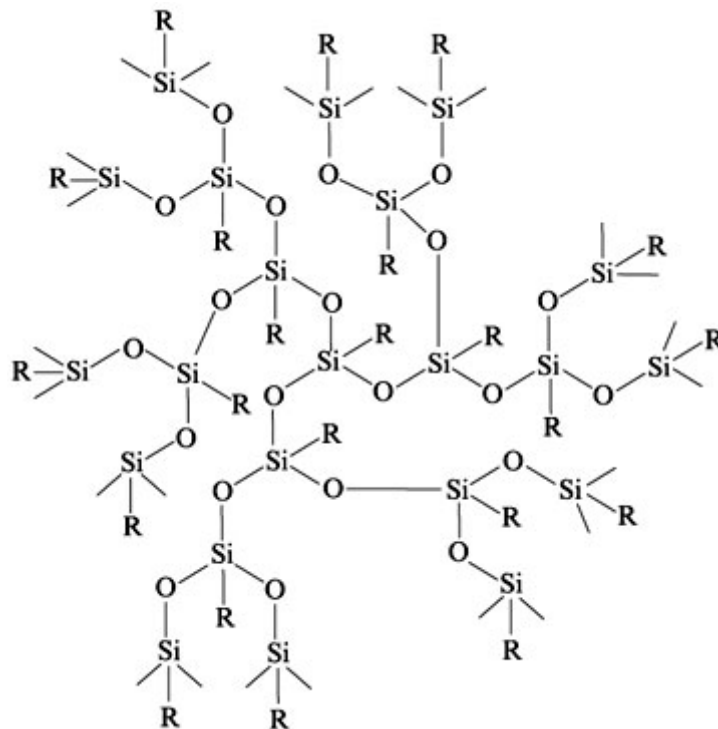
Помимо прикладной значимости полифункциональные силоксановые системы оказались интересными объектами, изучение которых позволило обнаружить их отличие от традиционных органических полимеров. Более детальное исследование конденсации крестообразных олигомеров типа  $[\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{Si}]_4$  показало, что полимеры с сетчатой структурой молекул образуются лишь при значительной длине силоксановых ветвей ( $n > 6$ ). При более низких значениях  $n$  образуются растворимые полимеры, что объясняется реакцией внутримолекулярной циклизации. Так был открыт путь к получению полимерных цепей иного типа – спироциклических:



где R, R' = Me, Et, Ph

Возможности пространственной организации силоксановых звеньев безграничны. Ученик Андрианова А.М.Музафаров (в настоящее время заведующий лабораторией Института синтетических материалов РАН) синтезировал силоксановые дендримеры – полимеры, молекулы которых похожи на ветвящееся дерево (см. структуру вверху).

Один из важнейших способов синтеза высокомолекулярных полиорганосилоксанов – ионная полимеризация органосилоксановых циклов, которая также была подробно изучена Андриановым и его учениками. Найденные закономерности позволили предложить наиболее общую схему процесса, включающую образование комплекса органоциклосилоксанов с катализаторами. Разработанные представления легли в основу современного взгляда на механизм анионной полимеризации циклических силоксановых систем.



Изучение физико-химических свойств полиорганосилоксанов продемонстрировало их оригинальную полимерную природу. Исследования линейных гибкоцепных полидиметилсилоксанов в широком интервале молекулярных масс позволили влиять на надмолекулярные структуры и изменять физико-механические свойства вещества.

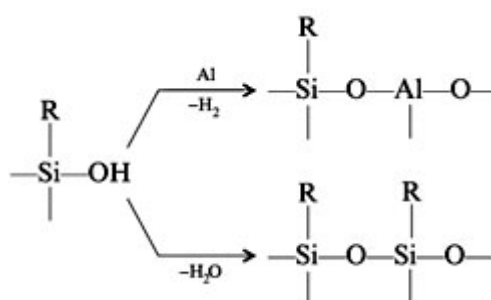
Изучение фазовых состояний линейных полиорганосилоксанов помогло найти целый ряд интересных закономерностей. Скорость кристаллизации наполненных полиорганосилоксанов сильно зависит от количества наполнителя. Это связано с протеканием конкурирующих процессов.

Например, действие наполнителя как гетерогенного зародышеобразователя уменьшает подвижность макромолекул и замедляет скорость процесса.

Исследование фазовых превращений полидиметилсилоксана показало, что по мере увеличения молекулярной массы наблюдается переход от кристаллизации со складыванием макромолекул к кристаллизации с полностью выпрямленными макромолекулами. Была также установлена универсальная зависимость температуры плавления кремнийорганических полимеров от растягивающего напряжения, благодаря чему стало возможным предсказывать температурную область высокоэластического состояния независимо от химического строения этих полимеров и присутствия различных ингредиентов.

**К**онец сороковых годов был связан с появлением реактивной авиации. В результате стали актуальны проблемы создания неметаллических материалов, выдерживающих неведомые ранее высокие энергетические нагрузки. Необходимо было создать покрытия по металлу с длительной теплостойкостью при 350–400 °С, защищающие части реактивных двигателей от термической и газовой коррозии. Задача казалась неразрешимой. Применявшиеся в то время модифицированные алкидно-масляные покрытия выдерживали в лучшем случае 220 °С. В качестве полимерной основы Андрианов и его ученик А.А.Жданов (этот творческий союз продолжался более тридцати лет) выбрали полифенилсилоксаны. Поиски привели к покрытию на основе полифенилсилоксана, наполненного алюминиевой пудрой. Такое покрытие выдерживало нагревание до 450 °С, хорошо держалось на поверхности металла и обладало высокой прочностью.

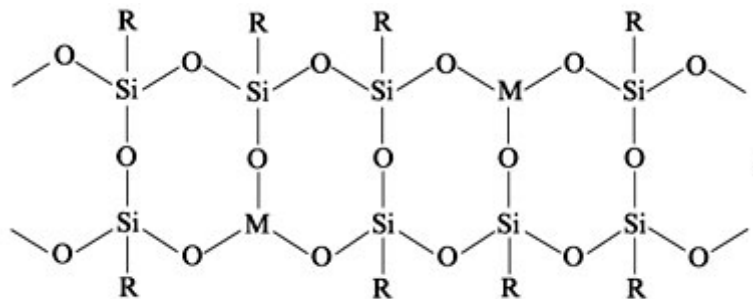
Разработка исключительно удачного материала, названного ФГ-9 и получившего широкое применение в авиационной отрасли промышленности, не помешала авторам сосредоточиться на химизме процесса. Было очевидно, что в данном случае идут процессы, которые в корне изменяют свойства покрытия. Удалось установить, что алюминий взаимодействует с гидроксильными группами полиорганосилоксана, образуя алюмосиликатный скелет. Такой ход процесса удалось подтвердить исследованием реакции металлического алюминия с целой гаммой силанолов. Количество выделяющегося водорода указывало, какой из двух конкурирующих процессов в каждом конкретном случае преобладает – взаимодействие гидроксильных группы с алюминием или их конденсация между собой с образованием силоксановых связей:



Так были получены первые металлоорганосилоксаны. Вслед за этим постепенно начала складываться концепция, рассматривающая их как новый класс полимерных соединений. Изучать такие объекты Андрианов предложил Жданову. В развитии этого направления как бы реализовалась вторая подсказка природы: диоксид кремния в окружающем нас мире часто предстает в виде металлосиликатов, которые составляют более 50% земной коры.

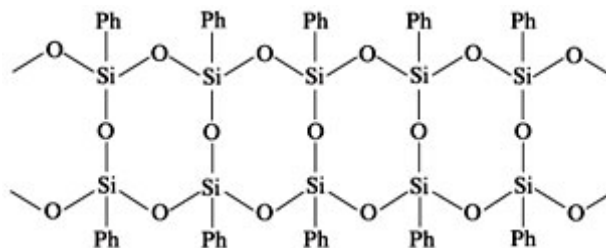
Поиски привели к достаточно простому и технологичному способу получения полиалюмоорганосилоксанов – согидролизом органотрихлорсиланов с галогенидом алюминия. Свойства полиметаллоорганосилоксанов заметно отличались от хорошо изученных к этому моменту органосилоксанов. Эти полимеры легко растворялись в органических растворителях, но не переходили в вязкотекучее состояние при повышении температуры. Степень завершенности конденсации, оцениваемая по количеству остаточных гидроксильных групп, была исключительно

высокой, что никак не позволяло ожидать растворимости этих соединений. Объединив накопленный опыт, полученные экспериментальные данные и интуицию, авторы сделали смелое предположение – цепи этих полимеров построены из конденсированных циклов:



где R=Me, Ph

Возможность существования полимерных цепей такого типа ранее никто даже не предполагал, идея была настолько неожиданной, что, мягко говоря, не встретила никакой поддержки. Помимо косвенных доказательств получить другие подтверждения структуры было затруднительно. Поскольку эти соединения имели небольшую молекулярную массу, классические полимерные методы исследования в данном случае «не работали». Спустя семь лет был получен полифенилсилоксан (не содержащий металла), также имеющий циклоконденсированные полимерные цепи:

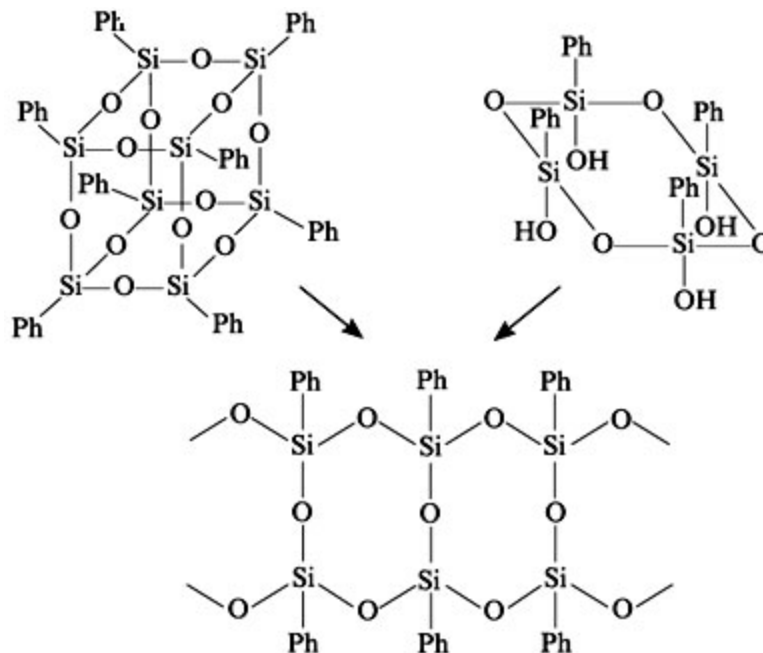


Его молекулярная масса достигала 1 000 000, и потому надежное доказательство строения (в соавторстве с В.Н.Цветковым) гидродинамическими и динамооптическими методами оказалось возможным. Такие полимеры стали называть лестничными. В настоящее время это самостоятельный класс, включающий как органические, так и элементоорганические полимеры.

Позже было получено дополнительное подтверждение лестничного строения металлосилоксанов: практически из тех же самых исходных соединений удалось синтезировать индивидуальные кристаллические металлосилоксаны, построенные из конденсированных циклов. В этом случае доказательство строилось на результатах рентгеноструктурного анализа. К сожалению, Андрианову уже не довелось узнать о подтверждении его смелой гипотезы.

Одно время Андрианов был очень увлечен силоксановыми лестничными полимерами. Упомянутый выше лестничный полифенилсилоксан производил впечатление на каждого химика-полимерщика тем, что образовывал прочные пленки с температурой стеклования выше 400 °С, в открытом пламени размягчался, но не горел и не разрушился.

Андрианову удалось расширить диапазон способов получения лестничного полифенилсилоксана. Сначала полимер получали высокотемпературной конденсацией продукта гидролиза фенилтрихлорсилана, позже его удалось синтезировать полимеризацией кристаллического октамера, имеющего кубановое строение, а также конденсацией циклического тетрасиланола:



Исследования синтеза и свойств лестничных полимеров, содержащих у атома кремния наряду с фенильными группами группы иного состава (работы в соавторстве с Н.Н.Макаровой, В.С.Тихоновым и другими), позволили Андрианову установить ряд закономерностей образования лестничной структуры. Наиболее благоприятные условия для ее образования возникают при введении двойной связи в углеводородную цепь заместителя в  $\alpha$ -положение к атому кремния либо при введении в фенильную группу заместителей в метаположение относительно атома кремния.

Удалось выяснить, что природа гибкости лестничной полимерной молекулы иная, чем у линейных полимеров, механизм ее не поворотнo-изомерный, а микроформационный – за счет искажений валентных углов в процессе термических колебаний атомных групп.

Основной трудностью при использовании производимых промышленностью кремнийорганических смол было их замедленное отверждение. Это крайне затрудняло переработку силиконовых полимеров в изделия по современным технологиям. Основная причина заключалась в том, что в процессе их синтеза происходила потеря функциональных групп за счет внутренней циклизации. Андрианов с Ждановым предположили, что полиметаллосилоксаны могут способствовать раскрытию и полимеризации циклов, действуя, как обычные алюмосиликатные катализаторы. Опыты показали, что полиалюмоэтилсилоксаны эффективно ускоряли полимеризацию разветвленных полиорганосилоксанов. Для практических целей этого было вполне достаточно, но хотелось иметь представление о механизме их действия.

Основная идея состояла в том, что алюминий в полиметаллоорганосилоксанах действует по обычной схеме: расщепляет связь Si–O–Si и вызывает перестройку цепей. В этом случае введение в систему соединений, способных образовывать комплексы с атомом алюминия, должно влиять на скорость полимеризации. Идею удалось изящно подтвердить. Пиридин ингибировал полимеризацию пропорционально введенному количеству. Когда содержание пиридина было эквивалентно содержанию алюминия в полиалюмоэтилсилоксане, композиция вела себя так, как будто не содержала никакого катализатора, и время полимеризации измерялось часами. В отсутствие же пиридина полимеризация заканчивалась в несколько минут.

Производство полиалюмоэтилсилоксана было освоено на Кусковском заводе (продукт К-16). Позже были разработаны технологии получения других полиметаллоорганосилоксанов, их производство было налажено на ряде химических заводов.

**В** одной статье невозможно охватить весь круг научных интересов Андрианова. За рамками повествования остались работы по органосилазанам, органосилазаоксанам и по органонеорганическим полимерам, содержащим в составе полимерной цепи органические и силоксановые фрагменты, и многое другое.

Андрианов был необычайно самобытен, со своим научным задором, большой энергией и настойчивостью в исследованиях. Он не любил слов «нельзя», «невозможно». Постоянное стремление преодолевать трудности дало ему возможность достичь многого. Он вообще любил все делать быстро, убеждать всех в полезности и исключительности принятого технического решения. По словам Жданова, он был подобен Наполеону, который говорил: «Сначала начнем сражение, а потом посмотрим, что из этого получится». Упорство и решительность в поисках позволило Кузьме Андриановичу найти ту не изведанную ранее химическую нишу, в которой на какой-то период времени он оказался безраздельным властителем умов.

Будучи руководителем большого научного направления, возглавляя лабораторию, кафедру и несколько научных советов при Президиуме АН СССР, он постоянно интересовался повседневными результатами синтетиков, прекрасно помнил тематику работы каждого сотрудника. Например, он мог прийти в лабораторию и, подойдя к сотруднику, спросить: «Готовы ли результаты анализа того циклосилоксана, который вы перегоняли на прошлой неделе?»

Он сумел собрать вокруг себя первоклассных специалистов и всегда выступал в их защиту, несмотря на то, что в те времена это было небезопасно. Вот лишь несколько примеров. Среди его сотрудников был А.К.Варденбург (родом из поволжских немцев), талантливый инженер в области электрической изоляции, впоследствии доктор наук. Во время войны Варденбургу грозила Караганда, но Кузьма Андрианович за него поручился и этим спас от высылки.

Другой его сотрудник, И.В.Афанасьев, был «виноват» перед властью тем, что во время войны оказался на оккупированной территории. По этой причине ему нельзя было работать на режимном предприятии (в ВИАМе). Андрианов за него поручился в отделе кадров.

М.В.Соболевский, начинавший свою работу под руководством Андрианова и ставший впоследствии крупным специалистом-кремнийоргаником, не имел высшего образования. Андрианову удалось получить для него в Высшей аттестационной комиссии разрешение на защиту кандидатской диссертации без вузовского диплома. Позже Соболевский возглавил крупный отраслевой институт ГНИИХТЭОС, ориентированный в первую очередь на разработку технологических процессов в кремнийорганической химии.

У Кузьмы Андриановича, постоянно занятого любимым делом, дома была небольшая коллекция картин – подлинники русских мастеров живописи, среди которых предметом его гордости был один из этюдов А.К.Саврасова. По словам родственников, он был страстным грибником.

Андрианов не только создал новую главу в химической науке, но и фактически сформировал школу отечественных химиков-кремнийоргаников. Под его руководством было защищено более 150 диссертаций, многие из его учеников возглавляют научные исследования в академических и отраслевых институтах страны.

Андрианов издал 14 монографий по химии кремнийорганических соединений, где обобщены научные и практические достижения в этой области химии. Эти монографии стали незаменимыми учебными пособиями для аспирантов и преподавателей высших учебных заведений. Многие труды переведены на другие языки и изданы за рубежом.

Исключительно плодотворная научная, общественная и педагогическая деятельность Андрианова была отмечена высокими правительственными наградами – четырьмя орденами Ленина, орденами Трудового Красного Знамени и Красной Звезды; он удостоен Ленинской премии и

четырежды – Государственной премии СССР. За выдающиеся заслуги в развитии советской химической науки ему было присвоено звание Героя Социалистического Труда.

В лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН, носящей его имя, хранится слиток сверхчистого элементного кремния, присланного из США в знак уважения памяти К.А. Андрианова. На полированной стороне слитка выгравировано: «Этой пластиной из чистого силана мы отдаем дань изобретателю (отцу) силиконов К.А. Андрианову (1904–1978) действительному члену Академии наук СССР (от его друзей из компании Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, USA)».

Имя Андрианова носит один из заводов химической отрасли – Данковское АО «Силан» (г. Данков Липецкой области), проводятся традиционные Андриановские конференции по химии кремнийорганических соединений. Организованная им кафедра в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова выпускает специалистов, продолжающих развивать отечественную химию кремнийорганических соединений. Со временем стали еще более очевидны огромный талант, увлеченность наукой и целеустремленность этого замечательного человека.