

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLV

1976 г.

Вып. 3

УДК 547.317 : 547.441

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ — КРЕМНИЙУРЕТАНЫ

В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов

Впервые рассматриваются методы синтеза, свойства и перспективы использования кремнийсодержащих производных карбаминовой кислоты — кремнийуретанов. Наряду с мономерными соединениями рассмотрены олигомерные, полимерные продукты и различные композиции на их основе, содержащие кремний и уретановые группировки. В обзор включены работы, вышедшие до середины 1975 г.

Библиография — 527 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	478
II. Соединения с уретановой группировкой у атома кремния	478
III. Карбофункциональные кремнийорганические уретаны	485
IV. Прочие виды кремнийуретанов	494
V. Применение	497

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия кремнепроизводных угольной кислоты, т. е. кремнийорганических карбонатов, хлорформиатов, изоцианатов, мочевин, уретанов, карбодиимидов и т. д. начала развиваться лишь в последнее десятилетие в связи с наметившимися путями использования этих классов соединений.

Настоящий обзор дополняет серию обзоров по новым кремнийорганическим материалам¹⁻¹⁰ и тесно связан с двумя предыдущими обзорами, посвященными кремнепроизводным угольной кислоты — кремнийорганическим изоцианатам¹¹ и мочевинам¹².

По структурным признакам кремнепроизводные карбаминовой кислоты можно разбить на три основных типа. К первому типу кремнеуретанов, так называемым О-силиуретанам, мы относим соединения со структурным элементом $\equiv\text{Si}—\text{O}—\text{C}(\text{O})—\text{N}=$. Второй тип включает N-силиуретаны, характеризующиеся фрагментом $\equiv\text{Si}—\text{N}—\text{C}(\text{O})—\text{O}—$. И наконец, карбофункциональные кремнийсодержащие уретаны, в которых карбаминовая группировка связана с атомом кремния углеводородным мостиком. В последнем случае целесообразно подразделять кремнеуретаны на самостоятельные группы, содержащие последовательности связей $\equiv\text{Si}—\text{R}—\text{O}—\text{C}(\text{O})—\text{N}=$ и $\equiv\text{Si}—\text{R}—\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{—}}}—\text{C}(\text{O})—\text{O}—$. Каждая из этих групп уже сейчас весьма представительна.

II. СОЕДИНЕНИЯ С УРЕТАНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

В настоящее время из 12 теоретически возможных структур такого рода:

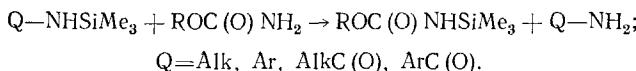


$R_3SiOC(O)NHR$ (IV)	$R_3SiOC(O)N(R)SiR_3$ (V)	$R_3SiOC(O)NR_2$	(VI)
$R_3SiNHC(O)OH$ (VII)	$R_3SiN(R)C(O)OH$ (VIII)	$(R_3Si)_2NC(O)OH$	(IX)
$R_3SiNHC(O)OR$ (X)	$R_3SiN(R)C(O)OR$ (XI)	$(R_2Si)_2NC(O)OR$	(XII)

известны только девять: (I) — (VI) и (X) — (XII). Впрочем, карбаминовые кислоты (VII) — (IX) вряд ли могут существовать в свободном состоянии, так как из-за легкости силил-протонного обмена они должны немедленно превращаться в О-силилпроизводные (I) — (VII).

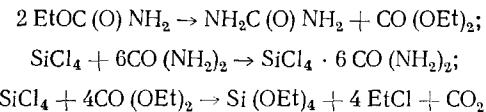
1. Методы синтеза

N-Силилзамещенные уретаны. Впервые N-моносилилзамещенные эфиры карбаминовой кислоты получены в 1959 г.^{13, 14} реакцией силилирования:

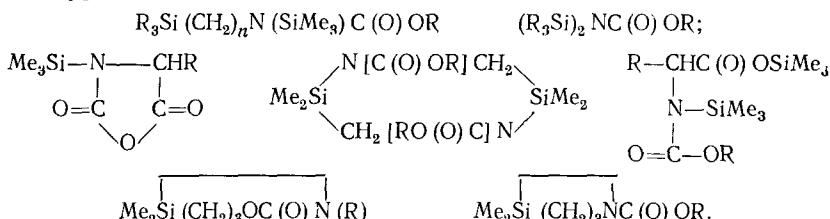


Силилирование уретана $EtOC(O)NH_2$ триоргансиланами в отсутствие акцепторов выделяющегося HCl , по-видимому, не протекает, а утверждение авторов о возможности перехода полученных N-силилуретанов при действии кипящей воды или щелочи в водорастворимые кислоты, $R_3SiNHC(O)OH$ явно ошибочно, так как не учитывается факт гидролитической уязвимости связей N—Si и нестабильности свободной карбаминовой кислоты¹⁵.

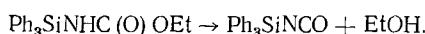
Взаимодействие уретана с $SiCl_4$ приводит к образованию комплексного соединения $SiCl_4 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ¹⁶ предположительно по следующей схеме:



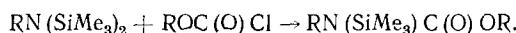
Впоследствии, используя в качестве силилирующих систем Me_3SiCl или $Me_3SiCl/HN(SiMe_3)_2$ в присутствии органических оснований и проводя реакцию в среде апротонных органических растворителей, удалось сделать N-силилуретаны доступными соединениями. Этим методом получены многочисленные N-силилпроизводные как линейных, так и циклических уретанов¹⁷⁻³⁴:



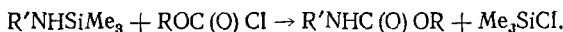
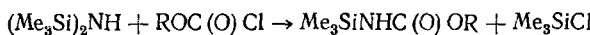
В реакции Ph_3SiCl с $NaNHC(O)OEt$ ³⁵ выделить ожидаемый уретан не удалось, так как в результате его β -распада образовался Ph_3SiNCO с 48%-ным выходом:



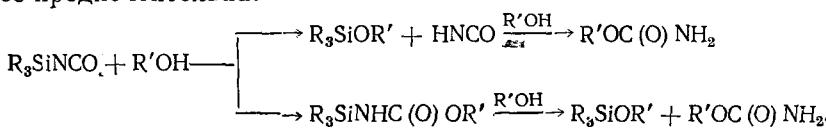
С хорошим выходом N-силилзамещенные уретаны получены в реакциях N,N-бис(триметилсилил)алкиламинов с алкилхлорформиатами²⁷:



Реакция хлорформиатов с гексаметилдисилиазаном (ГМДС) и R'NHSiR₃, которая протекает преимущественно не по N—H-, а по Si—N-связи, имеет более ограниченное значение^{36, 37}:

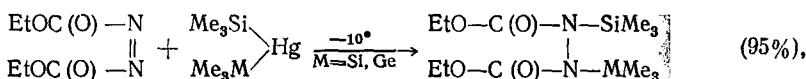


Попытка синтеза N-силиуретанов по реакции изоцианатосилиланов со спиртами^{11, 28, 35–44} и силанолами^{45–51} из-за легкости алкоголиза N—Si-связи и инертности силанолов не привела к успеху. Со спиртами реакция может быть представлена следующими схемами, из которых вторая более предпочтительна:

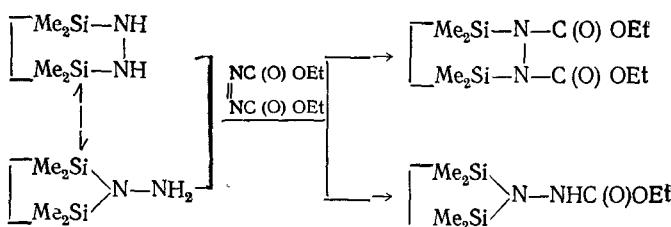


Увеличение размера и разветвленности радикалов как в силане, так и в спирте приводит к падению скорости алкоголиза^{35, 39}, а Ph₃SiNCO вообще не изменяется в кипящем бензоле в присутствии спирта³⁵.

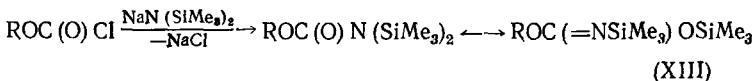
Группу изоструктурных N-силиуретанам соединений составляют N-силилзамещенные эфиры карбазиновых кислот, которые получены исходя из Hg-содержащих реагентов^{52–54}:



а также на основе равновесных смесей таутомерных форм *бис*-силилзамещенных гидразина⁵⁵, например:



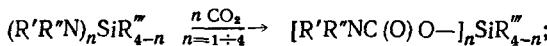
Силиуретаны типа ROC(O)N(SiR₃)₂ с помощью вышеупомянутых реакций не образуются. Они получены взаимодействием NaN(SiMe₃)₂ с алкилхлорформиатами⁵⁶, и по аналогии с *бис*(триметилсилил)амидами карбоновых кислот им приписана имидная форма (XIII)



При гидролизе этих соединений эквимолярным количеством воды получены N-моносилиуретаны:

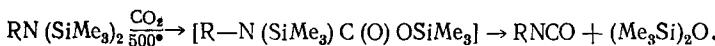


O-Силилзамещенные уретаны. Основным методом синтеза этих соединений является реакция карбоксилирования аминосилиланов^{57–75}:

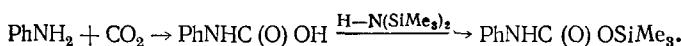


которая протекает по ионно-цепному механизму^{62, 63, 70–73} и, как правило, приводит к образованию целевого продукта с количественным выходом.

Исключение из общего ряда аминосиланов составляют соединения с пониженной основностью^{60, 61, 69, 73, 76, 77}: $\text{MeN}(\text{SiH}_3)_2$, $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2^*$, $\text{AlkN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{AlkN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$, PhNHSiMe_3 , MeC(O)NHSiMe_3 , $\text{MeC(O)N}(\text{SiMe}_3)_2$. Впрочем, в жестких условиях⁶⁸ протекает следующая реакция:

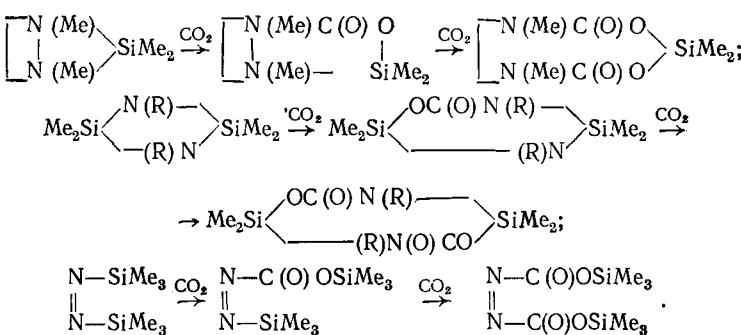


Однако если проводить карбоксилирование смеси слабоосновного амина и силицирующего агента, то все же удается получить соответствующие О-силуриуретаны, так как в данном случае силицируется промежуточно образующаяся карбаминовая кислота с несравненно более протонизированным атомом водорода⁷³. Например:

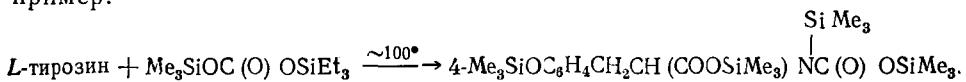


Уретаны при этом образуются быстро и с высоким выходом.

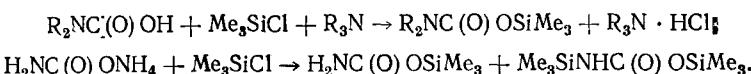
В ряде случаев карбоксилирование соединений с несколькими связями Si—N протекает ступенчато и приводит к аддуктам как с одной, так и с двумя молекулами CO_2 ^{68, 74, 78-80}:



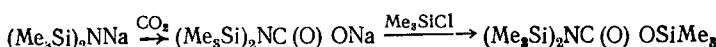
Аминокислоты, содержащие кремнийзамещенные карбаминовые группы, получают с помощью разнообразных силилирующих средств^{20, 81-87}: $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NEt}_3$, $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, органосилилкарбонатов и т. д. Например:



О-Силилуретаны могут быть получены также силилированием карбаминовых кислот или их солей обычными приемами^{34, 64, 66, 85, 87}.

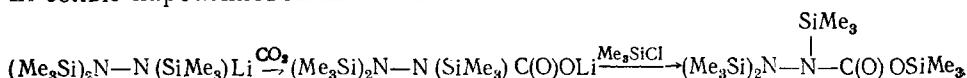


По нашему мнению, удобным методом синтеза таких соединений может стать реакция силилированных амидов щелочных металлов с CO_2 , с последующим взаимодействием промежуточно образующихся Na-сольей , например N_3O -дисилилзамещенных карбаминовых кислот с хлорсиланами.⁸⁸⁻⁹³



* Имеется указание⁶⁴, что $\text{Me}_3\text{SiNHC(O)OSiMe}_3$ образуется с ничтожно малым выходом при карбоксилировании ГМДС в тетрагидрофуране.

В пользу этого свидетельствует успешно проведенная реакция с Li-солью карбазиновой кислоты⁶⁶:

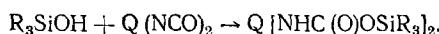


С целью получения О-силилуретанов исследовано взаимодействие силанолов с органическими и кремнийорганическими изоцианатами. Было показано, что Ph₃SiOH и Ph₂Si(OH)₂ с Me₃SiNCO не взаимодействуют вследствие стерических трудностей и из-за пониженной нуклеофильности атома N в изоцианатосилане^{49, 94}. В то же время установлено, что Me₂Si(NCO)₂ действует на Ph₂Si(OH)₂ как дегидратирующий агент. Аналогично протекает реакция монофункциональных органических изоцианатов с силандиолами и олигосилоксанами с концевыми гидроксильными группами^{48, 94–98}.

При поликонденсации диалкилсиландиолов и полиалкилсилоксандиолов с гексаметилен- и толуилендиизоцианатом, олигоэфириуретанами с концевыми изоцианатными группами и другими им подобными форполимерами кремнийорганические полиуретаны [—OSiR₂OC(O)··NHR'NHC(O)—]_n (КПУ) если и образуются, то в незначительном количестве^{51, 99–106}, а в основном имеет место выделение CO₂, воды и образование органических полимочевин и полисилоксанов*:



Было предложено для количественного определения HO-групп в полиграносилоксанах¹⁰⁵ использовать реакцию ≡SiOH-групп с PhNCO. Впоследствии удалось найти условия, в которых О-силилуретаны могут быть получены исходя из ароматических дизоцианатов и триалкилсиланолов^{107–109}:



В этой связи следует отметить, что так как реакцию силанолов с изоцианатами в большинстве случаев осуществляли в жестких температурных условиях или в присутствии AlCl₃^{46, 47, 51, 97, 98, 104–106, 111–128}, то это могло быть причиной образования не соответствующих полиуретанов, а продуктов их разложения —CO₂, H₂O и смеси органических и кремнийорганических высокомолекулярных соединений. Но поскольку такие материалы обладают ценными прикладными свойствами, некоторые из них будут рассмотрены в главе V.

В заключение отметим, что изучение сорбции паров BuNCO^{129, 130} и PhNCO¹³¹ аэросилом показало, что имеет место два процесса: физическая сорбция и хемосорбция. Первая обусловлена водородными связями, возникающими между изоцианатом и свободными силанольными группами адсорбента, что, по-видимому, создает предпосылки для протекания химической реакции изоцианатов с гидроксильными группами с образованием уретановых группировок.

2. Физические свойства N- и O-силилуретанов

O-Силилуретаны. Уретаны этого типа представляют собой высококипящие жидкости или белые кристаллические, иногда воскоподобные вещества, которые умеренно растворимы в аprotонных органических

* Анилин, Ph₃SiOSiPh₃, симметричная дифенилмочевина и неидентифицированные Si-содержащие полиуретаны выделены в реакции Ph₃SiOOH с PhNCO¹¹⁰.

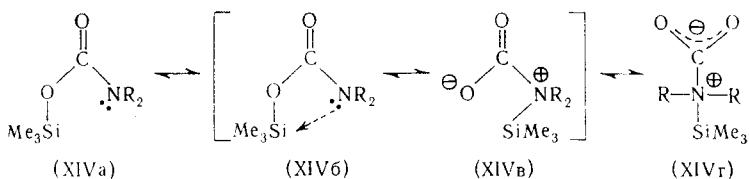
растворителях^{26, 32, 52, 66–63, 69, 76, 77, 107–109, 114}. Для органосилил-тристкарбаматов характерны тикостропные свойства⁵⁸.

Совокупность данных ИК-, УФ- и ЯМР-спектров по ^1H , ^{15}N , ^{29}Si показала, что в $\text{Me}_2\text{NC(O)OSiH}_3$ группы N—Me эквивалентны, что обусловлено или быстрой миграцией сильной группы между соседними кислородными атомами или легкостью вращения вокруг связи C—N вследствие ее слабой двоесвязанности^{60–62, 76}.

В последующем, однако, было показано, что триметилсилиловые эфиры карбаминовой, тиокарбаминовой и дитиокарбаминовой кислот характеризуются различной степенью двоесвязанности C—N-связи. Например, изучение эффекта заторможенного внутреннего вращения вокруг связи C—N в соединениях общего вида $\text{Me}_3\text{Si—Y—C(=X)—NR}_2$, где X, Y=O, O; S, O; S, S и R=Me, Et, выявило его зависимость от температуры^{132, 133}. Полученные значения эффективного времени жизни рэтамеров позволили определить величины энергий активации и свободной энергии для процесса внутримолекулярного вращения и сопоставить их с характером заместителей, обрамляющих карбаминовые группировки.

ИК-спектры О-силилуретанов с экзоциклической карбаминовой группировкой характеризуются полосами поглощения при 1020–1080, 1665–1690 и 3340–3350 cm^{-1} , которые обусловлены валентными колебаниями связей Si—O—C, C=O и N—H^{26, 56, 60–62, 64, 73, 76, 77}. Необходимо отметить, что интенсивность полосы поглощения группировки Si—OC очень низкая.

Умеренную растворимость О-силилуретанов, их высокие температуры кипения и плавления при сравнительно низком молекулярном весе, выраженный характер полосы поглощения связи Si—O—C и рассмотренные выше специфические черты спектров ЯМР ^1H можно объяснить, по нашему мнению, существованием их в равновесии с илидной формой (XIVг):

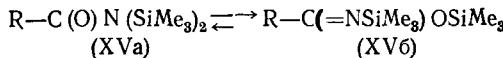


В условиях электронного удара молекулы О-силилуретанов $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NH}_2$ и $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NHSiMe}_3$ теряют по электрону и характеризуются в масс-спектрах пиками молекулярных ионов⁶⁴.

N-Силилуретаны. Соединения вида $\text{R}'\text{N(SiR}_3^{\text{a}}\text{)C(O)OR''}$, где $\text{R}'=\text{Me}$, Bz, $\alpha\text{-Nf}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{R}''=\text{Me}$, Et; $\text{R}'''=\text{Me}$, Et, Ph, представляют собой подвижные жидкости или низкоплавкие твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в большинстве обычных аprotонных органических растворителей^{23, 26, 36, 66}, за исключением *n*-гексана, петролейного эфира и четыреххлористого углерода^{26, 36}. Их ИК-спектры хорошо согласуются с амидной структурой^{26, 36}. Молекулярные рефракции N-силилуретанов находятся в строгом соответствии с теоретически рассчитанными величинами²⁶.

N,O-бис-Силилуретаны. бис-Силилзамещенные уретаны и амиды карбоновых кислот являются ближайшими аналогами. Для последних характерна неэквивалентность протонов Me_3Si -групп в спектрах ЯМР ^1H при низких температурах, которая исчезает при повышении температу-

ры до вполне определенной величины в каждом конкретном случае. На этом основании, а также на основании данных ИК-спектров и некоторых химических превращений этим соединениям была приписана не структура N,N-бис(триметилсилил)ациламидов (XVa), а структура N-триметилсилил-O-триметилсилилиминоэфиров (XVb):



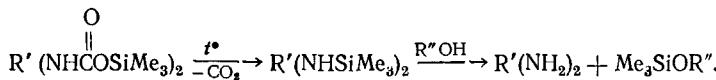
с быстрым внутримолекулярным двухцентровым обменом частично ионно-связанных групп Me_3Si между атомами N и O в (XVb) при повышенной температуре^{56, 134–138}.

В зависимости от природы заместителей, связанных с силиламидной группировкой, скорость миграции группы Me_3Si меняется, что, по мнению многих авторов^{134, 138}, проявляется в различной степени заторможенности внутримолекулярного вращения вокруг связи C—N. При переходе от бис-силиламидов $RC(=NSiMe_3)OSiMe_3$ к бис-силиуретанам $ROC(=NSiMe_3)OSiMe_3$ скорость обмена силильных групп возрастает и остается высокой даже при низких температурах⁵⁶, а группа $SiMe_3$ проявляется в спектре ЯМР 1H в виде синглета.

3. Химические свойства N- и O-силиуретанов

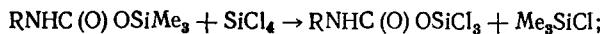
O-Силиуретаны. Моноалкил(арил)замещенные по азоту O-силиуретаны весьма чувствительны к гидролизу, который протекает через образование неустойчивых карбаминовых кислот, распадающихся на CO_2 и амины^{57–59, 65, 70, 72, 106–109}.

Реакции со спиртами приводят к образованию CO_2 , аминов и эфиров ортоокремневой кислоты¹⁰⁸. Авторы полагают, что на первой стадии проходит гидролиз (сначала следами воды в спирте), приводящий к образованию триалкилсиланолов, аминов и CO_2 . Затем триалкилсиланолы со спиртами образуют соответствующие эфиры ортоокремневой кислоты и воду¹⁰⁸. Нам представляется более убедительным, например, допущение о протекании на первой стадии известной реакции декарбоксилирования уретанов^{63, 65, 69, 77} с последующим алкоголизмом образующегося при этом аминосилана:



Такой вывод подтверждается и тем, что уретаны типа $R_2NC(O)OSiR'_2$, которые гидролитически уязвимы в не меньшей степени, чем рассмотренные выше, но не вступающие в реакцию декарбоксилирования, со спиртами не реагируют вовсе.

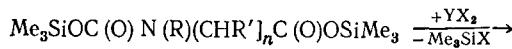
Нагревание уретанов $RNHC(O)OSiMe_3$ до 100–130° приводит к их полному и необратимому разложению до соответствующих дисилоксанов и симметричных мочевин^{69, 77}. Проведение пиролиза в присутствии реакционноспособных хлорсиланов, например $SiCl_4$ или $RSiCl_3$, меняет характер побочных процессов и конечными продуктами являются органический изоцианат, HCl , Me_3SiCl и хлорсилоксаны^{69, 77}:



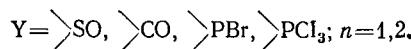
Отмечено, что применение других хлорсиланов (Me_2SiCl_2 , Ph_2SiCl_2) менее эффективно, так как в этом случае наблюдается декарбоксилиро-

вание О-силилуретанов. Удовлетворительно протекает процесс образования изоцианатов в присутствии SOCl_2 и PCl_5 .

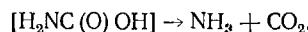
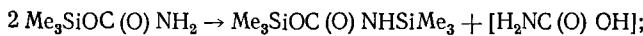
Действием COCl_2 , SOCl_2 , PBr_3 ^{66, 139} и PCl_5 ¹⁴⁰ на уретаны типа $\text{RR}'\text{NC(O)OSiMe}_3$ получены соответствующие карбаминоилхлориды. Следует считать, что при наличии в молекуле как N-, так и C-силокси-карбонильных группировок первой в реакцию вступает карбаминовая^{66, 83, 139}, например:



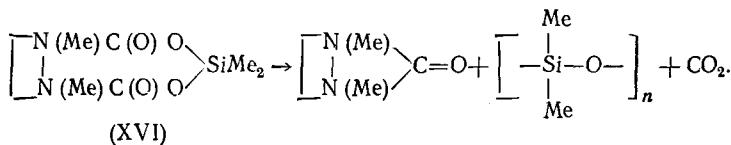
$\text{R}=\text{H, Alk, SiMe}_3$; $\text{R}'=\text{H, Alk}$; $\text{X}=\text{Cl, Br}$;



Помимо отмеченного выше термоинициируемого декарбоксилирования^{63, 65, 69} на примере $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NH}_2$ показана возможность протекания реакции диспропорционирования⁶⁴:

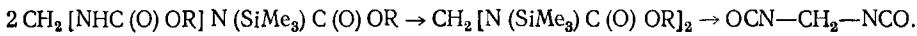


Циклический О-силилуретан (XVI), скорее всего образующийся при действии CO_2 на 1,1,2,5-тетраметил-1-сила-имидазолидин, превращается затем в полидиметилсилоксан, CO_2 и соответствующий имидазолидинон, по-видимому, по следующей схеме:



N-Силилуретаны. Известно, что уретаны вида $\text{MeN(SiMe}_3\text{)C(O)OR}$, где $\text{R}=\text{Me, Et}$, не взаимодействуют с кетеном, а с хлорангидридом триэтилсилилуксусной кислоты образуют $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{C(O)N(Me)C(O)OR}$ с умеренным выходом¹⁴¹.

N-Моносилилзамещенные амидали, одновременно являющиеся и N-силилуретанами, при нагревании симметризуются, а затем по реакции β -распада превращаются в метилендиизоцианат^{27, 142}:



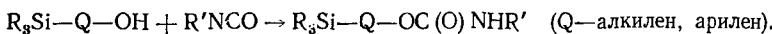
Другие превращения N-силилуретанов, например реакции пересилирования и β -распада, помещены в главе III соответственно в разделах 3 и 4.

III. КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ УРЕТАНЫ

1. Методы синтеза

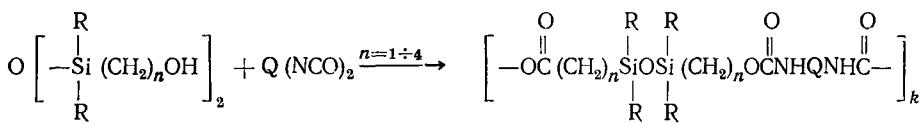
О-Кремнийорганилпроизводные карбаминовой кислоты. Реакция карбофункциональных кремнийорганических спиртов, гликолов и фенолов с изоцианатами является общим методом синтеза О-кремнийорганилуретанов. Например, одноатомные кремнийорганические спирты^{143–152} и фенолы¹⁵³ легко образуют соответствующие уретаны как с алифатическими,

так и с ароматическими изоцианатами:

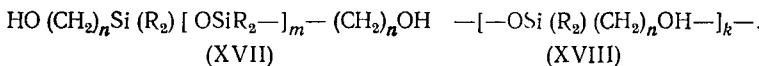


Установлено, что реакционная способность гидроксильной группы в гомологических рядах этих спиртов $R_3Si(CH_2)_nOH$ и гликолов $O[SiR_2(CH_2)_nOH]_2$ при $n=1-3$ падает с удалением ее от атома кремния в реакциях с фенил-, октадецил- и α -нафтилизоцианатом^{148, 149, 151, 152, 154}. Это обусловлено, вероятно, быстрым затуханием $+I$ -эффекта электронодонорных сильных групп и эффектом ($\sigma-p$)-сопряжения связей Si—C с неподеленной парой электронов атома кислорода.

На основе вышеупомянутых гликолов и органических диизоцианатов, например гексаметилен-(ГМДИ), *p*-фенилен-(*p*-ФДИ), 1,5-нафтилен-(1,5-НДИ), толуилен-(ТДИ), *p,p'*-дифенилциклогексил- и *p,p'*-дифенилметандиизоцианатов получены полимерные уретаны¹⁵⁴⁻¹⁷⁶:



Полиуретаны с большим содержанием кремния (XVII, XVIII) образуются на основе олигосилоксанов, содержащих оксиалкильные группы на концах силоксановой цепи^{158, 160, 165, 167, 169, 171, 173, 177-181} или в их боковом обрамлении^{159, 161-165, 182}.

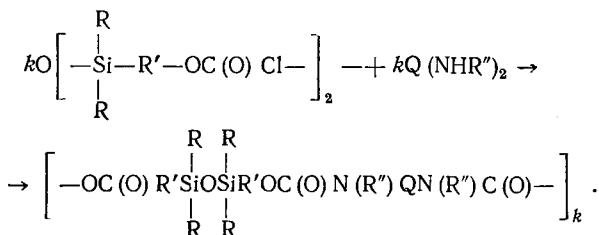


Обработка продуктов (XVII) и (XVIII) моноизоцианатами приводит к олигосилоксанам, модифицированным уретановыми группировками¹⁸². Комбинацией гликолов (XVII) с карбофункциональными кремнийсодержащими диизоцианатами получены олигоуретаны с концевыми HO- или OCN-группами^{175, 183}.

Помимо полиуретанов с кислородным атомом между атомами кремния известны продукты с метиленовыми, полисилметиленовыми и ферrocильными мостиками или вообще без таковых^{160, 169, 171, 179}.

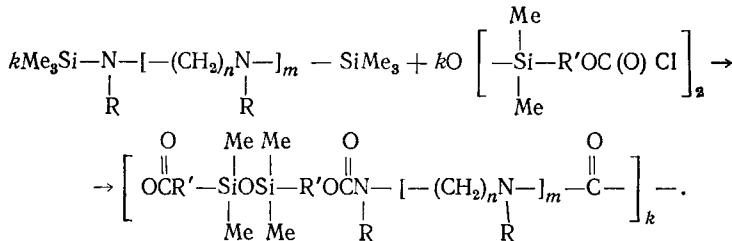
Более сложные композиции образуются, когда рассмотренные выше гликоли сначала превращают известными приемами в олигоэфиры, а потом сшивают диизоцианатами или структурируют полиизоцианатным аддуктом, содержащим биуретовые группировки^{157, 168, 174}.

Общий характер носит и синтез О-силилорганилуретанов аминолизом кремнийорганических хлорформиатов^{2, 26, 31, 184-187}. Конденсация *bis*-хлорформиатов дисилоксанового ряда с органическими ди- и полiamинами приводит к соответствующим полиуретанам^{2, 151, 188-191}:

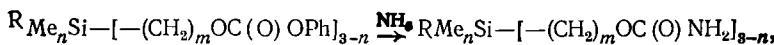


Вместо диаминов использовали также гидразины, дигидразины, пи-перазин, полiamины общего вида $H(R)N[-(CH_2)_nN(R)-]_mH$, где $R=Me$, $n=2, 3$, $m=1, 2$.

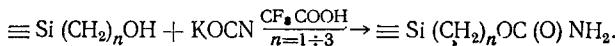
Применение вместо указанных исходных соединений их α,ω -бис-(trimethylsilyl) производных существенно упрощает поликонденсацию, так как образующийся в процессе реакции Me_3SiCl инертен и легко удаляется^{2, 190, 192}:



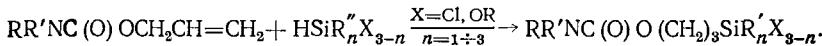
Препартивное значение для синтеза О-силилорганилуретанов имеют реакции аммонолиза карбофункциональных кремнийорганических карбонатов^{193–198}:



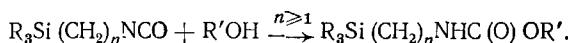
а также реакции кремнийсодержащих спиртов с циановокислыми солями щелочных металлов в CF_3COOH ^{26, 198, 199}:



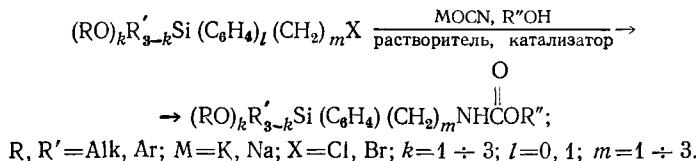
Интересным дополнением к рассмотренным методам служит реакция гидросилилирования О-алкенилуретанов, которая позволяет получать уретаны с различным числом функциональных заместителей у атома кремния^{26, 31, 200–202}, например:



N-Кремнийорганилпроизводные карбаминовой кислоты. Реакция карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов со спиртами* приводит к уретанам с атомом кремния в амидной части молекулы^{26, 178, 183, 203–211}:



Разновидностью этого способа является взаимодействие галогеналкилсиланов с щелочными солями циановой кислоты и спиртом в среде полярных аprotонных растворителей в присутствии $[(\text{Alk})_4\text{N}]I$ в качестве катализатора^{26, 184, 198, 202, 212, 214}, поскольку кремнийорганические изоцианаты — промежуточные продукты этой реакции:



$\text{R, R}'=\text{Alk, Ar}; \text{M}=\text{K, Na}; \text{X}=\text{Cl, Br}; k=1 \div 3; l=0, 1; m=1 \div 3.$

Реакционная способность бромалкилсиланов выше, чем хлорпроизводных, а среди последних наиболее активны α -хлоралкилсиланы. В то

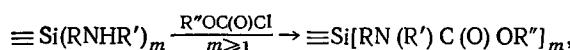
* Аналогично спиртам реагируют с изоцианатоалкилсиланами органические перекиси²¹⁷:



же время реакционная способность соответствующих кремнийизоцианатов падает при сближении силильной и изоцианатной групп. Действительно, как было показано в ряде работ^{26, 178, 183, 203, 205, 207-210, 213, 215-217}, активность $(EtO)_3Si(CH_2)_3NCO$, $Et_3Si(CH_2)_3NCO$ и органических алифатических изоцианатов сопоставима и примерно в 20 раз выше, чем у Et_3SiCH_2NCO . Побочными продуктами в рассматриваемой реакции являются кремнийорганические мочевины, димеры (уретидиндионы) и тримеры (изоцианураты) кремнийорганических изоцианатов^{26, 212, 213}.

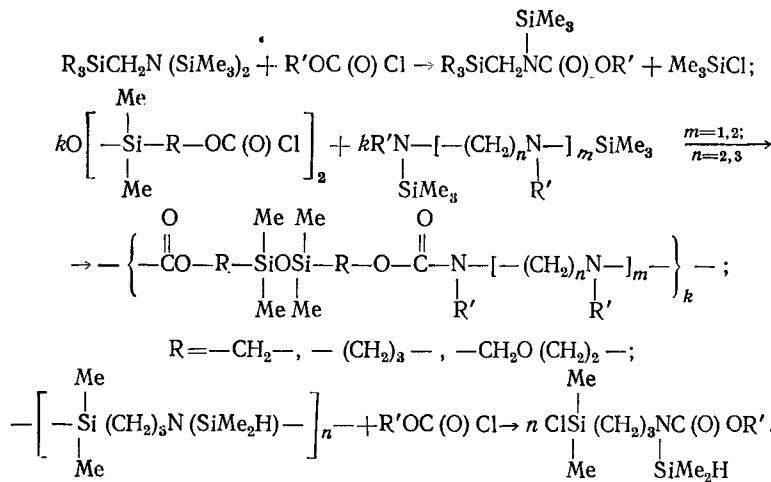
Конденсацией кремнийсодержащих динатриево-кальциевых поликремнокислот с алюминиевыми гидроксидами получены полиуретаны с атомом кремния в эфирной и амидной частях макромолекулы одновременно^{178, 183, 208}.

Взаимодействие карбаминосиликатов с органическими хлорформиатами также приводит к N-силилорганилуретанам^{201, 218-220}:

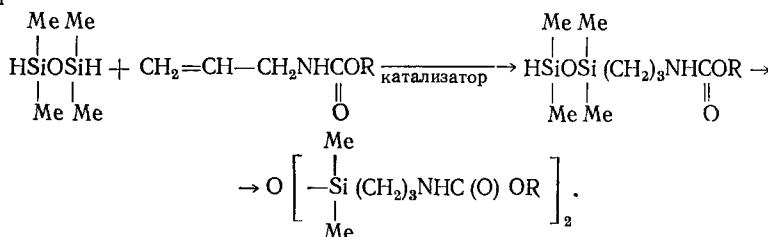


однако этот метод синтеза малоперспективен, так как половина аминосилана уходит на связывание HCl.

Более важен модифицированный вариант этой реакции — действие хлорформиатов на N-силизамещенные карбаминоисиланы^{2, 27, 87}:

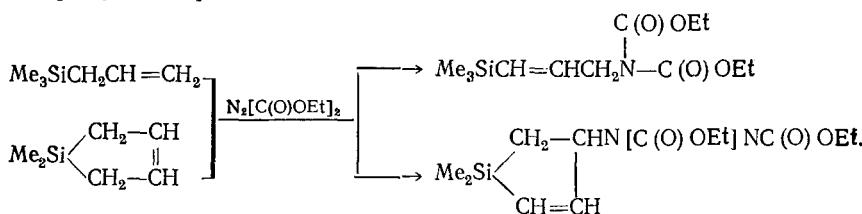


Самостоятельное значение приобретает реакция гидросилирования, которая применительно к синтезу N-силилорганилуретанов позволяет получать мономерные, олигомерные и полимерные продукты с частичной или полной блокировкой Si—H-связей N-алкенилуретанами^{26, 202, 221}, например:

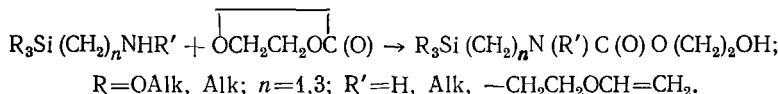


Взаимодействие алкенилсиланов с азодикарбоновым эфиром сопровождается миграцией двойной связи силана и приводит к образованию

смеси продуктов присоединения²²²:

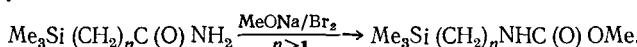


Гликолькарбаматы, содержащие кремний, получают аминолизом алкиленкарбонатов карбаминосиланами^{223, 224}:



Реакционная способность γ -аминов ($n=3$) в данной реакции выше, чем у α -аминов ($n=1$), а $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в эту реакцию не вступает вовсе.

Амиды С-силилзамещенных карбоновых кислот, как оказалось, могут быть переведены в N-силилорганилуретаны с сохранением Si—C-связей^{225—227}:



2. Физические свойства силилорганилуретанов

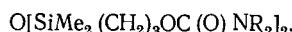
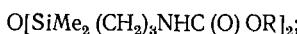
Карбофункциональные кремнийорганические уретаны представляют собой бесцветные, прозрачные, подвижные, легкоперегоняющиеся жидкости, которые, как правило, охарактеризованы четкой температурой кипения, n_D^{20} , d_4^{20} , МР_в, ИК- и ЯМР-спектрами ^1H ^{2, 26, 27}.

Первая амидная полоса в ИК-спектрах находится в области 1733—1695 cm^{-1} , как и в случае органических уретанов^{25, 26, 228}, тогда как вторая амидная полоса лежит в более широком интервале 1625—1500 cm^{-1} . Валентные колебания свободной группы N—H проявляются в виде плеч слабой и средней интенсивности (3450—3410 cm^{-1}) при полосе более мощного поглощения ассоциированных групп при 3350—3328 cm^{-1} ^{25, 26}. Следует отметить, что первый тип колебаний этой группы присущ только α -замещенным уретанам. При переходе от уретанов с N—H-группой к N—SiMe₃-производным вторая амидная полоса исчезает, но появляется интенсивное поглощение в виде двух полос при 1348 и 1321 cm^{-1} и одновременно увеличивается интенсивность поглощения при 1410—1400 и 1450—1440 cm^{-1} ^{25, 26}.

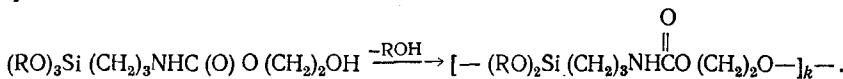
В спектрах ЯМР ^1H уретанов $\text{Me}_n(\text{RO})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{NHC(O)OR}$, где R=Alk, $n=0$ —3 и $m=1, 3$, наблюдается расщепление сигнала группы N—CH₂ на два самостоятельных дублета, что объясняется (по аналогии с диметилформамидом) двоесвязанностью между атомами N и —C(=O)— и существованием этих соединений в *цик*- и *транс*-формах²⁶.

3. Химические свойства силилорганилуретанов

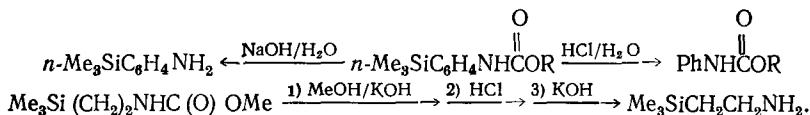
Как N-, так и O-силилорганилуретаны с галоген- или алcoxигруппами у атома кремния легко гидролизуются до соответствующих силоксанов^{26, 31, 202}:



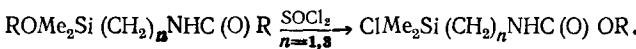
При действии высококипящих спиртов они вступают в реакцию перетерификации^{223, 224}



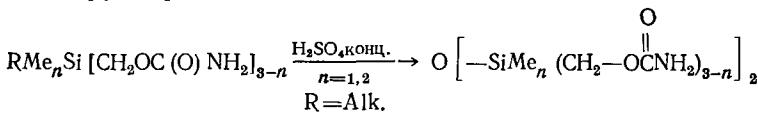
В зависимости от условий и строения исходного силилорганилуретана гидролиз может протекать либо по карбаминовой группировке, либо по связи Si—C с образованием соответственно карбаминосиланов или продуктов десилилирования^{209, 225, 227}.



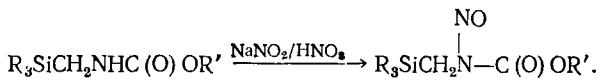
Реакция α - или γ -кремнийуретанов, имеющих группы N—H и Si—OAlk, с SOCl_2 протекает лишь по связи Si—O^{26–28, 31, 184, 228}:



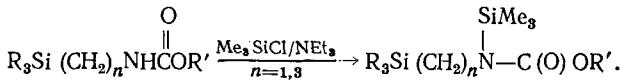
По реакции Соммера получены дисилоксаны с двумя и четырьмя уретановыми группировками¹⁹⁶:



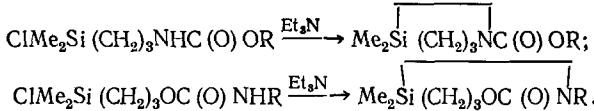
N-Силилорганилуретаны нитрозируются в соответствии с классической схемой^{220, 229}:



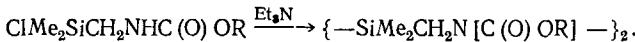
При силилировании смесью Me_3SiCl/NEt_3 они превращаются в дисилилзамещенные уретаны^{26, 27}:



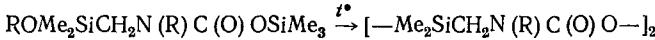
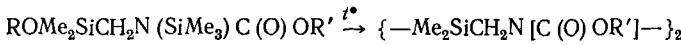
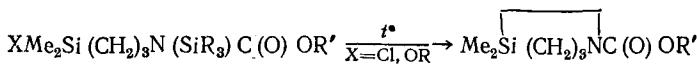
В ряде случаев, силилирование носит внутримолекулярный характер^{11, 26–28, 31, 67, 184, 230, 231}:



Исключение составляет образование производных 2,5-дисилилпиперазина²⁷:



N-Силированные карбофункциональные кремнийорганические уретаны могут вступать в реакции пересилилирования^{22, 26–28, 67, 232, 233}:

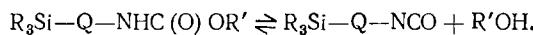


Так как термолиз N-силилзамещенных уретанов, так же как и других кремнийорганических уретанов, является новым способом получения разнообразных изоцианатов и иллюстрирует важную в теоретическом отношении схему β -распада в системе $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ сопряженных связей, то материал по этому вопросу обобщен в следующем самостоятельном разделе.

4. Термический распад кремнийорганических уретанов

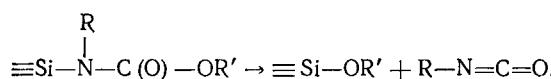
В настоящее время накопилось достаточно материала, чтобы определено судить о факторах, управляющих процессом β -распада в системе $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ (X — электроотрицательная группа) σ,σ -сопряженных связей^{11, 12, 26, 28, 31, 151, 184, 230, 234, 235}.

N-Кремнийорганилуретаны, как и их чисто органические аналоги $\text{RNHC(O)OR}'$, при нагревании до 150—300°С распадаются до изоцианатов и спиртов, причем тем легче, чем выше кислотность выделяющегося спирта^{26, 145, 186, 194, 201, 218, 219, 234—238}:



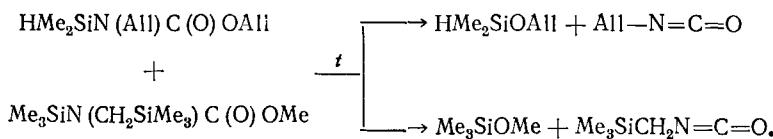
Реакция обратима, и для ее смещения вправо требуется удаление спирта из зоны реакции. В этом случае соблюдаются кинетические закономерности реакций первого порядка^{194, 237}.

N-Силилуретаны, содержащие $\text{Si}-\text{N}-\text{C(O)OR}$ систему сопряженных связей, необратимо распадаются при нагревании на изоцианат и аллоксисилан^{11, 12, 20—22, 24—28, 31, 32, 36, 56, 68, 142, 145, 151, 184, 228, 230, 232, 234—249}.

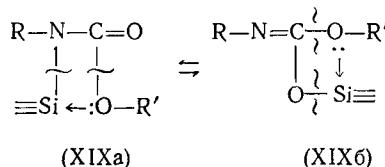


За исключением особых, рассматриваемых ниже случаев^{22, 28, 31, 32, 239, 241—246}, реакция необратима, протекает по тому же кинетическому закону первого порядка и имеет $E_{\text{акт}} = 22—30$ ккал/моль.

Процесс пиролиза носит внутримолекулярный характер, что вытекает из анализа продуктов, полученных в результате пиролиза смеси различных уретанов^{23, 27, 28, 31, 240}:



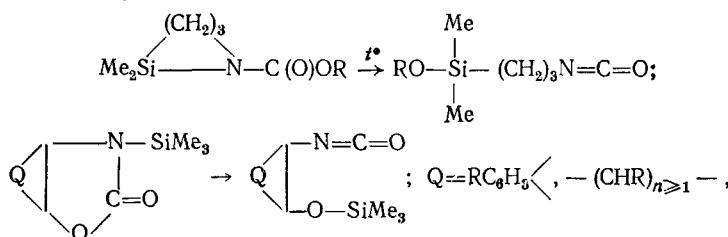
Этот факт позволяет предположить промежуточное образование следующих четырехзвенных переходных состояний с участием амидной (XIXа) или имидной (XIXб) форм N-силилуретана^{25, 26, 28, 31, 230}:



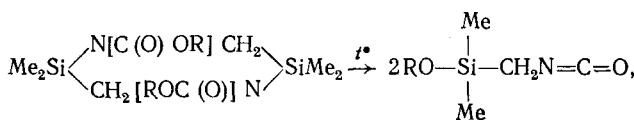
Однако на основании ИК-спектров N-силациклоуретанов²² (отсутствие поглощения $\text{C}=\text{N}$ -связей при 1540—1640 cm^{-1} и спектров ЯМР ^1H (синглет $\text{Si}-\text{CH}_3$ протонов) следует отдать предпочтение амидной

форме (XIXa). Напряженность четырехчленного переходного комплекса не исключает эту схему, если принять во внимание возможность сильной поляризации связей, участвующих в электронном перераспределении^{22, 28, 31, 240}. Такое допущение подтверждается, например, более высокой реакционной способностью связи Si—N в случае менее термически стабильных N-силауретанов по отношению к электрофильным реагентам типа RC(O)Cl , RC(O)OC(O)R , PhNCO ^{22, 144} и т. д.

Силациклоуретаны в зависимости от *экзо-* или *эндо*-расположения группировки атомов $\equiv\text{Si}—\text{N}—\text{C}(\text{O})—\text{OR}$ образуют различные продукты β -распада. Например, в одном случае происходит раскрытие цикла^{22, 28, 29, 31, 32, 184, 230, 234, 239}:



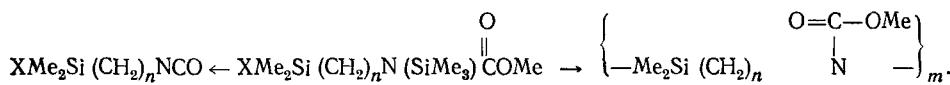
В другом он распадается на две молекулы изоцианата^{25, 27, 28, 31, 68, 142, 28, 234}:



а в третьем имеет место реакция сужения цикла^{26, 28, 31, 184, 230, 234}:



β -Распад (P) уретанов (XX) сопровождается параллельно протекающими реакциями пересилилирования (П):



	<i>m</i>	<i>n</i>	X	Реакция, %	
				P	П
а	2	1	Cl	0	100
б	2	1	EtO	13	87
в	1	3	EtO	70	30

Как видно, на соотношение Р/П оказывает влияние не только природа заместителей у атома кремния, но и взаимное расположение сильных групп в молекуле уретана^{27, 28, 31, 184, 232, 247}. Вот почему изучение кинетики β -распада уретанов $\text{Me}_n(\text{MeO})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{N} \cdot (\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{OR}$ не дает прямого ответа на вопрос о том, как влияет С-сильная группа при изменении индекса *n* от 0 до 3 на процесс собственно β -распада^{24–26, 184}.

Характер влияния заместителей в уретанах общего вида $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ на температуру начала заметного разложения наглядно иллюстрирует следующая таблица^{21, 22, 25, 26, 28, 29, 31, 56, 68, 184, 230, 250–254}.

Алифатические окса(тиа)азолидиноны $\text{Me}_3\text{SiNC(X)OCH(R')C}$.

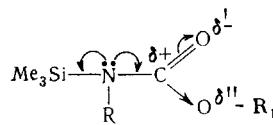
ТАБЛИЦА
Влияние заместителей R и R' в уретанах вида RN(SiMe₃)C(O)OR'
на температуру начала заметного разложения ($\sim T_{\text{разл.}}$)

R	R'	$\sim T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	R	R'	$\sim T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$
Alk	C ₂ H ₅	170	Ph	C ₂ H ₅	100
Alk	C ₆ H ₅	110	Ph	N=C(CH ₃) ₂	60
Alk	C ₆ H ₄ Cl-p	60	Ph	C ₆ H ₅	20
Alk	C ₆ H ₄ NO ₂ -p	0	Ph	C(O)C ₆ H ₅	0
Alk	Cl	<<0	SiMe ₃	SiMe ₃	<20

·(R'')H (XXI) [а) R'=R''=H, X=O, б) R'=R''=H, X=S] превращаются в изоцианаты в более жестких условиях (>180°C), чем аналогичные окса(тиа)азолидин-2,5-дионы Me₃SiN—C(=X)O—C(=O)CHR (XXII) и соответствующие окса(тиа)азолидинонам (XXI) бензопроизводные (XXIII) [в) R'+R''=C₆H₄, г) R'+R''=5-MeC₆H₃, д) R'+R''=-5-ClC₆H₃, везде X=O]. Последние соединения образуют изоцианаты при 125–130°C, причем содержание продукта β-распада в равновесной смеси уменьшается в ряду (XXIIIд)>(XXIIIв)>(XXIIIг) и возрастает с повышением температуры, а также при удалении продукта распада из сферы реакций²². В то же время соединения (XXIII) с X=O и R'+R''=-4-NO₂C₆H₃ (е) или 5-NO₂C₆H₃ (ж) изоцианат не образуют даже при 165°^{22, 28, 31, 32}. Для сравнения отметим, что N-SiMe₃-бензотиазолидин-2-эн стабилен при нагревании до 260°, тогда как его ближайшие аналоги: N-SiMe₃-бензоксазолидин-2-тион и N-SiMe₃-5-NO₂-бензоксазолидин-2-тион претерпевают β-распад уже в процессе сильной защиты гетероциклов^{22, 239, 242, 244–246, 255}. Далее обращает на себя внимание тот факт, что во всех случаях производные тиазолидина проявляют слабую склонность к изомеризации, силированные же оксазолидин-2-тионы перегруппировываются необратимо и количественно, а N-SiMe₃-оксазолидиноны — обратимо^{22, 239, 242, 244–246, 255}.

Можно, таким образом, заключить, что термическая стабильность N-силиуретанов снижается при: а) увеличении электроотрицательности RO-группировки, б) замене N-алкильного радикала на ароматический и особенно на содержащий электроотрицательные заместители, в) переходе от алифатических N-силациклоуретанов к бензопроизводным и, наконец, г) введении тиокарбонильной группы вместо карбонильной^{21, 22, 24–29, 31, 32, 56, 68, 77, 91, 142, 184, 230–234, 239, 242–256}.

Действительно, введение электроотрицательного заместителя снижает основность атома N, благодаря чему двоесвязанность его с соседними атомами Si и C падает:

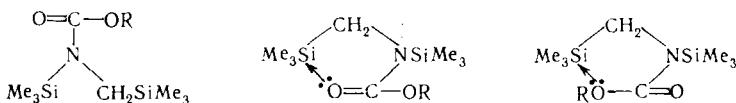


Поэтому процесс β-распада реализуется скорее с участием соединений, содержащих σ,σ-сопряженные системы связей ≡Si—N—C(O)—OR', т. е. в амидной форме упомянутого переходного комплекса (XIXa), а не в соответствующей имидной ≡Si—N=C—OR' (XIXb)²⁸ форме. И опыт подтверждает этот вывод: модельное соединение MeC(=N—SiMe₃)OEt распадается на MeCN и этокситриметилсилан лишь при температуре выше 250°²⁸.

В свете изложенного становится понятной нестабильность $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC(O)OR}$ (т. разл. $\sim 20^\circ\text{C}$), так как степень вырожденности основных свойств атома N из-за ($p-d$) π -взаимодействия по двум связям Si—N здесь еще большая⁵⁶.

Аналогичный эффект двух силильных групп в сочетании с высокой электроотрицательностью заместителя NaO^- является причиной легкого β -распада соединений типа $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC(O)ONa}$ уже в процессе синтеза *бис*-триметилсилилкарбодиимида^{88–92}.

Далее так как группа Me_3Si увеличивает нуклеофильность атома азота в α -положении⁸⁷, то следовало ожидать большей термостабильности соединений $\text{Me}_3\text{SiN(CH}_2\text{SiMe}_3)\text{C(O)OR}$, чем $\text{Me}_3\text{SiN(Me)C(O)OR}$, что, однако, противоречит опыту. Кажущееся несоответствие является, по-видимому, следствием наложения эффектов σ,σ -сопряжения в системах связей $\equiv\text{Si}-\text{C}-\text{N}-\text{C}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{C}-\text{N}-\text{Si}\equiv$ и $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{OR}$ или результатом *транс*-аннулярного взаимодействия группы $\text{C}-\text{SiMe}_3$ с одним из кислородных атомов:



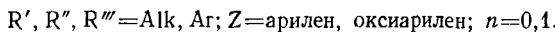
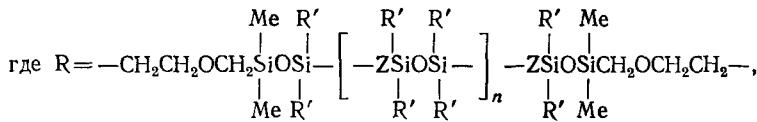
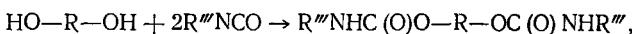
Заметное снижение термостабильности N-силиуретанов наблюдается не только при введении арильных или силильных заместителей к атому азота, но также и ацильных групп. Например, ацилуретаны $\text{MeC(O)N} \cdot (\text{SiMe}_3)\text{C(O)OMe}$ и $\text{PhC(O)N}(\text{SiMe}_3)\text{C(O)OMe}$ легко разлагаются при $85-100^\circ\text{C}$ ²⁵⁷.

IV. ПРОЧИЕ ВИДЫ КРЕМНИЙУРЕТАНОВ

В настоящем разделе обобщены в основном сведения о композициях, в которых атом кремния и карбаминовый фрагмент разделены мостиком, состоящим не только из углеродных атомов.

Совокупность методов введения кремния в макромолекулу полиуретана разделена нами на шесть самостоятельных групп*.

1. *Реакции поликонденсации* разнообразных моноизоцианатов с кремнийсодержащими гликолями приводят к синтезу аддуктов с концевыми уретановыми группами, например^{260–266}:



* Так как работы по использованию кремнийорганических соединений в производстве и переработке полиуретанов (например, в качестве поверхностно-активных веществ, стабилизаторов, порорегуляторов и т. д., т. е. в процессах без образования обязательных химических связей с полиуретаном) имеют большое прикладное значение, то они достойны самостоятельного рассмотрения. Некоторые данные по этому вопросу обобщены в работах Адамовского²⁵⁸ и Зволинского с сотр.²⁵⁹.

Замена моноизоцианатов на ди- и полиизоцианаты приводит к полиуретанам с концевыми изоцианатными группировками, способными к дальнейшему структурированию^{263, 267–281}. Полиуретаны сшитой структуры получаются, если структурирующим агентом является полиизоцианат биуретовой структуры^{275, 282–286}, как это уже отмечалось выше в случае чисто карбофункциональных кремнийорганических диолов. На практике в роли полиизоцианатов чаще всего выступают аддукты 2,4-ТДИ или 2,6-ГМДИ с триметилолпропаном, а в качестве гликолевой составляющей — эфироспирты силоксанового ряда^{263, 274, 275, 287–289, 302}.

Аналогичные продукты получены исходя из гликолей с Si—OC-связями общего вида $R_nSi(OZOH)_{4-n}$ (XXIV) и $Q(SiMe_2OZOH)_2$ (XXV), где R=Alk, Ar; Z=алкилен, арилен, оксиалкилен, олигооксиалкилен, Q=арилен, оксиарилен, олигосилоксан, $n=1 \div 4$ ^{66, 67, 113, 261–265, 274, 282, 286, 290–307}. В ряде случаев, варьируя соотношение реагентов, процесс поликонденсации останавливают на стадии образования олигомера с концевыми гидроксильными или изоцианатными группами, за счет которых при подборе соответствующих реагентов осуществляют последующее отверждение форполимеров.

2. *Реакции конденсации* простых или сложных полиэфиров, содержащих или не содержащих в своем составе уретановые фрагменты, но непременно имеющих гидроксильные группы в боковых заместителях или на концах цели, с силанами или полисилоксанами с гидрокси-, алкокси-, ацилокси- или аминогруппами у атомов кремния, и последующая конденсация получаемых продуктов с полиизоцианатами позволяют синтезировать сopolимеры самого различного состава и строения^{115, 166, 180, 267, 275, 290, 308–350}.

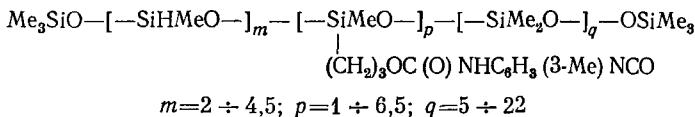
Содержание кремния в полиуретанах при этом регулируется типом и величиной силоксановых блоков и их количеством в реакционной смеси. В типичном примере этого метода полисилоксан, содержащий $\equiv SiOEt$ -группы, переэтерифицируют полиэтиленгликоль-адипинатом с концевыми гидроксильными группами и обрабатывают ТДИ в присутствии специальной пластизольной композиции. Структурирование сополимера завершают нагреванием смеси при 150° в течение 5 минут³²².

Серусодержащие кремнийорганические гликоли, например, α, ω -бис-(β -оксиэтилмеркаптометил)полидиметилсилоксаны ведут себя в реакциях поликонденсации аналогично кислородным аналогам^{272, 351–353}, а в случае гликолей на основе диэтаноламина, в частности бис-(β -оксиэтиламиноэтил)диметилсилана, в реакции участвуют как N—H-, так и HO-связи^{354, 355}.

3. *Реакции гидросилирования или каталитической дегидроконденсации*^{222, 223, 348, 356–373} на основе полисилоксанов с $\equiv Si—H$ -связями и олигоуретанов, содержащих C=C- и HO-группы, дают возможность получить различные блок-сополимеры. Для этого чаще всего олигомеры со свободными HO- или OCN-группами обрабатывают соответственно алкенилизоцианатом или непредельным спиртом с последующим присоединением форполимера к полисилоксанам с $\equiv Si—H$ -связями. Аналогичную структуру имеют сopolимеры, полученные на основе карбофункциональных кремнийсодержащих гликолей или дизоцианатов. Однако первый вариант синтеза основан на более доступном сырье^{2, 26, 99–103, 368–370, 374, 375}.

Метод синтеза олигоуретанов реакцией карбаминосиланов с эфирами хлоругольной кислоты еще менее предпочтителен из-за сложности удаления выделяющегося HCl, вызывающего побочные процессы^{376, 377}.

Другую разновидность блок-сополимеров получают на основе аддуктов α , ω -бис(окси)полиэфиров, -полиэфирамидов, -полиалкиленгликолей с ди- и полизоцианатами с различным соотношением функциональных групп $\equiv Si-H$, $HO-$ и $OCN-$. Синтез осуществляют за счет любой из указанных группировок, например изоцианатной или кремнийгидридной в полисилоксане^{352, 355, 378, 379}:



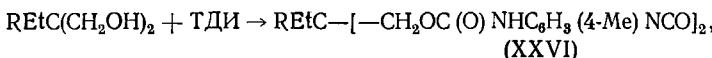
и окси-группы в полиэфире.

Ввиду доступности и высокой химической активности для этих же целей могут стать пригодными изоцианаты $R_nSi[O(CH_2)_mNCO]_{4-n}$, при $R=NCO$ и особенно при $R=H$ или $CH_2=CH-$, $n=0 \div 2$, $m \geq 1$, которые могут заменить гликоксисиланы типа (XXIV)^{46, 47, 380}.

Для синтеза кремнийсодержащих уретановых полупродуктов могут быть использованы также силиловые эфиры изоцианаткарбоновых кислот³⁸¹.

4. Гидролиз карбофункциональных кремнийорганических уретанов с $SiO-Alk$ -группами приводит к ди- и полисилоксанам, содержащим карбаминовые группировки. Это свойство уретанов используется в производстве полиуретановых композиций холодной вулканизации^{2, 26, 27, 382, 383}.

Низкотемпературные аддукты (XXVI) имеют возможность отверждаться за счет гидролиза по группам $Si-OMe$ и OCN одновременно или раздельно^{260, 271, 273}:



где $R=(MeO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3OCH_2-$, $(MeO)_3Si(CH_2)_3OCH_2-$ и т. д.

5. Реакции радикальной полимеризации для синтеза полиуретанов имеют ограниченное распространение^{330, 339, 384-388}. Этим методом получены, например, отверждаемые ионизирующим излучением сополимеры α , β -ненасыщенных уретанов с продуктами переэтерификации олигосилоксанов с $HO-$ и $AlkO$ -концевыми группами акрилокси- и метакрилоксипроизводными эфирспиртов. В качестве реакционноспособного разбавителя используют стирол^{387, 388}. В этой реакции представляется перспективным использовать винилоксиалкил- и винилмеркаптоалкилоксиалкилкарбаматы³⁸⁹.

В присутствии α , α' -азодиизобутиронитрила удалось сополимеризовать винилтриэтоксисилан и N-винил-5-метил-2-оксазолидинон³⁸⁵.

6. Привитые сополимеры получены с помощью уже рассмотренных выше реакций поликонденсации исходя из блок- или гомополимеров.

Например, окрашенные, устойчивые к истиранию изделия получены прививкой полисилоксана к органическому полиуретану³⁹⁰⁻³⁹². Синтезированы привитые сополимеры, в которых низкомолекулярные гидроксисилированные олигоизопрен и -бутадиен связаны с полисилоксановым блоком непосредственно или через систему связей, включающую карбаминовые группировки^{114, 316, 393, 394}.

В другом примере гидратированную окись кремния (или корунд³⁸⁸) вводят в состав полиуретановых композиций по реакции переэтерификации за счет концевых гидроксильных групп полиэфиров (например, сополимера полиэтиленгликоля и пентаэритрит-адипината) с последующим структурированием толуилендиизоцианатом^{324, 395, 396}.

Показана возможность прививки полисилоксанов на карборанфталоцианиновые производные³⁹⁷, тиокол и α,ω -диоксиполиурит^{180, 398}, полиамиды⁵⁹, полиамидоуретаны³⁹⁹, полиамид-полиимиды³¹², стекло^{302, 317, 400}, стекловолокно⁴⁰¹, кожу и поливинилхлорид^{269, 270, 311}, производные касторового масла и металлоценовые соединения⁴⁰²⁻⁴⁰⁴, полизэфирные волокна⁴⁰⁵⁻⁴⁰⁷ и другие материалы, содержащие те или иные формы уретановых группировок.

V. ПРИМЕНЕНИЕ

1. *N,O-Силиуретаны*. Подобно силилированным мочевинам¹², N-силиуретаны применяются для обработки тканей, бумаги, кожи, целлофана и других материалов с целью придания им гидрофобности, уменьшения хрупкости, повышения несминаемости, электроизоляционных свойств и улучшения других технических характеристик¹³⁻¹⁵. Органосилил-тристерарбаматы $RSi[OC(O)NR_2]_3$ предложены для низкотемпературного отверждения кремнийорганических олигомеров с концевыми силанольными группами^{57-59, 72}.

Хотя направление реакций органических диизоцианатов с силандиолами и олигосилоксанами с терминалными НО-группами не всегда ясно, образующиеся при этом полимерные продукты обладают способностью отверждаться при нагревании и образовывать самоотверждающиеся на воздухе пленки¹²⁰, которые отличаются достаточно высокой термической стабильностью и высокой эластичностью¹²¹. Поэтому они рекомендованы для получения волокон, пластмасс¹⁰⁴ и для других цепей^{97, 111, 115, 128}. В тех случаях, когда основным направлением реакции является дегидроконденсация силандиолов^{118, 122, 408}, образующиеся полисилоксаны действуют пластифицирующе на получаемые полимерные мочевины.

Продукты конденсации α,ω -полиуретандиизоцианатов и полисилоксанов с терминалными гидроксильными группами придают текстильным материалам помимо эластичности антипиллинговые свойства, безусадочность, улучшенные физико-механические показатели, приятный гриф и т. д., сохраняющиеся после многократных стирок, химчисток и длительного воздействия света¹¹⁷.

Порошкообразные полиуретаны могут прессоваться в изделия с хорошими электроизоляционными свойствами и высокой механической прочностью^{51, 106}. Силиловые эфиры N-алкил(арил)карбаминовых кислот являются важными промежуточными продуктами при получении изоцианатов бесфосгенными способами^{69, 73, 77}. Продукты конденсации спиртов с $R_2Si(NCO)_2$ используют для стабилизации поливинилхлорида⁴¹. Некоторые N-силилзамещенные карбаматы обнаруживают антихолинэстеразную и инсектицидную активность^{86, 409}. В чистом виде их выделяют хроматографическим методом^{18, 19, 30}.

2. *Соединения с сильной и уретановой группировками*, разделенными каким-либо двухвалентным радикалом, весьма многочисленны, и области их прикладного использования очень разнообразны. Отметим наиболее важные из них.

Полиуретановые пленкообразующие композиции как холодной, так и горячей сушки отличаются адгезией к стеклу, дереву, металлам, пластическим массам и другим конструкционным материалам^{158, 159, 162, 163, 166, 183, 217, 273, 287, 288, 290, 292, 294, 306, 307, 311, 313, 316, 334, 344, 352, 356, 363, 373, 390, 405}. Они характеризуются прекрасным внешним видом (гладкие, прозрачные, эластичные или твердые, блестящие пленки), отличаются водо-, масло-,

бензо-, коррозионной, износо-, цвето- и атмосферостойкостью, сохраняют эксплуатационные характеристики при повышенных температурах и влажности. Эти замечательные качества использованы при создании декоративных отделочных материалов ^{113, 168, 174, 261, 265, 275, 277–282, 287–289, 298–307, 347, 409–413}.

Полиуретановые композиции различного состава применяют для обработки текстильных и кожаных изделий с целью придания им износостойкости, грязе-, водо-, маслоотталкивающих свойств ^{161, 177, 182, 212, 268, 309, 310, 363, 405}. Важно при этом отметить, что ткани, бумага, кожаные изделия после обработки остаются парогазопроницаемыми, нелипкими и эластичными.

Однокомпонентные самовулканизующиеся на воздухе олигополиуретаны предназначаются в качестве замазок, шпаклевок, герметиков, прокладок, амортизаторов, используемых в строительстве, автомобильной и авиационной промышленности, заливочных компаундов, обладающих адгезией к стеклу, дереву, фарфору, металлам и пластическим массам. Преимущество получаемых на их основе оболочек (помимо отмеченных уникальных сочетаний видов устойчивости к внешним воздействиям, как в случае кожгалантерейных и декоративных изделий) в способности образовывать замечательные газофильтрующие, паропроницаемые пленки, используемые для капсулирования с целью консервации и хранения специфических материалов ^{292, 334, 352, 361, 363, 367, 382–384, 405}.

В некоторых случаях уретан-силоксановые аддукты выступают в качестве праймеров, усиливающих сцепление полиуретанов с подложкой ^{260, 271, 362, 376, 377, 414}, связующих для стеклянных и текстильных волокон ³⁶², пластифицирующих поверхность покрытий ^{269, 270}, электроизоляционных изделий ^{222, 272, 292, 315, 320–322, 325–327, 333, 334, 337, 351, 358, 368, 371, 372}, сенсибилизаторов термо чувствительных латексов ^{222, 272, 315, 321, 322, 327–329, 332, 333, 343, 351, 358, 371, 372, 403, 404, 407}, антиокислительных присадок к антидetonаторам ^{403, 404} и катализаторов горения ракетных топлив ³⁴⁸. На их основе производят кремнийсодержащие стабилизированные жесткие, полужесткие и эластичные смолы, каучуки, пластмассы и другие изделия с длительной водо-, термо- и огнестойкостью при сохранении геометрических размеров ^{59, 115, 165, 183, 323, 330, 331, 335, 336, 342, 344, 354, 355, 360, 362, 378, 379, 396, 415}.

Разнообразие физико-химических характеристик полисилоксан-полиуретановых материалов определяет возможность использования их в качестве жидкостей с очень низкой температурой стеклования (до -125°C) ^{180, 183, 190, 287, 294, 296, 308, 356} в виде наполненных корундом и отверженных в форме шлифовальных кругов или других типов абразивных изделий ^{388, 416}.

Полиуретаны с силоксан-оксиалкиленовой основой пригодны в качестве жидких теплоносителей, эмульгаторов, смачивателей, смазок для облегчения выемки изделий из пресс-форм и получения безупречно гладких поверхностей полимеров и других целей ^{267, 269, 270, 292, 334, 352, 362}. Имеются сообщения о многослойных изделиях, используемых в качестве безосколочного стекла ³¹⁷, в которых соединительным элементом служит полиуретан на основе органического олигоизоцианата и кремнийорганического полифункционального спирта.

Большую прикладную ценность приобретают композиции кремнийсодержащих продуктов с органическими полиуретановыми материалами, в которых отдельные компоненты не обязательно находятся в химически связанном состоянии, но образование этой связи за счет остаточных функциональных групп вполне вероятно и даже в определенных условиях неизбежно ^{150, 161–164, 237, 259, 269, 290, 308, 311, 323–327, 329–333, 338–340, 342, 345, 346, 358, 364, 365, 371, 372, 396, 401, 406, 407, 412, 416–517}.

Особо важное значение силоксановый компонент приобретает в производстве пенополиуретанов^{237, 308, 326, 327, 329, 331, 332, 338, 340, 342, 346, 358, 365, 366, 371, 372, 407, 419, 440–479}. Роль его многогранна и сводится к снижению поверхностного напряжения системы, эмульгированию реакционной смеси (изоцианат — полиэфир — катализатор), стабилизации пены до ее отверждения и регулированию структуры и размера ячеек; одновременно он нивелирует неизбежный разбаланс функциональных групп исходных реагентов без ущерба для качества пенополиуретана.

Механические смеси, однако, имеют слабый стабилизирующий эффект, видимо, из-за недостатка и случайного характера химических связей между компонентами реакционной смеси, что в некоторых случаях усложняет технологию вследствие плохой совместимости отдельных компонентов и приводит к пенополиуретанам неоднородного состава и качества^{237, 338, 488, 488, 489}.

Лучше совмещаются полиэфир-полисилоксановые блок-сополимеры^{237, 308, 326, 327, 329, 331, 332, 338, 340, 342, 346, 358, 365, 368, 371, 372, 407}, которые обладают более высоким стабилизирующим действием. Суммарный положительный эффект тем выше, чем более равномерно чередуются полиэфирные и полисилоксановые блоки в сополимере^{340, 485, 489}. При этом присутствие в макромолекуле $\equiv\text{Si}—\text{OC}$ -группировок менее предпочтительно, чем $\text{Si}—\text{C}$ -связей^{329, 331, 340, 407, 464, 468, 485}. Из-за этого и вследствие сложности приготовления таких сополимеров им на смену пришли карбофункциональные полисилоксановые соединения со свободными гидроксильными группами^{355, 485–489} и особенно те из них, в которых гидроксиленсуший радикал был связан с кремнием связью $\equiv\text{Si}—\text{C}$ ^{355, 487}.

Тем не менее степень упорядоченности составляющих макромолекул звеньев оказалась недостаточно высокой, как и концентрация НО-групп в общей массе функциональных групп полиэфира. Не решало полностью проблемы и приготовление полисилоксан-полиуретановых сополимеров со строго чередующимися функциональными группировками путем последовательного введения в зону реакции дизоцианата, органического полиэфира и полисилоксана с карбофункциональными НО(HS)-группировками, так как образующиеся поверхностно-активные вещества имели только случайные химические связи с основной полимерной массой.

Оптимальный вариант синтеза на сегодняшний день предусматривает применение карбофункциональных кремнийорганических олигополиизоцианатов в чистом виде или в сочетании с органическими ди- или полиизоцианатами. В этом случае после контакта с органическим полиэфиром образуется однородная, высококачественная, самостабилизирующаяся система. Использование в синтезе карбофункциональных кремнийорганических спиртов, гликолов, изоцианатов и т. д. в составе гликоль- или изоцианатной составляющих компонентах реакционной смеси позволило получить, как уже отмечалось частично выше, полиуретаны исключительно благоприятного сочетания технически полезных характеристик^{159, 162, 309, 355, 409, 412, 518–523}.

Мономерные производные карбаминовой кислоты применяют в качестве добавок, улучшающих свойства полисилоксановых смазок для высокотемпературных скоростных подшипников⁴⁹², в качестве диспергирующих присадок для повышения загущающей способности силикагеля при производстве консистентных смазок⁴⁹³, для вулканизации силиконовых каучуков^{27, 494–496} и для других целей^{28, 497–499}.

Обращает на себя внимание меняющаяся в широких пределах физиологическая активность кремнийорганических уретанов^{81, 86, 153, 166, 178, 193, 195–198, 204, 362, 386, 399, 402, 409, 524–527}.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461 (1971).
2. Г. Д. Хатунцев, Кандид. диссерт., МХП, М., 1974 г.
3. I. Jones, Chem. Brit., 6, 251 (1970).
4. I. Jones, Report on Progress of Applied Chemistry, 53, 544 (1968).
5. C. L. Segal, High-temperature polymers, M. Decker, Inc., N. Y., 1967.
6. B. K. Patnaik, J. Sci. Ind. Research, 27, 417 (1968).
7. K. E. Polmaunter, J. Elastoplastics, 2, № 3, 165 (1970).
8. W. W. Wright, W. A. Lee, Progress in High Polymers, 2, 189 (1968).
9. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461 (1971).
10. H. N. Kovacs, A. B. Dalman, Chem. Eng. News, 47, № 37, 50 (1969).
11. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Усп. хим., 42, 1451 (1973).
12. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Усп. хим., 44, 499 (1975).
13. P. L. De Benneville, M. J. Hurwitz, Пат. США 2876209 (1959); С. А., 53, 12321 (1959).
14. P. L. De Benneville, M. J. Hurwitz, Пат. США 2906756 (1959); С. А., 54, 5480 (1960).
15. G. Weissenberg, Пат. ФРГ 925226 (1955); С. А., 52, 1645 (1958).
16. U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss, K. G. Knauff, Z. anogr. allgem. Chem., 277, 73 (1954).
17. D. W. Keiser, Пат. США 2697720 (1954); Offic. Gaz., 689, № 3 (1954).
18. L. Fishbein, W. L. Zielinski, J. Chromat., 20, 9, 1965; РЖХим., 1966, 14Г243.
19. R. Nery, Analyst (London), 94, № 1115, 130, 1969; Chem. Titles, 1969, № 5, 114.
20. L. Birkofe, W. Knipprath, A. Ritter, Angew. Chem., 70, 404 (1958).
21. G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 941 (1968).
22. H. R. Kricheldorf, Ann., 1973, 772.
23. Н. Я. Деркач, Н. П. Сметанкина, ЖОХ, 34, 3613 (1964).
24. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Там же, 41, 1764 (1971).
25. Ф. Н. Вишневский, Кандид. диссерт., МХП, М., 1972 г.
26. В. П. Козюков, Кандид. диссерт., МХП, М., 1969 г.
27. Е. С. Родионов, Кандид. диссерт., МХП, М., 1973 г.
28. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Organometal. Chem. Syn., 1, 329 (1972).
29. G. Greber, H. R. Kricheldorf. Internat. Symp. Organosilicon Chem., Prague, 1965, p. 83.
30. L. Fishbein, W. L. Zielinsky, J. Chromat., 20, 19 (1965).
31. В. Ф. Миронов, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1972 г., стр. 63.
32. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 44, 553 (1974).
33. R. Nery, E. Boyland, J. Chem. Soc., C 1966, 346.
34. R. Bentley, C. C. Sweeley, M. Makita, W. W. Wells, Biochem. Biophys. Res. Commun., 11, 14 (1963).
35. H. Gilman, B. Hafferth, H. W. Melvin, G. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 72, 3045 (1950).
36. J. Pump, U. Wannagat, Monatsh. Chem., 93, 352 (1962); С. А., 57, 12525 (1962).
37. E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, J. Chem. Soc., 1962, 4844.
38. J. F. O'Brien, Chemical reactions of isocyanatosilanes WADC Techn. Rept., 1957, p. 57—503.
39. J. Goubeau, D. Paulin, Chem. Ber., 93, 1111 (1960).
40. G. S. Forbs, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 69, 1241 (1947).
41. K. Thinius, Plaste u. Kautschuk, 12, 714 (1965).
42. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 72, 193 (1950).
43. G. S. Forbs, H. H. Anderson, Там же, 70, 1043 (1948).
44. H. H. Anderson, Там же, 72, 196 (1950).
45. J. M. Pollock, Англ. пат. 920517 (1963); РЖХим., 1964, 11C237.
46. H. C. Fielding, J. M. Pollock, Англ. пат. 923581 (1963); РЖХим., 1964, 8Н46.
47. H. C. Fielding, J. M. Pollock, Англ. пат. 923583 (1963); С. А., 60, 2758 (1964).
48. J. Goubeau, E. Heubach, Chem. Ber., 93, 1117 (1960).
49. E. Heubach, Diss., Stuttgart, 1958.
50. U. Wannagat, C. Krüger, Monatsh. Chem., 94, 63 (1963).
51. М. Ф. Шостаковский, В. И. Котрелев, Д. А. Кочкин, С. П. Калинина, В. В. Борисенко, ЖПХ, 31, 652 (1958).
52. H. P. Becker, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., 37, 57 (1972).
53. U. Blaukai, W. P. Neumann, Там же, 49 (2), 323 (1973).
54. K. Kühlein, W. P. Neumann, H. P. Becker, Angew. Chem., 79, 870 (1967).
55. C. G. Pitt, K. R. Skillern, Inorg. Chem., 6, 865 (1967).
56. I. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., 97, 627 (1964).

57. J. C. Goosenens, Ам. Пат. США 3284485 (1966); РЖХим., 1968, 10C418П.
58. I. F. Di Paola, Пат. США 3364175 (1968); Offic. Gaz., 846, № 3 (1968); С. А., 68, 50842a (1968).
59. J. C. Goosenens, Франц. пат. 1426346 (1966); С. А., 65, 13759 (1966).
60. E. A. V. Ebsworth, G. Rocktäschel, J. C. Tompson, J. Chem. Soc., A1967, 362.
61. E. A. V. Ebsworth, G. Rocktäschel, J. C. Tompson, Angew. Chem., 79, 654 (1967).
62. R. H. Cragg, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., A1967, 82.
63. H. Breederveld, Rec. Trav. Chim., 81, 276 (1962); РЖХим., 1963, 4Ж258.
64. L. Birkofe, P. Sommer, J. Organomet. Chem., 35, C15 (1972).
65. G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
66. N. Wiberg, G. Schwenk, Там же, 104, 3986 (1971).
67. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 42, 367 (1972).
68. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, Е. С. Родионов, В. Ф. Миронов, Там же, 42, 879 (1972).
69. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, Там же, 43, 2089 (1973).
70. V. F. Mironov, V. D. Sheludjakov, V. P. Kozjukov, A. D. Kirilin, The fourth International Symposium on Organosilicon Chemistry. НИТЕХИМ, Moscow, 1975, v. 1, part 2, p. 60.
71. G. Oertel, H. Holtschmidt, H. Malz, Пат. ФРГ 1157226 (1963); С. А., 60, 6868 (1964).
72. Англ. пат. 1077239 (1964); С. А., 68, 3546 (1968).
73. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, А. Д. Кирилин, ЖОХ, 45, 479 (1975).
74. H. R. Kricheldorf, Synthesis, 1970, 259.
75. R. H. Cragg, M. F. Lappert, Adv. Chem. Ser., 1964, 220.
76. G. Glidewell, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc., C1970, 279.
77. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, А. Д. Кирилин, В. Д. Шелудяков, Ю. И. Дергунов, И. А. Востоков, ЖОХ, 45, 2007 (1975).
78. C. H. Yoder, J. J. Zuckermann, J. Chem. Soc. (D), Chem. Commun., 1966, 694.
79. L. Birkofe, H. P. Rühlhau, A. Rüher, Chem. Ber., 93, 2810 (1960).
80. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, ЖОХ, 43, 2573 (1973).
81. Пат. ФРГ 2101221 (1971); СА, 75, 151815 (1971).
82. L. Birkofe, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 424 (1960).
83. H. R. Kricheldorf, Там же, 103, 3353 (1970).
84. Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, J. R. Fehlner, B. M. Pope, J. Org. Chem, 38 (14), 2521 (1973).
85. A. E. Pierce, Silylation of organic compounds, Rockford, Illinois, 1968, p. 7.
86. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Кремний и жизнь, «Зинатне». Рига, 1971.
87. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon compounds, Prague, v. 1, 1965, p. 16; v. 4—4(4), 1973.
88. F. Kurzer, K. Douraghi-Zaden, Chem. Revs., 67, № 2, 107 (1967).
89. J. Pump, U. Wannagat, Angew. Chem., 74, 117 (1962).
90. U. Wannagat, H. Seyffert, Там же, 77, 457 (1964).
91. J. Pump, U. Wannagat, Ann., 652, 21 (1962).
92. U. Wannagat, H. Kuckertz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 333, № 1/3, 54 (1964).
93. H. Breederveld, Rec. trav. Chim., 79, 1126 (1960).
94. E. Heubach, Diplomarb., Tech. Hochschule Stuttgart (1955).
95. J. C. Wilson, M. A. Nadler, J. Katz, A. Walti, Пат. США 2932586 (1960); РЖХим, 1962, 11П308.
96. T. Goubeau, E. Heubach, Chem. Ber., 93, 1111 (1960).
97. E. Windemuth, G. Braun, Пат. ФРГ 1085333 (1960); С. А., 55, 18180 (1961).
98. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 1, 91 (1931).
99. Англ. пат. 1153169 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, № 025 (1), 1 (1969).
100. Англ. пат. 1179310 (1967); Brit. Pat. Rep., R. N. 4 (2), 2 (1970).
101. Франц. пат. 2030242 (1970); Bull. Offic. Propri. Ind., 1970, № 050, 23524.
102. J. Dumoulin, Пат. ФРГ 1694841 (1966); Auszüge Offenlegungsschr., 3, 1668 (1970).
103. Японск. пат. 640 (1968); Derw. Jap. Pat. Rep., 7, № 1 (1), 5 (1968).
104. R. W. Upson, Пат. США 2511310 (1949); С. А., 44, 9730e (1950).
105. W. Noll, K. Damm, Angew. Chem., 70, 512 (1958).
106. В. В. Астахин, Кандид. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1958 г.
107. В. В. Астахин, И. П. Лосев, К. А. Андрианов, ДАН, 113, 581 (1957).
108. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, ЖОХ, 29, 2698 (1959).
109. В. В. Астахин, И. П. Лосев, К. А. Андрианов, Там же, 29, 904 (1959).
110. Н. Е. Цыганаш, Н. М. Лапшин, О. С. Дьяниковская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2330.
111. J. M. Pollock, Англ. пат. 888938 (1962); С. А., 57, 7310 (1962).
112. H. F. Mark, S. M. Atlas, Франц. пат. 1392118 (1965); С. А., 63, 16522 (1965).

113. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, С. И. Омельченко, Н. И. Щепеткина, Лакокр. матер., 1971, № 6, 36.
114. М. Т. Брик, Т. И. Филь, Г. В. Лантух, Э. М. Натансон, Высокомол. соед. А14, 472 (1972); РЖХим., 1972, 11С241.
115. D. P. Dodgson, Англ. пат. 864314 (1961); РЖХим., 23П406 (1962).
116. K. Schwaner, Plaste u. Kautschuk, 7, 59 (1960).
117. K. Hosokawa, M. Ichikawa, Пат. США 3705823 (1970); РЖХим., 1973, 21С1204П.
118. R. A. Falk, Пат. США 3032530 (1962); С. А., 57, 3604 (1962).
119. M. F. Lappert, H. Pyszora, Advanc. Inorg. Chem. Radiochem., 9, 144 (1966).
120. K. Jost, Пат. ФРГ 802895 (1951); С. А., 45, 5453 (1951).
121. W. Stegemann, G. Reuter, Пат. ФРГ 957978 (1957); С. А., 53, 7650 (1959).
122. Англ. пат. 836954 (1960); С. А., 54, 23423 (1960).
123. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. А. Шихиев, Усп. химии, 28, 765 (1959).
124. A. Gabier-Rambaud, B. Blanc, Пат. ФРГ 2036873 (1970); С. А., 71, 102694 (1969).
125. Пат. ФРГ 1769666 (1968); Auszüge Offenlegungsschr., 2, № 5, 4180 (1972).
126. Пат. ФРГ 1570576 (1965); Там же, 2, № 50, 3436 (1969).
127. X. Kent, National Technical Report, 10, 226 (1964).
128. Англ. пат. 887905 (1962); С. А., 57, 1014 (1963).
129. Н. В. Кулик, Л. А. Негиевич, Н. П. Курган, А. А. Качан, Укр. хим. ж., 36, 904 (1970).
130. Н. В. Кулик, Л. А. Негиевич, Н. П. Курган, Г. Ф. Белицкая, А. А. Качан, Теор. и эксперимент. химия, 6, 55 (1970).
131. Н. В. Кулик, Л. А. Негиевич, А. А. Качан, Там же, 7, 695 (1971).
132. A. F. Lemire, J. C. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 93, 1163 (1971).
133. C. H. Yoder, A. Komoriya, J. E. Kochanowski, F. H. Snydam, Там же, 93, 6515 (1971).
134. B. Defak, Z. Lasocki, J. Organomet. Chem., 44, № 2, С39 (1972).
135. A. Komoriya, C. H. Yoder, J. Am. Chem. Soc., 94, 5285 (1972).
136. C. H. Yoder, D. Benelli, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 1027 (1972).
137. W. Kantlehner, W. Kugel, H. Bredereck, Chem. Ber., 105, 2264 (1972).
138. M. Fukui, K. Itoh, Y. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1043.
139. H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., 104, 87 (1971).
140. L. Birkofe, K. Kerbs, Tetrahedron Letters, 1968, 885.
141. А. С. Костюк, Н. И. Савельева, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 44, 1753 (1974).
142. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин, Совещ. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных металлов. Тезисы докладов, «Зиннатне», Рига, 1971, стр. 110.
143. E. W. Bennett, Diss. Abstr., 19, 3121 (1959).
144. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., 70, 1117 (1948).
145. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 39, 810 (1968).
146. П. А. Константинов, Р. Ш. Щупик, Там же, 33, 1251 (1963).
147. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1998.
148. Н. А. Погонкина, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1960 г.
149. В. Ф. Миронов, Докт. диссерт., ИНХС АН СССР, М., 1961 г.
150. J. L. Speier, Пат. США 2527591 (1974); С. А., 45, 2968д (1951).
151. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремний-органических мономеров, Изд-во АН СССР, 1961 г.
152. Huang Chin-tang, Wang Pao-jen, Acta Chim. Chinica, 23, 291 (1957); С. А., 52, 19911 (1958).
153. R. L. Metcalf, T. R. Fukuto, J. Econ. Entomol., 58, 1151, 1965; РЖХим., 1965, 12Н455.
154. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, ЖОХ, 38, 911 (1968).
155. Н. П. Сметанкина, С. Н. Борковец, Л. Е. Карбовская, Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), Респ. межвуз. сб., «Наукова думка», Сб. 5, Киев, 1968, стр. 44.
156. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская. См.¹⁵⁵, сб. 8, 1971, стр. 29.
157. К. А. Андреанов, В. М. Пахомов, Н. Е. Лаптева, Пласт. массы, 1961, № 11, 17; РЖХим., 1962, 19П73.
158. J. L. Speier, Пат. США 2527590 (1947); С. А., 45, 2968 (1951).
159. J. L. Speier, Англ. пат. 810283 (1959); РЖХим., 1961, 7П193.
160. G. Greber, S. Jäger, Makromol. Chem., 57, 150 (1962).
161. L. M. Shorr, Пат. США 2924587 (1960); РЖХим., 1961, 12П606П.
162. J. L. Speier, Пат. США 2925402 (1960); РЖХим., 1962, 23П400П.
163. H. A. Clark, J. H. Thomas, Пат. США 2931786 (1960); РЖХим., 1961, 19П253П.
164. Англ. пат. 840832 (1960); С. А., 55, 5038 (1961).
165. Англ. пат. 1154692 (1965); С. А., 69, 10589 (1968).
166. Англ. пат. 1168157 (1967); Brit. Pat. Abstrs., 9, № 46, 1.7 (1969).

167. *J. Speier*, Канад. пат. 503091 (1954); РЖХим., 14, 300372 (1955).
168. *H. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская*, Авт. свид. СССР 229797 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 33.
169. *G. Greber, M. L. Hallensleben*. См.²⁹, р. 91.
170. *W. H. Knoth, R. U. Lindsey*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4106 (1958).
171. *G. Greber, M. L. Hallensleben*, Makromol. Chem., 92, 137 (1966); С. А., 64, 17634 (1966).
172. *T. Tanaka, R. Tanaka, X. Reke*, Когё кагаку дзасси, 71, 2072 (1968).
173. *T. Tanaka, X. Reke, T. Nonaka*, Когё кагаку дзасси, 71, 2088 (1968).
174. *H. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская*. См.¹⁵⁵, сб. 7, 1970, стр. 111.
175. *H. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Н. И. Миран*. См.¹⁵⁵, сб. 8, 1971, стр. 34; РЖХим., 1971, 24C589.
176. *W. H. Knoth*, Пат. США 2983744 (1961); С. А., 55, 22132 (1961).
177. Англ. пат. 1176490 (1966); Brit. Pat. Abstr., 10, № 4 (1), 8 (1970).
178. *B. A. Евдокимова, Л. В. Мозжухина, А. П. Апухтина, Э. И. Сотникова, Г. П. Орленко*, В кн. Гетерогенные полимерные материалы, Киев, «Наукова думка», 1973, стр. 143.
179. *Sh. Migdal, D. Gertner, A. Zilkha*, Can. J. Chem., 46, 1125 (1968); С. А., 68, 105572 (1968).
180. *B. Н. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, А. В. Кармен*, Высокомол. соед., 14Б, 682 (1972); РЖХим., 1973, 1C365.
181. Англ. пат. 1324942 (1971); Abridgem. Pat. Specif., № 4400, 25/07 (1973).
182. Франц. пат. 2017122 (1968); Bull. Off. Propr. Ind., 1, № 68, 11762 (1968).
183. *H. П. Сметанкина, Н. И. Миран*, Авт. свид. СССР, 262392 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 6.
184. *Ф. Н. Вишневский*, Кандид. диссерт., МХП, М., 1972.
185. *B. П. Козюков, B. D. Шелудяков, B. Ф. Миронов*, Кремнийорганические соединения, Тр. совещания. НИИТЭХИМ, в. 1, М., 1966, стр. 52.
186. *B. П. Козюков, B. D. Шелудяков, B. Ф. Миронов*, ЖХОХ, 38, 1179 (1967).
187. *B. Ф. Миронов, B. П. Козюков, B. D. Шелудяков*, ЖХОХ, 36, 1860 (1966).
188. *Г. С. Гольдин, B. Ф. Миронов, B. D. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина*, Авт. свид. СССР 374346 (1970); Бюлл. изобр., 1973, № 15.
189. *Г. С. Гольдин, B. D. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина*. См.¹⁵⁵, сб. 16, 1974, стр. 37.
190. *Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, B. D. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев*. См.¹⁵⁵, сб. 13, 1974, стр. 33.
191. *T. Такэхидэ, R. Хидэясу, H. Такэхиса*, Когё кагаку дзасси, 71, 2092 (1968).
192. *Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, B. Г. Поддубный, C. Н. Цюмо*, см³¹, стр. 146.
193. *R. J. Fessenden, M. D. Coon*, J. Med. Chem., 8, 604 (1965); РЖХим., 1966, 14Ж377.
194. *M. С. Федосеев, Г. Н. Марченко, Л. К. Кирьянова*. См.¹⁵⁵, сб. 7, 1970, стр. 163.
195. *R. J. Fessenden, M. D. Coon*, J. Med. Chem., 9, 262 (1966); РЖХим., 1966, 24Ж441.
196. *R. J. Fessenden, C. Ahlfors*, J. Med. Chem., 10, 810 (1967).
197. *E. D. Green*, Masters thesis, Dept. of Phylogeny, San Jose State College, Ang., 1965.
198. *R. J. Fessenden, M. D. Coon*, Chem. and Engng. News, 42, № 37, 60 (1964).
199. *B. Ф. Миронов, B. D. Шелудяков, B. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев*, ЖХОХ, 39, 813 (1969).
200. *B. Kanner*, Пат. США 3426057 (1969); РЖХим., 1970, 12Н328П.
201. Нидерл. пат. 6410324 (1965); С. А., 63, 11614 (1965).
202. *B. Ф. Миронов, B. П. Козюков, B. D. Шелудяков*, ДАН, 178, 358 (1968).
203. *E. J. Pene*, Пат. США 3511866 (1970); РЖХим., 1971, 6Н144.
204. Пат. США 3515734 (1970); Offic. Gaz., 875, № 1 (1970).
205. *J. L. Speier*, Франц. пат. 1371405 (1964); С. А., 62, 664 (1965).
206. *S. Brinolt*, Acta Chem. Scand., 10, 883 (1956).
207. *H. П. Сметанкина, Н. И. Миран*, ЖХОХ, 39, 2020 (1969).
208. *H. Н. Миран*, Кандид. диссерт., ИОХ, АН УССР, Киев, 1969 г.
209. *Y. Sakata, T. Hashimoto*, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 875 (1959).
210. *H. П. Сметанкина, Н. И. Миран*, Тезисы докладов, представленных на IV конференцию по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 61.
211. *H. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, B. A. Миронов*, Высокомол. соед., 16В, 196 (1974).
212. *A. Berger*, Пат. США 3494951 (1967); РЖХим., 1971, 5Н130.
213. *A. Berger*, Пат. США 3598852 (1971); РЖХим., 1972, 10Н143.
214. *B. П. Козюков, B. Ф. Миронов, Г. Д. Хатунцев, B. D. Шелудяков*, Авт. свид. СССР 213875 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 11.
215. *H. П. Сметанкина, Н. И. Миран*, ЖХОХ, 38, 2315 (1968).
216. *H. П. Сметанкина, Н. И. Миран, Г. Ф. Белицкая*, Там же, 41, 1148 (1971).
217. *R. J. Joy*, Пат. США 3746611 (1971); РЖХим., 1974, 13C781.

218. J. L. Speier, Пат. США 3170891 (1965); РЖХим., 1966, 21Н119.
219. J. L. Speier, Пат. ФРГ 1225639 (1966). С. А., 62, 664 (1965).
220. D. Seyferth, H. Menzel, T. O. Flood, J. Organomet. Chem., 44, 279 (1972).
221. R. J. Boudreau, Пат. США 3541031 (1970); РЖХим., 1971, 16С424.
222. A. Laporterie, J. Dubac, M. Lesbre, C. r. Acad. Sci., C278, 375 (1974).
223. Л. П. Вахрушева, Э. В. Серебренникова, Н. В. Комаров, Авт. свид. СССР 295764 (1969); РЖХим., 1971, 24Н143.
224. Э. В. Серебренникова, Л. П. Вахрушев, Н. В. Комаров, ЖОХ, 41, 933 (1971).
225. L. H. Sommer, Пат. США 2557803 (1951); Offic. Gaz., 647, № 3, 953 (1951).
226. R. A. Miller, Diss. Abstrs., 17, 2847 (1957).
227. H. Sommer, J. Rockett, J. Am. Chem. Soc., 73, 5130 (1951).
228. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Acad. Press, Inc., N. Y., 1964, p. 266.
229. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 35, 2785 (1965).
230. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Тезисы докладов, представленных на II Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Бордо, 1968, стр. 135.
231. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 41, 2340 (1971).
232. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин. См.¹⁴², стр. 109.
233. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, А. Д. Кирилин, ЖОХ, 45, 707 (1975).
234. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, См.²¹⁰, стр. 51.
235. A. W. P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev., Sect. A, 1970, № 6, 153.
236. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, А. Д. Кирилин, А. С. Ткачев, IV Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений. М., 1975, стр. 117.
237. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
238. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, «Химия», Л., 1973.
239. G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., 80, 1092 (1968).
240. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин. См.¹⁴², стр. 108.
241. J. Kenji, L. Kyn, J. Chern. Soc., C1969, 2007.
242. G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 94 (1968).
243. Х. Ямamoto, Кенкуи Нокки, 14, 39 (1968); С. А., 72, 43812 (1970).
244. H. R. Kricheldorf, G. Greber, Chem. Ber., 104, 3131 (1971).
245. H. R. Kricheldorf, Там же, 104, 3146 (1971).
246. H. R. Kricheldorf, Там же, 104, 3156 (1971).
247. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, А. И. Попов, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 42, 1650 (1972).
248. G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., 80, 1028 (1968).
249. H. R. Kricheldorf, Synthesis, 1970, 649.
250. H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem., 748, 101 (1971).
251. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., 83, 539 (1971).
252. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 507 (1971).
253. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., 84, 107 (1972).
254. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 128 (1972).
255. H. R. Kricheldorf, Synthesis, 1970, 539.
256. H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem., 745, 81 (1971).
257. В. Д. Шелудяков, В. В. Щербинин, Е. С. Родионов, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 42, 1870 (1972).
258. A. Adamowski, B. Nowakowski, W. Nowakowski, J. Papinski, Polymery-tworz. wielkoelasteczk, 18, № 9, 456 (1973).
259. L. M. Zwolinski, J. W. Frink, J. Cell. Plast., 8, 20 (1972); РЖХим., 1972, 24C699.
260. R. L. Rellar, Пат. США 3502704 (1970); РЖХим., 1971, 13С312.
261. А. Александров, ЖОХ, 39, 141 (1969).
262. В. П. Кузнецова, Г. Н. Белоголовина, ЖОХ, 39, 547 (1969).
263. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Э. И. Субджашвили, Кремнийорганические соединения, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 139.
264. В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Высокомолек. соед., 15А, 1323 (1973).
265. Н. Я. Кузьменко, Кандид. диссерт. ДХТИ им. Ф. Э. Дзержинского, Днепропетровск, 1972.
266. Л. А. Бокало, В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Р. Ф. Гонгало, ЖОХ, 42, 845 (1972).
267. Пат. ФРГ 1241611 (1967); Auszüge Patentanmeld., 13, 1763 (1967).
268. M. A. Brown, Пат. США 3179713 (1965); Offic. Gaz., 83, № 3, 1020 (1965).
269. A. Reischl, W. Goebel, H. Roehr, Англ. пат. 1034702 (1966); С. А., 65, 9127 (1966).
270. Франц. пат. 1427660 (1966); Bull. Offic. Prop. Ind., № 7, 2022 (1966).
271. Англ. пат. 1121026 (1967); Brit. Pat. Abstr., 8, № 033 (1), 4 (1968).

272. *W. Simmler, H. Niederprum, W. Noll, K. Schnurrbusch*, Пат. ФРГ 1252904 (1968); РЖХим., 1970, 1C352.
273. Нидерл. пат. 6609898 (1966); С. А., 67, 11578 (1967).
274. В. П. Кузнецова, М. Я. Кузьменко, К. А. Корнеев, ДАН УССР, 2, 149 (1972).
275. К. А. Андрианов, Н. П. Сметанкина, В. Я. Опры, Н. Н. Макарова. См.¹⁵⁵, сб. 10, 1972, стр. 119; РЖХим., 1972, 20C797.
276. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Высокомол. соед., 1961, 966.
277. Н. П. Апухтина. См.¹⁵⁵, сб. 7, 1970, стр. 137.
278. Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Труды ВЭИ, 1966, № 74, 171.
279. Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Т. Л. Карина, Н. Н. Соколов. Там же, 1966, № 74, 223.
280. Н. П. Апухтина, И. Б. Белов, Ф. Б. Носелок, Уретановые эластомеры. «Химия», Л., 1971, стр. 83.
281. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии (кремний). «Наука», М., 1968, стр. 623.
282. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Савченко, Н. Н. Бинькевич, В. П. Кузнецова, Г. Н. Белоголовина. См.¹⁵⁵, сб. 6, 1970, стр. 122; РЖХим., 1970, 21C869.
283. K. Wagner, Paint Manufact., 33, 261 (1963).
284. K. Wagner, Пат. ФРГ, 1001394 (1961); РЖХим., 1963, 15H37.
285. K. Wagner, Angew. Chem., 74, 799 (1962).
286. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1970.
287. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, С. И. Омельченко. См.¹⁵⁵, сб. 7, 1970, стр. 115.
288. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, А. П. Соболева. Там же, сб. 8, 1971, стр. 96.
289. В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко. Там же, сб. 11, 1973, стр. 110.
290. Англ. пат. 875109 (1961); С. А., 56, 10190 (1962).
291. Пат. ФРГ 803079 (1951); С. А., 45, 5453.
292. F. Weigel, Пат. ФРГ 1021443 (1957); С. А., 55, 3878 (1961).
293. Японск. пат. 36/66 (1966); С. А., 65, 20316 (1966).
294. В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, Г. Н. Белоголовина, Авт. свид. СССР, 257741 (1968); Бюлл. изобр., 1969, № 36.
295. В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, Авт. свид. СССР 262385 (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 6.
296. Н. Ф. Новикова, В. П. Милешевич, А. В. Кармин, Авт. свид. СССР 341816 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 19.
297. Л. А. Бакало, В. П. Кузнецова, Р. Ф. Гончало, Н. Я. Кузьменко, ЖОХ, 42, 895 (1972).
298. Н. П. Сметанкина, В. Я. Опры, В. П. Кузнецова, Хим. технология, Науч.-произв. сб., 58, № 4, 42 (1971).
299. В. П. Кузнецова, Г. Н. Белоголовина, Н. Н. Щепеткина. См.¹⁵⁵, сб. 6, 1970, стр. 162.
300. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, П. И. Горошко, А. П. Соболева. Там же, сб. 8, 1971, стр. 92.
301. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская. Там же, сб. 10, 1972, стр. 123.
302. В. П. Кузнецова, Н. Ф. Кузьменко. Там же, сб. 10, 1972, стр. 126.
303. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, А. С. Кочетков. Пласт. массы, 1964, № 8, 13.
304. В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, Г. Н. Белоголовина, В. Г. Смелова, См.¹⁵⁵, сб. 5, 1968, стр. 162.
305. В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, К. В. Запунная. Там же, сб. 5, 1970, стр. 15.
306. Н. П. Сметанкина, С. И. Омельченко, Г. Н. Кривченко, В. Я. Опры. Там же, сб. 6, 1970, стр. 175.
307. M. William, J. Probst, Франц. пат. 794284 (1960); Bull. Offic. Prop. Ind., 9, № 33, 1167 (1960).
308. J. W. Britain, Пат. США 3054759 (1962); РЖХим., 1964, 13C351.
309. L. A. Haluska, Пат. США 3246048 (1966); РЖХим., 1967, 12C257.
310. L. A. Haluska, Пат. ФРГ 1260150 (1968) Auszüge Patentanmeld., 14, № 5, 442 (1968).
311. M. A. Glaser, J. K. Hughes, Пат. США 3257343 (1966); С. А., 65, 10807 (1966).
312. D. E. Green, Пат. США 3288754 (1966); РЖХим., 1968, 11C264.
313. M. Wismer, V. G. Ammons, G. W. Miller, Пат. США 3388101 (1968); РЖХим., 1969, 23C396.
314. L. A. Haluska, Пат. США 3398104 (1968); Offic. Gaz., 853, № 3 (1968).
315. K. Damm, H. Steinbach, W. Holl, Пат. США 3398172 (1968); РЖХим., 1969, 21C290.
316. M. Sigura, J. P. Bilisoly, Пат. США 3404130 (1968); РЖХим., 1970, 1C921.
317. H. Wismer, Пат. США 3522142 (1970); Offic. Gaz., 876, № 4 (1970).
318. Пат. США 3539658 (1970); Offic. Gaz., 880, № 2 (1970).
319. R. S. Craig, Пат. США 3600414 (1971); РЖХим., 1972, 11P449.
320. Пат. США 3624010 (1971); Offic. Gaz., 892, № 5 (1972).
321. Пат. США 3629308 (1971); Offic. Gaz., 893, № 3 (1972).
322. J. Winkler, Пат. США 3632533 (1972); РЖХим., 1972, 19C663.
323. Англ. пат. 717408 (1954); С. А., 49, 2780 (1955).

324. G. P. Crowley, Англ. пат. 884153 (1961); РЖХим., 1962, 19Н1354.
325. Англ. пат. 908608 (1962); С. А., 58, 3586 (1963).
326. M. S. Magson, Англ. пат. 926413 (1963); РЖХим., 1964, 23С345.
327. A. Koebner, C. G. Pitt, Англ. пат. 981811 (1965); С. А., 62, 10631 (1965).
328. A. Koebner, C. G. Pitt, Англ. пат. 981812 (1965); С. А., 62, 10632 (1965).
329. N. G. Holdstock, Франц. пат. 1358153 (1964); С. А., 61, 7045 (1964).
330. L. A. Haluska, Франц. пат. 1370886 (1964); С. А., 62, 6645 (1965).
331. Франц. пат. 1380326 (1964); С. А., 63, 3138 (1965).
332. Франц. пат. 1386645 (1965); С. А., 62, 13343 (1965).
333. K. Damm, H. H. Steinbach, W. Noll, Франц. пат. 1398599 (1965); С. А., 63, 8404 (1965).
334. K. Sekmakas, Франц. пат. 1536758 (1968); Bull. Offic. Prop. Ind., 9, № 33, 11667 (1968).
335. Франц. пат. 1588138 (1968); С. А., 73, 121181 (1970).
336. Франц. пат. 2013118 (1969); Bull. Offic. Prop. Ind., I, № 68, 8073 (1970).
337. F. Weigel, Пат. ФРГ 1011624 (1957); С. А., 54, 9356 (1960).
338. J. H. Saunders, P. G. Semeinhardt, Пат. ФРГ 1104690 (1959); С. А., 56, 3646 (1962).
339. A. Reischl, H. Roehr, Пат. ФРГ 1184080 (1964); С. А., 62, 9322 (1965).
340. W. Simmler, H. Niederpruem, M. Dahm, H. W. Patzelt, Пат. ФРГ 1197616 (1965); С. А., 64, 2245 (1966).
341. R. I. Boudreau, Пат. ФРГ 1595783 (1966); Auszuge Offenlegungsschr., 2, 983 (1967).
342. P. Gemeinhardt, S. A. Bingham, Болг. пат. 614186 (1962); С. А., 57, 13994 (1963).
343. Пат. Голланд. 6409104 (1965); С. А., 63, 1963 (1965).
344. Нидерл. пат. 297031 (1965); С. А., 64, 864 (1966).
345. Нидерл. пат. 6409104 (1965); С. А., 63, 1963 (1965).
346. K. Tamura, Sh. Ono, T. Wada, H. Yamamoto, Японск. пат. 10595 (1965); С. А., 63, 16573 (1965).
347. Н. П. Сметанкина, Г. Н. Кривенко, В. Я. Опры, Авт. свид. СССР 252606 (1967); РЖХим., 1970, 21C812.
348. J. M. Hammond, S. Hryhorciw, I. E. Stutchbury, AIAA Journal, 8, 163 (1970).
349. К. А. Андрианов, Л. Й. Макарова, Н. М. Жаркова, Высокомолек. соед., 2, 1378 (1960).
350. K. Sekmakas, J. E. Gaske, Пат. США 3450791 (1969); С. А., 74, 51350 (1971).
351. Англ. пат. 1038348 (1966); Brit. Pat. Abstr., 6, № 36 (1), 4 (1966).
352. Англ. пат. 1161359 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, № 36 (1), 5 (1969).
353. Нидерл. пат. 6408328 (1965); С. А., 63, 18153 (1965).
354. N. V. Unilever, Франц. пат. 1364168 (1964); С. А., 61, 14901 (1964).
355. A. Reischl, W. Simmler, E. Mueller, Пат. ФРГ 1114632 (1960); С. А., 56, 7520 (1962).
356. L. A. Haluska, Пат. США 3179622 (1965); РЖХим., 1966, 13C278.
357. K. I. Bourdreas, Пат. США 3483240 (1969); Offic. Gaz., 869, № 2 (1969).
358. A. Ibbotson, E. J. Vickers, Англ. пат. 963437 (1964); С. А., 61, 8479 (1964).
359. Англ. пат. 1127729 (1967); С. А., 70, 4270 (1969).
360. Англ. пат. 1151960 (1967); С. А., 71, 71445а (1969).
361. Англ. пат. 1154853 (1966); Brit. Pat. Abstr., 9, № 27 (1), 7 (1969).
362. Англ. пат. 1158670 (1967); Там же, 9, № 32 (2), 10 (1963).
363. L. A. Haluska, Франц. пат. 1352325 (1964); С. А., 62, 2890 (1965).
364. H. A. Clark, L. A. Haluska, Франц. пат. 1385096 (1965); С. А., 62, 10554 (1965).
365. Франц. пат. 1395901 (1965); С. А., 63, 18393 (1965).
366. Франц. пат. 1411757 (1965); С. А., 65, 5624 (1966).
367. F. Senge, Пат. ФРГ 1595654 (1969); Auszuge Offenlegungsschr., 2, 2602 (1969).
368. N. G. Holdstock, Пат. ФРГ 1769519 (1968); С. А., 72, 112958 (1970).
369. D. W. Simmler, Пат. ФРГ 1812564 (1968); С. А., 73, 45592 (1970).
370. D. W. Simmler, Пат. ФРГ 1905101 (1969); С. А., 73, 88662 (1970).
371. L. A. Haluska, Болг. пат. 620800 (1963); С. А., 59, 13023 (1963).
372. Болг. пат. 667046 (1966); С. А., 65, 7409 (1966).
373. T. Xasiguti, X. Эномото, Японск. пат. 19424 (1968); РЖХим., 1973, 15C885.
374. В. П. Кузнецова, Н. Ф. Кузьменко. См.¹⁵⁵, сб. 13, 1974, стр. 157.
375. В. Л. Козликов. Кандид. диссерт., МХП, М., 1972.
376. Франц. пат. 2025248 (1970); Bull. Offic. Prop. Ind., 68, № 1, 19805 (1968).
377. Франц. пат. 2033796 (1970); Там же, 68, № 1, 25458 (1968).
378. B. Kanner, E. J. Pere, Пат. США 3519579 (1970); РЖХим., 1971, 9C682П.
379. Англ. пат. 1216158 (1968); С. А., 72, 79844 (1970).
380. H. C. Fielding, J. M. Pollock, Англ. пат. 968109 (1964); РЖХим., 1966, 15Н79П.
381. H. R. Kricheldorf, E. Leppert, Makromol. Chem., 167, 47 (1973).
382. G. L. Brode, L. B. Conte, Пат. США 3632557 (1972); РЖХим., 1972, 21C693.
383. Англ. пат. 1058385 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 9 (1), 9 (1967).
384. D. S. G. William, Пат. США 3707521 (1970); РЖХим., 1973, 23C750.
385. W. F. Tousignant, W. E. Walles, Пат. США 3004950 (1961); РЖХим., 1964, 3C205.
386. E. Nyilas, Пат. США 3562352 (1971); РЖХим., 1971, 23C526.

387. O. B. Johnson, Пат. США 3585065 (1971); РЖХим., 1972, 3C985.
388. I. H. Albrecht, Швейц. пат. 532452 (1970); РЖХим., 1974, 4C587.
389. E. J. Kelley, Пат. США 3360504 (1969); РЖХим., 1969, 4H123.
390. W. Hodes, Пат. США 3463662 (1969); РЖХим., 1970, 17C548.
391. H. D. Golitz, W. Simmler, Пат. США 3658864 (1972); Offic. Gaz., 897, № 4, 1393 (1972).
392. Пат. США 3674891 (1972); Offic. Gaz., 900, № 1 (1972).
393. Т. И. Филь, М. Т. Брык, Э. М. Натансон. В сб. Физико-химия, механика и лиофильность дисперсионных систем, Киев «Наукова думка», 1973, вып. 4, стр. 102.
394. М. Т. Брык, Н. Н. Баелей. Там же, вып. 5, 1973, стр. 60.
395. Англ. пат. 1281416 (1972); С. А., 72, 101454 т (1970).
396. J. L. Speier, Пат. ФРГ 1101766 (1961); С. А., 56, 11804 (1962).
397. R. L. Barnes, W. M. Block, D. Grafstein, Пат. США 3730950 (1972); РЖХим., 1974, 7C396.
398. R. C. Hartlein, Пат. США 3453243 (1969); С. А., 67, 65182 (1969).
399. Франц. пат. 2017527 (1970); Bull. Offic. Propr. Ind., 68, № 1, 12463 (1968).
400. O. B. Johnson, S. S. Labana, Пат. США 3719521 (1970); РЖХим., 1974, 1C805.
401. H. J. Schenck, Пат. ФРГ 1028646 (1958); С. А., 54, 20017 (1960).
402. Англ. пат. 1054688 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 6 (1), 7 (1967).
403. Англ. пат. 1075542 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 31 (1), 9 (1967).
404. Англ. пат. 1076426 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 32 (1), 6 (1967).
405. G. R. Hodge, A. V. Patsis, Пат. США 3642936 (1972); РЖХим., 1972, 20C829.
406. E. D. Garnett, A. V. Mercer, Англ. пат. 981687 (1965); С. А., 63, 11990 (1965).
407. L. A. Haluska, Франц. пат. 1374032 (1964); С. А., 63, 13330 (1965).
408. R. Falk, Пат. ФРГ 1101767 (1961); Auszüge Patentanmeld., № 19, 834 (1961).
409. M. A. H. Fahmy, R. L. Metcalf, T. R. Fukuto, D. J. Hennessy, J. Agr. Food Chem., 14 (1), 79 (1966); С. А., 64, 13326 (1966).
410. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, С. И. Омельченко, См.²¹⁰, стр. 76.
411. Н. П. Сметанкина, В. П. Кузнецова, Л. Е. Карбовская, Р. М. Соколовская, С. И. Омельченко. Там же. стр. 130.
412. Ю. С. Липатов. См.¹⁵⁵, 1967, стр. 199; РЖХим., 1969, 3C1K.
413. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, С. И. Омельченко, Н. И. Щепеткина, Farbe u. Lack, 78, № 7, 636 (1972).
414. F. D. Swanson, S. J. Price, Mater. 71, 16th Nat. Symp. and Exib., vol. 16. Azusa, Calif., 1971, 45; РЖХим., 1973, 1C437.
415. Англ. пат. 1280750 (1970); Abridg. Pat. Specif., 1972, 5/07.
416. G. Reuter, Пат. ФРГ 1015597 (1957); С. А., 54, 2686 (1960).
417. Франц. пат. 2027391 (1970); Bull. Offic. Prop. Ind., 9, № 33, 1168 (1970).
418. Японск. пат. 17999 (1968); Derw. Jap. Pat. rep., 7, № 30 (1), 8 (1968).
419. M. A. Deisz, M. Ohta, PB Rept. 131795, 87 стр.; С. А., 54, 10385 (1960).
420. H. Gibello, Offic. Matieries plast., 7, № 71, 494 (1960); РЖХим., 1961, 8П47.
421. R. N. Meals, Silicones, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, 137 (1965).
422. A. Berger, Paint Manufacture, 39, 29 (1969).
423. В. Фихлер, Применение силиконов в ГДР, ЛНТИ, М., 1967.
424. H. Reinshussel, A. Wille, Пат. ФРГ 1034320 (1958); С. А., 54, 16032 (1960).
425. Л. М. Виноградова, А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Р. В. Кученкова, Пласт. массы, 1964, № 9, 18.
426. T. France, G. Scheibling, A. Bandeket, Франц. пат. 1371970 (1964); С. А., 62, 13400 (1965).
427. W. Kubitzka, Industrie Lackier-Betrieb, 31, № 1, 1 (1963).
428. D. R. Bartley, G. S. Irby, Пат. США 3133978 (1964); С. А., 61, 12164 (1964).
429. P. R. McCorthy, Ch. S. Tempalski, Пат. США 3153631 (1964); С. А., 62, 501 (1965).
430. S. Witz, E. Mishuck, Пат. США 3260631 (1966); С. А., 65, 10418 (1966).
431. G. Benier, K. Intrup, Франц. пат. 1419563 (1965); С. А., 65, 17155 (1966).
432. Англ. пат. 804025 (1958); С. А., 53, 8684 (1959).
433. I. Wood, G. Woods, Англ. пат. 896901 (1962); С. А., 57, 8743 (1962).
434. F. Hostettler, E. F. Cox, Англ. пат. 914579 (1963); С. А., 59, 4134 (1963).
435. A. Ibbotson, E. I. Vickers, Англ. пат. 954041 (1964); С. А., 61, 5815 (1964).
436. K. L. Brown, Пат. США 3087900 (1963); С. А., 59, 4122 (1963).
437. E. M. Maxey, Франц. пат. 1379881 (1964); С. А., 63, 776 (1965).
438. C. L. Whipple, Пат. ФРГ 1153166 (1963); С. А., 60, 1903 (1964).
439. Бельг. пат. 667176 (1966); С. А., 65, 12378 (1966).
440. E. Gee, A. Packer, Англ. пат. 839184 (1960); РЖХим., 1962, 4П262.
441. Англ. пат. 862361 (1961); С. А., 55, 24076 (1961).
442. I. H. Wild, J. F. Wood, G. Woods, Англ. пат. 907971 (1962); С. А., 58, 2250 (1963).
443. Англ. пат. 908012 (1962); С. А., 58, 3585 (1963).
444. P. Merriman, M. D. Roll, Англ. пат. 922860 (1963); С. А., 59, 7741 (1963).
445. I. L. Brooks, D. Williams, Англ. пат. 981675 (1965); С. А., 62, 12026 (1965).
446. Англ. пат. 1054041 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 5, 1, 6 (1967).

447. W. G. Carroll, Англ. пат. 1077888 (1967); С. А., 68, 3546 х (1968).
448. R. F. Harris, Пат. США 2901445 (1959); РЖХим., 1961, 18П158.
449. G. T. Gmitter, E. V. Braidich, Пат. США 3050477 (1962); РЖХим., 1967, 5С272.
450. G. Loew, G. Hoerl, Пат. ФРГ 1105607 (1959); РЖХим., 1963, 1Р364.
451. E. Degener, H. Holtschmidt, G. Braun, Бельг. пат. 616865 (1962); С. А., 58, 1605 (1963).
452. W. I. Considine, M. A. Riccardi, Бельг. пат. 618373 (1962); С. А., 58, 8110 (1963).
453. Бельг. пат. 660101 (1965); С. А., 64, 16574 (1965).
454. Нидерл. пат. 6408400 (1965); С. А., 63, 18392 (1965).
455. F. Scheermesser, Пат. ФРГ 1148379 (1963); Auszüge Patentanmeld., 9, № 19, 1026 (1963).
456. I. H. Saunders, Rubber Chem. and Technol., 33, 1293 (1960).
457. Е. А. Петров, О. Г. Тараканов, Коллоидн. ж., 28, 431 (1966).
458. S. Polis, Пат. США 3044971 (1962); РЖХим., 1964, 2C440.
459. P. G. Gemeinhardt, R. L. Sanbridge, Пат. США 3060137 (1962); РЖХим., 1964, 20C406.
460. W. I. Remington, Пат. США 3145185 (1964); РЖХим., 1966, 12C488.
461. F. Hostettler, Пат. США 3194773 (1965); С. А., 63, 8577 (1965).
462. Англ. пат. 942616 (1963); С. А., 60, 13412 (1964).
463. Англ. пат. 944904 (1963); С. А., 60, 891 (1964).
464. D. L. Bailey, A. S. Pater, Бельг. пат. 618786 (1962); С. А., 58, 8109 (1963).
465. H. Kornnick, M. Dahm, D. Delfs, Пат. ФРГ 1144475 (1963); РЖХим., 1964, 24C391.
466. A. Ibbotson, D. B. Morgan, K. Stephenson, E. I. Vickers, Англ. пат. 960240 (1964); С. А., 61, 5869 (1964).
467. A. Ibbotson, E. I. Vickers, Англ. пат. 971309 (1964); С. А., 61, 14864 (1964).
468. N. G. Holdstock, Франц. пат. 1364214 (1964); С. А., 62, 7961 (1965).
469. P. K. Huester, D. P. Huntington, J. Cell. Plast., I, № 2, 301 (1965).
470. G. A. Haggis, H. I. Twritchett, Англ. пат. 1009007 (1965); С. А., 65, 20313 (1966).
471. Франц. пат. 1391300 (1965); С. А., 63, 10181 (1965).
472. Бельг. пат. 65576 (1965); С. А., 65, 10762 (1966).
473. Австр. пат. 241827 (1965); РЖХим., 1966, 13C496.
474. C. D. Pande, S. K. Kapoor, I. Bajaj, B. Venkataramani, Indian J. Technol., 4, (4) 109 (1966); С. А., 65, 2422 (1966).
475. Англ. пат. 1074332 (1967); С. А., 63, 13517d (1965).
476. G. A. Hudson, K. A. Pigott, I. H. Saunders, Франц. пат. 1425572 (1966); С. А., 65, 17160 (1966).
477. T. K. Brotherton, J. W. Lynn, Бельг. пат. 672010 (1966); С. А., 65, 12361 (1966).
478. Нидерл. пат. 6517009 (1966); С. А., 65, 20316 (1966).
479. Нидерл. пат. 6601245 (1966); С. А., 65, 18723 (1966).
480. F. Hostettler, Пат. ФРГ 1091324 (1960); С. А., 55, 25359 (1961).
481. H. Koepnick, G. Loew, D. Delfs, Пат. ФРГ 1096033 (1960); С. А., 55, 19331 (1961).
482. G. Loew, Пат. ФРГ 1101752 (1961); С. А., 56, 3664 (1962).
483. R. Merten, O. Bayer, G. Loew, Пат. ФРГ 1111378 (1961); С. А., 56, 3664 (1962).
484. H. Piechota, Пат. ФРГ 1134196 (1962); С. А., 57, 11403 (1962).
485. G. Rossmy, Пат. ФРГ 1223148 (1966); С. А., 65, 18794 (1966).
486. R. Merten, H. Brachel, H. Holtschmidt, G. Hauptmann, Пат. ФРГ 1110857 (1961); С. А., 55, 279972 (1961).
487. M. Dahm, W. Simmler, Пат. ФРГ 1122698 (1962); С. А., 57, 3632 (1962).
488. P. G. Gemeinhardt, Пат. ФРГ 1128133 (1966); С. А., 57, 2443 (1962).
489. G. Rossmy, Пат. ФРГ 1215922 (1966); С. А., 65, 7409 (1966).
490. A. Reischl, H. Holtschmidt, W. Neumann, W. Simmler, Пат. ФРГ 1190176 (1965); Auszüge Patentanmeld., II, № 13, 980 (1965).
491. N. V. Unilever, Франц. пат. 1364168 (1964); С. А., 61, 14901 (1964).
492. P. R. McGarthy, T. R. Orem, Пат. США 3082170 (1963); РЖХим., 1965, 9П218.
493. N. L. Remes, T. W. Martinek, E. T. Fronczak, Пат. США 2913409 (1959); РЖХим., 1967, 4М335.
494. Англ. пат. 767226 (1957); С. А., 51, 10951 (1957).
495. Англ. пат. 793594 (1958); С. А., 52, 21206 (1958).
496. Пат. США 2713564 (1955); РЖХим., 1956, 41196.
497. Англ. пат. 826322 (1960); С. А., 54, 13714 (1960).
498. Пат. США 3050485 (1962); С. А., 57, 16876 (1962).
499. Пат. США 2921900 (1960); РЖХим., 1961, 17М347.
500. А. Ю. Королев, П. В. Давыдов, Л. Н. Виноградова, Адгезия полимеров, 1973, № 3, 11.
501. А. Байгожин, Л. В. Сергеев, Г. С. Фаттахов, Высокомол. соед., 4, 977 (1962).
502. I. M. Fain, E. M. Donnell, R. Blaufen, Пат. США 3244541 (1966); С. А., 64, 19999 (1966).
503. Англ. пат. 1091650 (1967); С. А., 68, 22572 (1968).
504. Англ. пат. 1020052 (1966); С. А., 64, 16055 (1966).

505. Англ. пат. 825717 (1960). С. А., 58, 3586 (1963).
506. *Adgesive Age*, 15, № 3, 194 (1972).
507. *G. Koerner, G. Rossmy*, Пат. ФРГ 2208149 (1972); Auszüge Patentanmeld, 8, № 9, 916 (1973).
508. *G. Rossmy, G. Koerner*, Пат. США 3723491 (1971); РЖХим., 1974, 7C392.
509. Peintures-Pigments-Vernis, 47, 422 (1971).
510. *Kunstst.-Rundsch.*, 18, 570 (1971).
511. *D. L. Bailey, A. S. Pater*, Австрал. пат. 421262 (1967); РЖХим., 3C333.
512. *R. S. Stuart*, Англ. пат. 1329572 (1970); РЖХим., 1974, 10C299.
513. Пат. США 3703489 (1969); Offic. Gaz., 904, № 3, 713 (1972).
514. *E. L. Morehouse*, Пат. США 3741917 (1970); РЖХим., 1974, 11C347.
515. *M. L. Davis, I. M. McClellan*, *Adgesive Age*, 7, № 5, 22 (1964).
516. *G. Duncan, R. I. Heridge*, *Talanta*, 17, 766 (1970).
517. *I. Aeton, M. I. Napoli*, Rev. gen. cautch. et plast., 48, 715, 717, 719, 721, 821 (1971).
518. Н. Я. Кузьменко, В. П. Кузнецова, Л. Л. Червяцова, III Всесоюзн. совещ. по химии и физ.-химии полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 39.
519. К. А. Корнев, В. Г. Островерхов, II Всесоюзн. совещ. по химии и физ.-химии полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 14.
520. В. Я. Опры, Н. П. Сметанкина, С. П. Омельченко, II Респ. конф. по высокомолек. соединениям, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 122.
521. Н. Н. Ласковенко, Кандид. дисс., ИХВС АН УССР, Киев, 1974.
522. Англ. пат. 1253760 (1968); С. А., 72, 101454 (1970).
523. М. Т. Брык, Т. И. Филь, Э. М. Натансон. См.⁵²⁰, стр. 20.
524. Н. Я. Кузьменко, Р. Ф. Гонгало, Л. А. Бакало, В. П. Кузнецова. См.⁵²⁰, стр. 21.
525. *M. Frankel, D. Gerther, A. Sheuhar*, J. Chem. Soc., C1967, 1334.
526. *R. I. Fessenden*, *Angew. Chem.*, 76, 448 (1964).
527. *R. I. Fessenden, M. D. Coon*, *Nachr. Chem. Technik.*, 14, 1951 (1966).