

УДК 547.317 : 547.441

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ — КРЕМНИЙУРЕТАНЫ

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

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, хлорформатов, изоцианатов, мочевины, уретанов, карбодиимидов и т. д. начала развиваться лишь в последнее десятилетие в связи с наметившимися путями использования этих классов соединений.

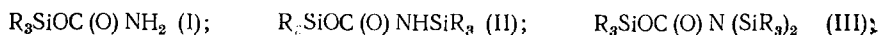
Настоящий обзор дополняет серию обзоров по новым кремнийорганическим материалам¹⁻¹⁰ и тесно связан с двумя предыдущими обзорами, посвященными кремнепроизводным угольной кислоты — кремнийорганическим изоцианатам¹¹ и мочевинам¹².

По структурным признакам кремнепроизводные карбаминовой кислоты можно разбить на три основных типа. К первому типу кремнеуретанов, так называемым О-силилуретанам, мы относим соединения со структурным элементом $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{}$. Второй тип включает

Н-силилуретаны, характеризующиеся фрагментом $\equiv \text{Si}-\overset{|}{\text{N}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$. 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 $\equiv \text{Si}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{}$ и $\equiv \text{Si}-\text{R}-\overset{|}{\text{N}}-\text{C}(\text{O})-$. 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:

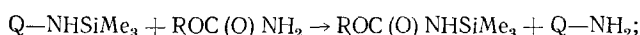


$R_3SiOC(O)NHR$ (IV)	$R_3SiOC(O)N(R)SiR_3$ (V)	$R_3SiOC(O)NR_2$ (VI)
$R_3SiNHC(O)OH$ (VII)	$R_3SiN(R)C(O)OH$ (VIII)	$(R_3Si)_2NC(O)OH$ (IX)
$R_3SiNHC(O)OR$ (X)	$R_3SiN(R)C(O)OR$ (XI)	$(R_2Si)_2NC(O)OR$ (XII)

известны только девять: (I)—(VI) и (X)—(XII). Впрочем, карбаминные 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).

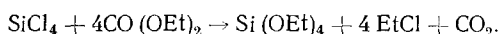
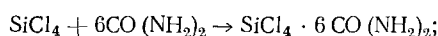
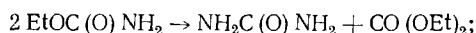
1. Методы синтеза

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

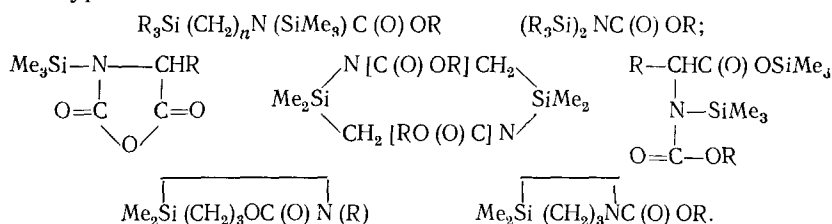


Силилирование уретана $EtOC(O)NH_2$ триорганохлорсиланами в отсутствие акцепторов выделяющегося HCl , по-видимому, не протекает, а утверждение авторов о возможности перехода полученных *N*-силилуретанов при действии кипящей воды или щелочи в водорастворимые кислоты, $R_3SiNHC(O)OH$ явно ошибочно, так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

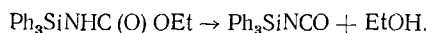
Взаимодействие уретана с $SiCl_4$ приводит к образованию комплексного соединения $SiCl_4 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ¹⁶ предположительно по следующей схеме:



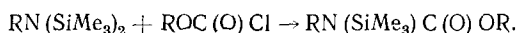
Впоследствии, используя в качестве силилирующих систем Me_3SiCl или $Me_3SiCl/HN(SiMe_3)_2$ в присутствии органических оснований и проводя реакцию в среде апротонных органических растворителей, удалось сделать *N*-силилуретаны доступными соединениями. Этим методом получены многочисленные *N*-силилпроизводные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



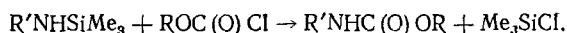
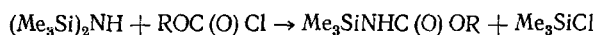
В реакции Ph_3SiCl с $NaNHC(O)OEt$ ³⁵ выделить ожидаемый уретан не удалось, так как в результате его β -распада образовался Ph_3SiNCO с 48%-ным выходом:



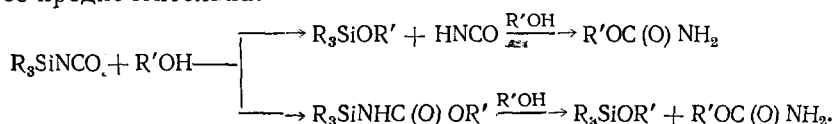
С хорошим выходом *N*-силилзамещенные уретаны получены в реакциях *N,N*-бис(триметилсилл)алкиламинов с алкилхлорформатами²⁷:



Реакция хлорформатов с гексаметилдисилазаном (ГМДС) и $R'NH\text{SiR}_3$, которая протекает преимущественно не по $N-H$, а по $Si-N$ -связи, имеет более ограниченное значение^{36, 37}:

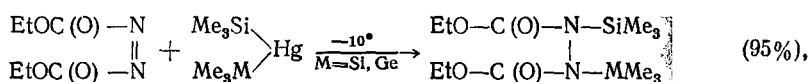


Попытка синтеза N-силилуретанов по реакции изоцианатосиланов со спиртами^{11, 26, 35-44} и силанолами⁴⁵⁻⁵¹ из-за легкости алкоголиза $N-Si$ -связи и инертности силанолов не привела к успеху. Со спиртами реакция может быть представлена следующими схемами, из которых вторая более предпочтительна:

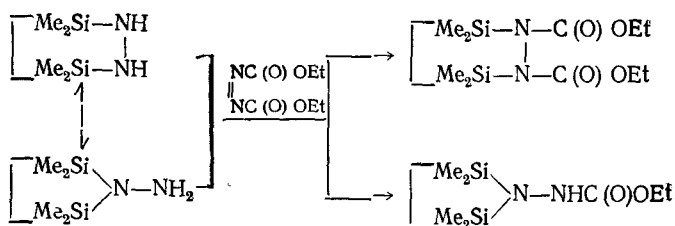


Увеличение размера и разветвленности радикалов как в силане, так и в спирте приводит к падению скорости алкоголиза^{35, 39}, а Ph_3SiNCO вообще не изменяется в кипящем бензоле в присутствии спирта³⁵.

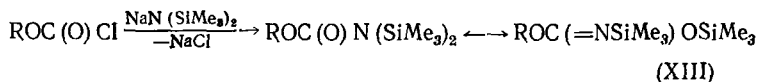
Группу изоструктурных N-силилуретанам соединений составляют N-силилзамещенные эфиры карбазиновых кислот, которые получены исходя из Hg-содержащих реагентов⁵²⁻⁵⁴:



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



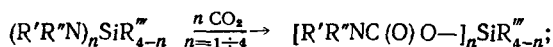
Силилуретаны типа $\text{ROC}(\text{O})\text{N}(\text{SiR}_3')_2$ с помощью вышеупомянутых реакций не образуются. Они получены взаимодействием $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ с алкилхлорформатами⁵⁶, и по аналогии с бис(триметилсилил)амидами карбоновых кислот им приписана имидная форма (XIII)



При гидролизе этих соединений эквимольным количеством воды получены N-моносилилуретаны:

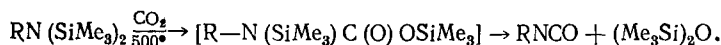


O-Силилзамещенные уретаны. Основным методом синтеза этих соединений является реакция карбоксилирования аминосиланов⁵⁷⁻⁷⁵:

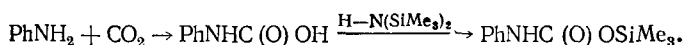


которая протекает по ионно-цепному механизму^{62, 63, 70-73} и, как правило, приводит к образованию целевого продукта с количественным выходом.

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 , $\text{MeC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$, $\text{MeC}(\text{O})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Впрочем, в жестких условиях⁶⁹ протекает следующая реакция:

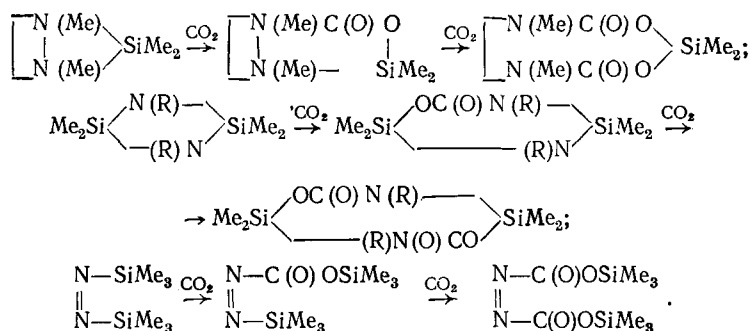


Однако если проводить карбоксилирование смеси слабоосновного амина и силилирующего агента, то все же удастся получить соответствующие О-силилуретаны, так как в данном случае силилируется промежуточно образующаяся карбаминовая кислота с несравненно более протонизированным атомом водорода⁷³. Например:

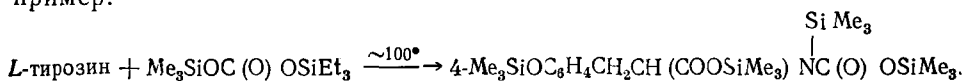


Уретаны при этом образуются быстро и с высоким выходом.

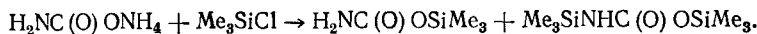
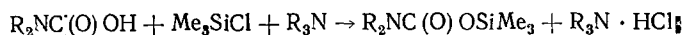
В ряде случаев карбоксилирование соединений с несколькими связями $\text{Si}-\text{N}$ протекает ступенчато и приводит к аддуктам как с одной, так и с двумя молекулами CO_2 ^{66, 74, 78-80}:



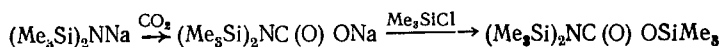
Аминокислоты, содержащие кремнийзамещенные карбаминовые группировки, получают с помощью разнообразных силилирующих средств^{20, 81-87}: $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NEt}_3$, $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, органосилкарбонатов и т. д. Например:



О-Силилуретаны могут быть получены также силилированием карбаминовых кислот или их солей обычными приемами^{34, 64, 66, 65, 87}:

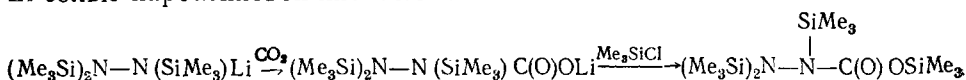


По нашему мнению, удобным методом синтеза таких соединений может стать реакция силилированных амидов щелочных металлов с CO_2 с последующим взаимодействием промежуточно образующихся Na -солей, например N,O -дисилилзамещенных карбаминовых кислот с хлорсиланами⁸⁸⁻⁹³:



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

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

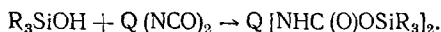


С целью получения О-силилуретанов исследовано взаимодействие силанолов с органическими и кремнийорганическими изоцианатами. Было показано, что Ph_3SiOH и $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ с Me_3SiNCO не взаимодействуют вследствие стерических трудностей и из-за пониженной нуклеофильности атома N в изоцианатосилане^{49, 94}. В то же время установлено, что $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ действует на $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ как дегидратирующий агент. Аналогично протекает реакция монофункциональных органических изоцианатов с силандиолами и олигосилоксанами с концевыми гидроксильными группами^{49, 94-98}.

При поликонденсации диалкилсиландиолов и полиалкилсилоксандиолов с гексаметилен- и толуилендиизоцианатом, олигоэфируретанами с концевыми изоцианатными группами и другими им подобными форполимерами кремнийорганические полиуретаны $[-\text{OSiR}_2\text{OC(O)} \cdot \text{NHR}'\text{NHC(O)}-]_n$ (КПУ) если и образуются, то в незначительном количестве^{51, 99-106}, а в основном имеет место выделение CO_2 , воды и образование органических полимочевин и полисилоксанов*:



Было предложено для количественного определения HO-групп в полиорганосилоксанах¹⁰⁵ использовать реакцию $\equiv\text{SiOH}$ -групп с PhNCO . Впоследствии удалось найти условия, в которых О-силилуретаны могут быть получены исходя из ароматических диизоцианатов и триалкилсиланолов¹⁰⁷⁻¹⁰⁹:



В этой связи следует отметить, что так как реакцию силанолов с изоцианатами в большинстве случаев осуществляли в жестких температурных условиях или в присутствии AlCl_3 ^{46, 47, 51, 97, 98, 104-106, 111-128}, то это могло быть причиной образования не соответствующих полиуретанов, а продуктов их разложения — CO_2 , H_2O 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 PhNCO ¹³¹ 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 О-силилуретанов

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

* Анилин, $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$, симметричная дифенилмочевина и неидентифицированные Si-содержащие полиуретаны выделены в реакции Ph_3SiOH с PhNCO ¹¹⁰.

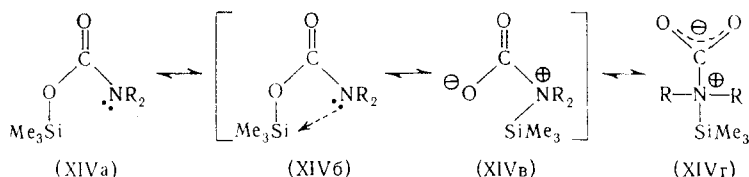
растворителях^{26, 32, 52, 66–63, 69, 76, 77, 107–109, 114}. Для органосилил-трис-карбаматов характерны тикостропные свойства⁵⁸.

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

В последующем, однако, было показано, что триметилсилиловые эфиры карбаминовой, тиокарбаминовой и дитиокарбаминовой кислот характеризуются различной степенью двоевязанности C—N -связи. Например, изучение эффекта заторможенного внутреннего вращения вокруг связи C—N в соединениях общего вида $\text{Me}_3\text{Si—Y—C}(=\text{X})\text{—NR}_2$, где $\text{X, Y=O, O; S, O; S, S}$ и R=Me, Et , выявило его зависимость от температуры^{132, 133}. Полученные значения эффективного времени жизни ротамеров 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 см^{-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, вырожденный 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):

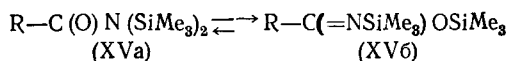


В условиях электронного удара молекулы О-силилуретанов $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{NH}_2$ и $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$ теряют по электрону и характеризуются в масс-спектрах пиками молекулярных ионов⁶⁴.

N-Силилуретаны. Соединения вида $\text{R}'\text{N}(\text{SiR}_3')\text{C}(\text{O})\text{OR}''$, где $\text{R}'=\text{Me, Bz, } \alpha\text{-Nf, N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{R}''=\text{Me, Et}$; $\text{R}'''=\text{Me, Et, Ph}$, представляют собой подвижные жидкости или низкоплавкие твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в большинстве обычных апротонных 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 (XVб):



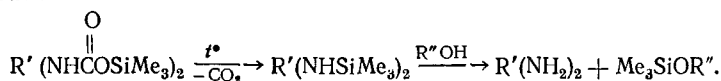
с быстрым внутримолекулярным двухцентровым обменом частично ионно-связанных групп Me_3Si между атомами N и O в (XVб) при повышенной температуре^{56, 134–138}.

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 $\text{RC}(=\text{NSiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ к бис-силилуретанам $\text{ROC}(=\text{NSiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ 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*-силилуретанов

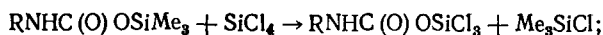
***O*-Силилуретаны.** Моноалкил(арил)замещенные по азоту *O*-силилуретаны весьма чувствительны к гидролизу, который протекает через образование неустойчивых карбаминных кислот, распадающихся на CO_2 и амины^{57–59, 65, 70, 72, 106–109}.

Реакции со спиртами приводят к образованию CO_2 , аминов и эфиров ортокремневой кислоты¹⁰⁸. Авторы полагают, что на первой стадии протекает гидролиз (сначала следами воды в спирте), приводящий к образованию триалкилсиланолов, аминов и CO_2 . Затем триалкилсиланолы со спиртами образуют соответствующие эфиры ортокремневой 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 $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{OSiR}_3'$, которые гидролитически уязвимы в не меньшей степени, чем рассмотренные выше, но не вступающие в реакцию декарбоксилирования, со спиртами не реагируют вовсе.

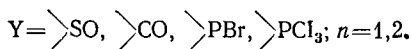
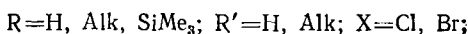
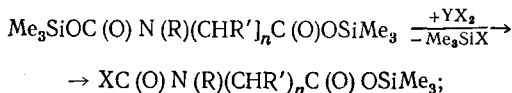
Нагревание уретанов $\text{RNHC}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ до 100–130° приводит к их полному и необратимому разложению до соответствующих дисилоксанов и симметричных мочеви^{69, 77}. Проведение пиролиза в присутствии реакционноспособных хлорсиланов, например SiCl_4 или RSiCl_3 , меняет характер побочных процессов и конечными продуктами являются органический изоцианат, HCl , Me_3SiCl и хлорсилоксаны^{69, 77}:



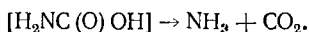
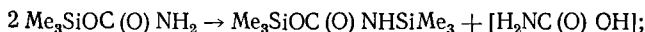
Отмечено, что применение других хлорсиланов (Me_2SiCl_2 , Ph_2SiCl_2) менее эффективно, так как в этом случае наблюдается декарбоксилиро-

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

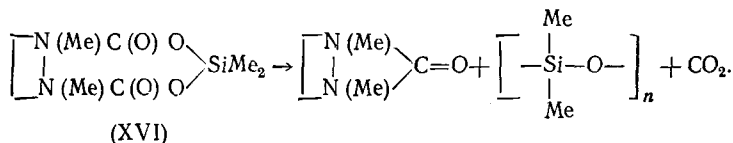
Действием COCl_2 , SOCl_2 , PBr_3 ^{66, 139} и PCl_5 ¹⁴⁰ на уретаны типа $\text{RR}'\text{NC}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ получены соответствующие карбаминоилхлориды. Следует считать, что при наличии в молекуле как N-, так и С-силокси-карбонильных группировок первой в реакцию вступает карбамино-вая^{66,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



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

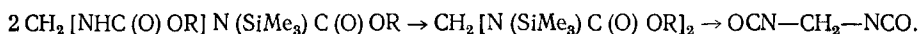


Циклический О-силилуретан (XVI), скорее всего образующийся при действии CO_2 на 1,1,2,5-тетраметил-1-сила-имидизолидин, превращается затем в полидиметилсилоксан, CO_2 и соответствующий имидазолидинон, по-видимому, по следующей схеме:



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

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



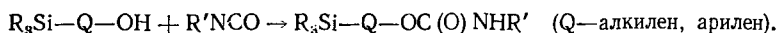
Другие превращения N-силилуретанов, например реакции пересилилирования и β-распада, помещены в главе III соответственно в разделах 3 и 4.

III. КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ УРЕТАНЫ

1. Методы синтеза

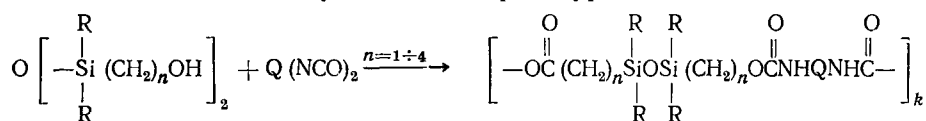
О-Кремнийорганические производные карбаминовой кислоты. Реакция карбофункциональных кремнийорганических спиртов, гликолей и фенолов с изоцианатами является общим методом синтеза О-кремнийорганичуретанов. Например, одноатомные кремнийорганические спирты¹⁴³⁻¹⁵² и фенолы¹⁵³ легко образуют соответствующие уретаны как с алифатическими,

так и с ароматическими изоцианатами:

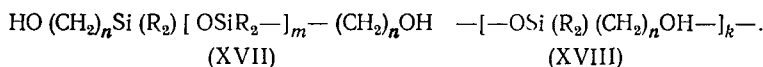


Установлено, что реакционная способность гидроксильной группы в гомологических рядах этих спиртов $R_3Si(CH_2)_nOH$ и гликолей $O[SiR_2(CH_2)_nOH]_2$ при $n=1-3$ падает с удалением ее от атома кремния в реакциях с фенил-, октадецил- и α -нафтилизотиоцианатом^{148, 149, 151, 152, 154}. Это обусловлено,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

На основе вышеупомянутых гликолей 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}:

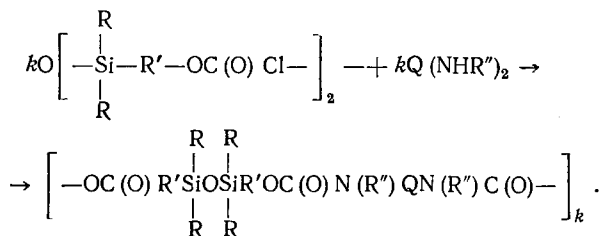


Обработка продуктов (XVII) и (XVIII) моноизоцианатами приводит к олигосилоксанам, модифицированным уретановыми группировками¹⁸². Комбинацией гликолей (XVII) с карбофункциональными кремнийсодержащими диизоцианатами получены олигоуретаны с концевыми HO - или OSN -группами^{175, 183}.

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

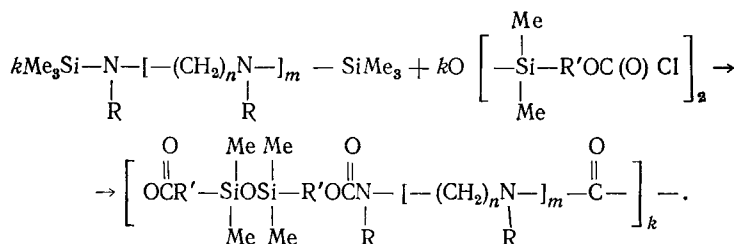
Более сложные композиции образуются, когда рассмотренные выше гликоли сначала превращают известными приемами в олигоэфир, а потом сшивают диизоцианатами или структурируют полиизоцианатным аддуктом, содержащим биуретовые группировки^{157, 168, 174}.

Общий характер носит и синтез O -силилорганилуретанов аминлизом кремнийорганических хлорформатов^{2, 26, 31, 184-187}. Конденсация бис-хлорформатов дисилоксанового ряда с органическими ди- и полиаминами приводит к соответствующим полиуретанам^{2, 151, 188-191}:

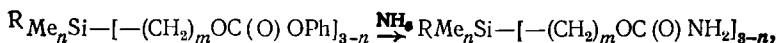


Вместо диаминов использовали также гидразины, дигидразины, пиперазин, полиамины общего вида $H(R)N[(CH_2)_nN(R)]_mH$, где $R=Me$, $n=2, 3$, $m=1, 2$.

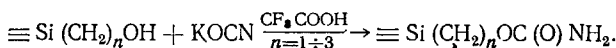
Применение вместо указанных исходных соединений их α,ω -бис-(триметилсилил)производных существенно упрощает поликонденсацию, так как образующийся в процессе реакции Me_3SiCl инертен и легко удаляется^{2, 190, 192}:



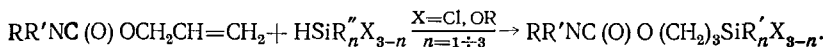
Препаративное значение для синтеза О-силилорганилуретанов имеют реакции аммонолиза карбофункциональных кремнийорганических карбонатов¹⁹³⁻¹⁹⁸:



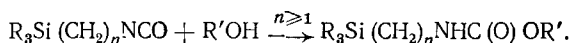
а также реакции кремнийсодержащих спиртов с циановокислыми солями щелочных металлов в CF_3COOH ^{26, 198, 199}:



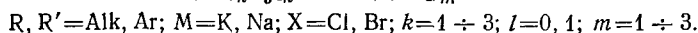
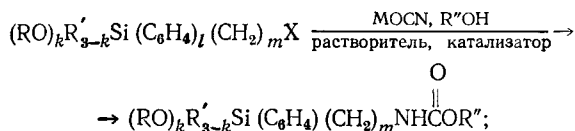
Интересным дополнением к рассмотренным методам служит реакция гидросилилирования О-алкенилуретанов, которая позволяет получать уретаны с различным числом функциональных заместителей у атома кремния^{26, 31, 200-202}, например:



N-Кремнийорганилпроизводные карбаминовой кислоты. Реакция карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов со спиртами^{*} приводит к уретанам с атомом кремния в амидной части молекулы^{28, 178, 183, 203-214}.

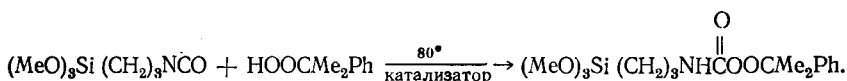


Разновидностью этого способа является взаимодействие галогеналкилсиланов с щелочными солями циановой кислоты и спиртом в среде полярных апротонных растворителей в присутствии $[(\text{Alk})_4\text{N}]\text{I}$ в качестве катализатора^{26, 184, 198, 202, 212, 214}, поскольку кремнийорганические изоцианаты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



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

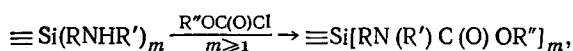
^{*} Аналогично спиртам реагируют с изоцианатоалкилсиланами органические перекиси²¹⁷:



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 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$, $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ и органических алифатических изоцианатов сопоставима и примерно в 20 раз выше, чем у $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{NCO}$. Побочными продуктами в рассматриваемой реакции являются кремнийорганические мочевины, димеры (уретидиндионы) и тримеры (изоцианураты) кремнийорганических изоцианатов^{26, 212, 213}.

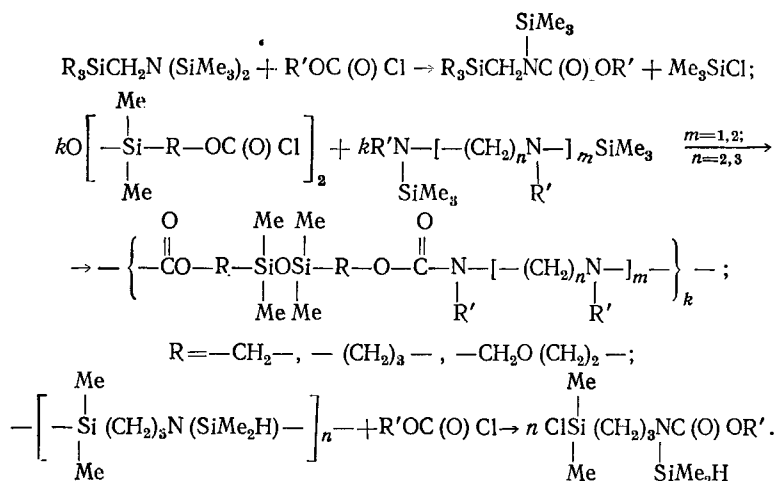
Конденсацией кремнийсодержащих диизоцианатов и кремнийорганических гликолей получены полиуретаны с атомом кремния в эфирной и амидной частях макромолекулы одновременно^{178, 183, 208}.

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

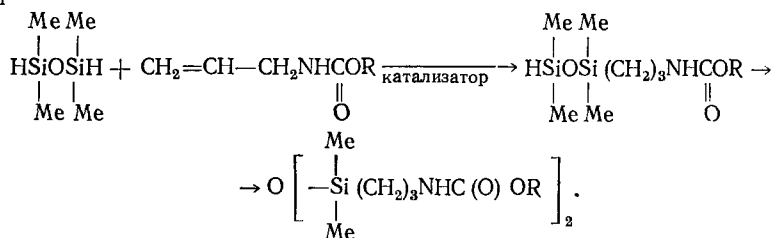


однако этот метод синтеза малоперспективен, так как половина аminosилана уходит на связывание HCl.

Более важен модифицированный вариант этой реакции — действие хлорформиатов на N-силилзамещенные карбаминосиланы^{2, 27, 67}:

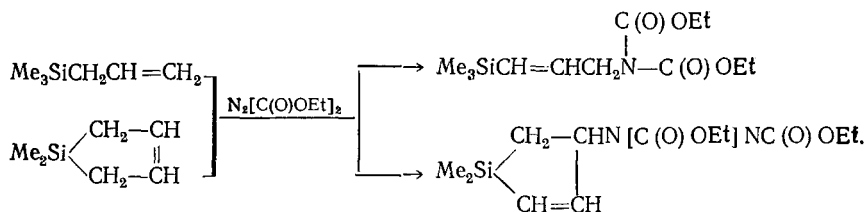


Самостоятельное значение приобретает реакция гидросилирования, которая применительно к синтезу N-силилорганилуретанов позволяет получать мономерные, олигомерные и полимерные продукты с частичной или полной блокировкой Si—H-связей N-алкенилуретанами^{26, 202, 221}, например:

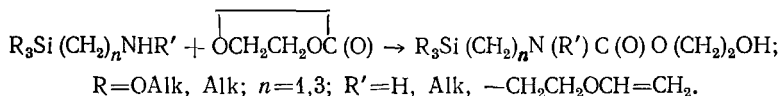


Взаимодействие алкенилсиланов с азодикарбоновым эфиром сопровождается миграцией двойной связи силана и приводит к образованию

смеси продуктов присоединения²²²:

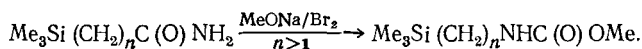


Гликолькарбаматы, содержащие кремний, получают аминолизом алкиленкарбонатов карбаминосиланами^{223, 224}.



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 C -силилзамещенных карбоновых кислот, как оказалось, могут быть переведены в N -силилорганилуретаны с сохранением $\text{Si}-\text{C}$ -связей²²⁵⁻²²⁷:



2. Физические свойства силилорганилуретанов

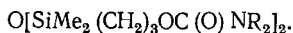
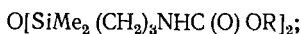
Карбофункциональные кремнийорганические уретаны представляют собой бесцветные, прозрачные, подвижные, легкоперегоняющиеся жидкости, которые, как правило, охарактеризованы четкой температурой кипения, n_D^{20} , d_4^{20} , MR_D , ИК- и ЯМР-спектрами^{1\text{H} 2, 26, 27}.

Первая амидная полоса в ИК-спектрах находится в области $1733-1695 \text{ см}^{-1}$, как и в случае органических уретанов^{25, 26, 228}, тогда как вторая амидная полоса лежит в более широком интервале $1625-1500 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания свободной группы $\text{N}-\text{H}$ проявляются в виде плеч слабой и средней интенсивности ($3450-3410 \text{ см}^{-1}$) при полосе более мощного поглощения ассоциированных групп при $3350-3328 \text{ см}^{-1}$ ^{25, 26}. Следует отметить, что первый тип колебаний этой группы присущ только α -замещенным уретанам. При переходе от уретанов с $\text{N}-\text{H}$ -группой к $\text{N}-\text{SiMe}_3$ -производным вторая амидная полоса исчезает, но появляется интенсивное поглощение в виде двух полос при 1348 и 1321 см^{-1} и одновременно увеличивается интенсивность поглощения при $1410-1400$ и $1450-1440 \text{ см}^{-1}$ ^{25, 26}.

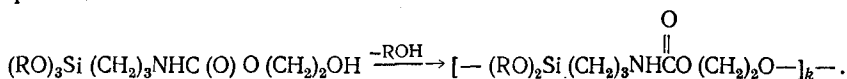
В спектрах ЯМР ^1H уретанов $\text{Me}_n(\text{RO})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{NHC}(\text{O})\text{OR}$, где $\text{R}=\text{Alk}$, $n=0-3$ и $m=1, 3$, наблюдается расщепление сигнала группы $\text{N}-\text{CH}_2$ на два самостоятельных дублета, что объясняется (по аналогии с диметилформамидом)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

3. Химические свойства силилорганилуретанов

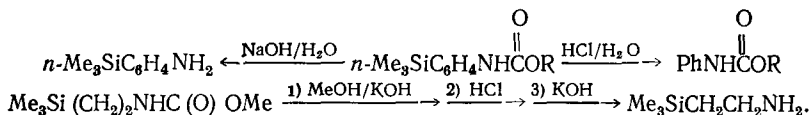
Как N -, так и O -силилорганилуретаны с галоген- или алкоксигруппами у атома кремния легко гидролизуются до соответствующих силосанов^{28, 31, 202}.



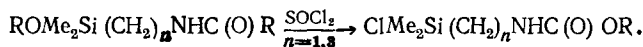
При действии высококипящих спиртов они вступают в реакцию переэтерификации^{223, 224}



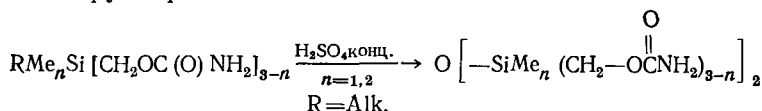
В зависимости от условий и строения исходного силилорганилуретана гидролиз может протекать либо по карбаминной группировке, либо по связи Si—C с образованием соответственно карбаминосилов или продуктов десиления^{209, 225, 227}:



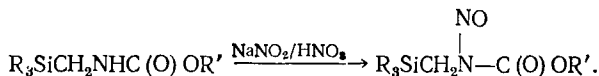
Реакция α - или γ -кремнийуретанов, имеющих группы N—H и Si—OAlk, с SOCl_2 протекает лишь по связи Si—O^{26-28, 31, 184, 228}:



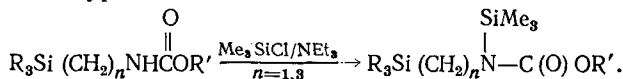
По реакции Соммера получены дсилоксаны с двумя и четырьмя уретановыми группировками¹⁹⁶:



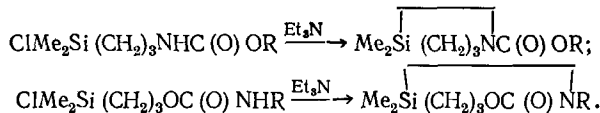
N-Силилорганилуретаны нитрозируются в соответствии с классической схемой^{220, 229}:



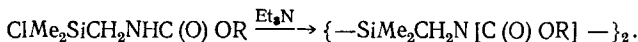
При силилировании смесью $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NEt}_3$ они превращаются в дилилзамещенные уретаны^{26, 27}:



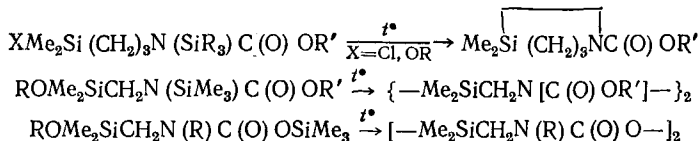
В ряде случаев, силилирование носит внутримолекулярный характер^{11, 26-28, 31, 67, 184, 230, 231}:



Исключение составляет образование производных 2,5-дисилипипезина²⁷:



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

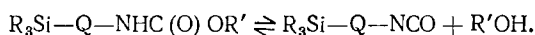


Так как термоллиз N-силилзамещенных уретанов, так же как и других кремнийорганических уретанов, является новым способом получения разнообразных изоцианатов и иллюстрирует важную в теоретическом отношении схему β -распада в системе $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ сопряженных связей, то материал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

4. Термический распад кремнийорганических уретанов

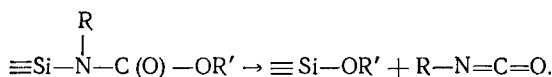
В настоящее время накопилось достаточно материала, чтобы определенно судить о факторах, управляющих процессом β -распада в системе $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ (X — электроотрицательная группа) σ, σ -сопряженных связей^{11, 12, 26, 28, 31, 151, 184, 230, 234, 235}.

N-Кремнийорганилуретаны, как и их чисто органические аналоги 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}.



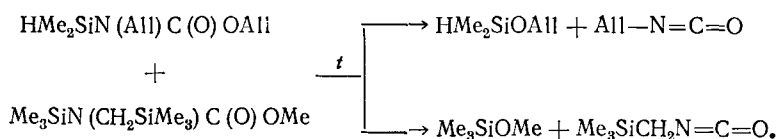
Реакция обратима, и для ее смещения вправо требуется удаление спирта из зоны реакции. В этом случае наблюдаются кинетические закономерности реакций первого порядка^{194, 237}.

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

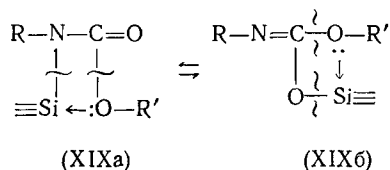


За исключением особых, рассматриваемых ниже случаев^{22, 28, 31, 32, 239, 241—246}, реакция необратима, протекает по тому же кинетическому закону первого порядка и имеет $E_{\text{акт}} = 22\text{—}30$ ккал/моль.

Процесс пиролиза носит внутримолекулярный характер, что вытекает из анализа продуктов, полученных в результате пиролиза смеси различных уретанов^{25, 27, 28, 31, 240}.



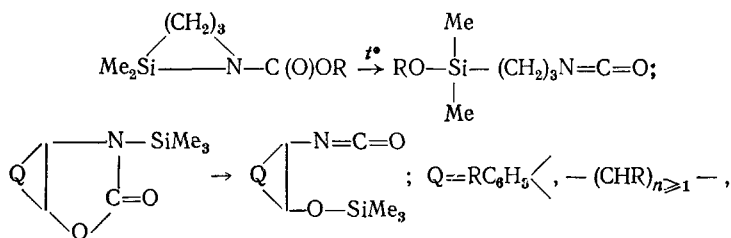
Этот факт позволяет предположить промежуточное образование следующих четырехзвенных переходных состояний с участием амидной (XIXa) или имидной (XIXб) форм N-силилуретана^{25, 28, 28, 31, 230}.



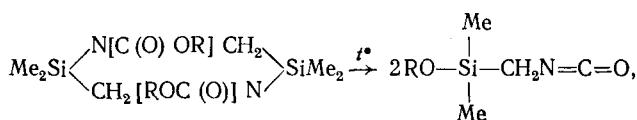
Однако на основании ИК-спектров N-силациклоуретанов²² (отсутствие поглощения >C=N -связей при 1540—1640 см^{-1} и спектров ЯМР ^1H (синглет $\text{Si}-\text{CH}_3$ протонов) следует отдать предпочтение амидной

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.

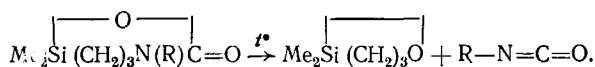
Силациклоуретаны в зависимости от *экзо*- или *эндо*-расположения группировки атомов $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ образуют различные продукты β -распада. Например, в одном случае происходит раскрытие цикла^{22, 28, 29, 31, 32, 184, 230, 234, 239}.



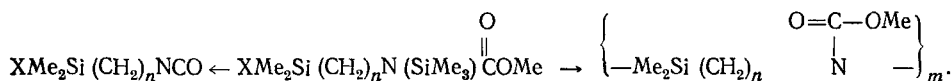
В другом он распадается на две молекулы изоцианата^{25, 27, 28, 31, 68, 142, 28, 234}.



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
a	2	1	Cl	0	100
б	2	1	EtO	13	87
в	1	3	EtO	70	30

Как видно, на соотношение P/П оказывает влияние не только природа заместителей у атома кремния, но и взаимное расположение силильных 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 C-силильная 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(тия)азолидиноны $\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{X})\text{OCH}(\text{R}')\text{C} \cdot$

ТАБЛИЦА

Влияние заместителей R и R' в уретанах вида $RN(SiMe_3)C(O)OR'$
на температуру начала заметного разложения ($T_{разл.}$)

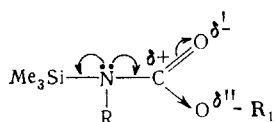
R	R'	$\sim T_{разл.}, ^\circ C$	R	R'	$\sim T_{разл.}, ^\circ C$
Alk	C_2H_5	170	Ph	C_2H_5	100
Alk	C_6H_5	110	Ph	$N=C(CH_3)_2$	60
Alk	C_6H_4Cl-p	60	Ph	C_6H_5	20
Alk	$C_6H_4NO_2-p$	0	Ph	$C(O)C_6H_5$	0
Alk	Cl	≤ 0	$SiMe_3$	$SiMe_3$	< 20

· (R'')H (XXI) [а) $R'=R''=H$, $X=O$, б) $R'=R''=H$, $X=S$] превращаются в изоцианаты в более жестких условиях ($>180^\circ C$), чем анало-

гичные окса(тиа)азолидин-2,5-дионы $Me_3SiN-C(=X)O-C(=O)CHR$ (XXII) и соответствующие окса(тиа)азолидинонам (XXI) бензопроизводные (XXIII) [в) $R'+R''=C_6H_5$, г) $R'+R''=5-MeC_6H_3$, д) $R'+R''=5-ClC_6H_3$, везде $X=O$]. Последние соединения образуют изоцианаты при $125-130^\circ C$, 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 $R'+R''=4-NO_2C_6H_3$ (е) или $5-NO_2C_6H_3$ (ж) изоцианат не образуют даже при 165° ^{22, 28, 31, 32}. Для сравнения отметим, что N-SiMe₃-бензотиазолидин-2-он 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 силильной 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, силилированные 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-силилуретанов 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 двоевязанность его с соседними атомами Si и C падает:

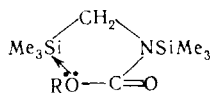
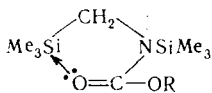
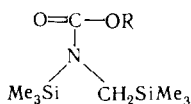


Поэтому процесс β -распада реализуется скорее с участием соединений, содержащих σ, σ -сопряженные системы связей $\equiv Si-N-C(O)-OR'$, т. е. в амидной форме упомянутого переходного комплекса (XIXa), а не в соответствующей имидной $\equiv Si-N=C-OR'$ (XIXб)²⁶ форме. И опыт подтверждает этот вывод: модельное соединение $MeC(=N-SiMe_3)OEt$ распадается на MeCN и этокситриметилсилан лишь при температуре выше 250° ²⁶.

В свете изложенного становится понятной нестабильность $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{O})\text{OR}$ (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 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{O})\text{ONa}$ уже в процессе синтеза бис-триметилсилилкарбодиимида⁸⁸⁻⁹².

Далее так как группа Me_3Si увеличивает нуклеофильность атома азота в α -положении⁸⁷, то следовало ожидать большей термостабильности соединений $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{OR}$, чем $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 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:



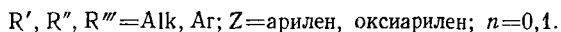
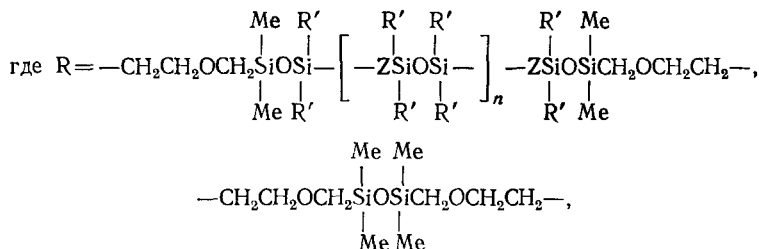
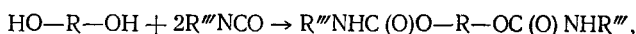
Заметное снижение термостабильности N-силилуретанов наблюдается не только при введении арильных или силильных заместителей к атому азота, но также и ацильных групп. Например, ацилуретаны $\text{MeC}(\text{O})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ и $\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ 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 карбаминный 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, например²⁶⁰⁻²⁶⁶:



* 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 шитой структуры получают, 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 триметилпропаном, 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 $R_nSi(OZON)_{4-n}$ (XXIV) и $Q(SiMe_2OZON)_2$ (XXV), где R=Alk, Ar; Z=алкилен, арилен, оксиалкилен, олигооксиалкилен, Q=арилен, оксиарилен, олигосилоксан, $n=1\div 4$ ^{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 цепи, с силанами или полисилоксанами с гидрокси-, алкокси-, ацилокси- или аминогруппами у атомов кремния, и последующая конденсация получаемых продуктов с полиизоцианатами позволяют синтезировать сополимеры 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, перэтерифицируют полиэтиленгликоль-адипинатом с концевыми гидроксильными группами и обрабатывают ТДИ в присутствии специальной пластильной композиции. Структурирование сополимера завершают нагреванием смеси при 150° в течение 5 минут³²².

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

3. Реакции гидросилилирования 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 сополимеры, полученные на основе карбофункциональных кремнийсодержащих гликолей или диизоцианатов. Однако первый вариант синтеза основан на более доступном сырье^{2, 28, 99–103, 368–370, 374, 375}.

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

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

V. ПРИМЕНЕНИЕ

1. *N,O-Силилуретаны*. Подобно силилированным мочевинам¹², N-силилуретаны 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-трис-карбаты $\text{RSi}[\text{OC}(\text{O})\text{NR}_2]_3$ предложены для низкотемпературного отверждения кремнийорганических олигомеров с концевыми силанольными группами^{57-59, 72}.

Хотя направление реакций органических диизоцианатов с силандиолами и олигосилоксанами с терминальными 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 целей^{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 терминальными 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 $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ используют для стабилизации поливинилхлорида⁴¹. Некоторые N-силилзамещенные карбаты обнаруживают антихолинэстеразную и инсектицидную активность^{88, 409}. В чистом виде их выделяют хроматографическим методом^{18, 19, 30}.

2. *Соединения с силильной 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, 264, 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 самовулканизирующиеся 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 газофильные, 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 волокон³⁶², пластифицирующих поверхность покрытий^{269, 270}, электроизоляционных изделий^{222, 272, 292, 315, 320-322, 325-327, 333, 334, 337, 351, 358, 368, 371, 372}, сенсibilизаторов термочувствительных латексов^{222, 272, 315, 321, 322, 327-329, 332, 333, 343, 351, 358, 371, 372, 403, 404, 407}, антиокислительных присадок к антидетонаторам^{403, 404} и катализаторов горения ракетных топлив³⁴⁸. 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, 306, 356} в виде наполненных корундом и отвержденных 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 стекла³¹⁷, 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, 486, 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 гидроксилнесущий 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 HO -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 диизоцианата, органического полиэфира и полисилоксана с карбофункциональными $\text{HO}(\text{HS})$ -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 олигоизоцианатов 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, гликолей, 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^{26, 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. anorg. 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. Birkofer, 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. Вишнеvский, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Там же, 41, 1764 (1971).
25. Ф. Н. Вишнеvский, 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, 11С237.
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. Blaukat, 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. J. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., 97, 627 (1964).

57. J. C. Goosenns, Ам. Пат. США 3284485 (1966); РЖХим., 1968, 10С418П.
58. I. F. Di Paola, Пат. США 3364175 (1968); Offic. Gaz., 846, № 3 (1968); С. А., 68, 50842а (1968).
59. J. C. Goosenns, 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. Birkofer, 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. Хатуцев, 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. NIITEHIM, 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. Birkofer, H. P. Rühlhau, A. Riher, 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. Birkofer, 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. Н. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, 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. 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. Propr. 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. Цыганиш, Н. М. Лапшин, О. С. Дьянковская, 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, Лакокраск. матер., 1971, № 6, 36.
114. М. Т. Брык, Т. И. Филь, Г. В. Лантух, Э. М. Натансон, Высокомолекул. соед. А14, 472 (1972); РЖХим., 1972, 11С241.
115. D. P. Dodgson, Англ. пат. 864314 (1961); РЖХим., 23П406 (1962).
116. K. Schwanev, 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. Кенте, 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. С. Н. Yoder, A. Komoriya, J. E. Kochanowski, F. H. Snyder, Там же, 93, 6515 (1971).
134. B. Dejak, 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. Brederbeck, 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. Birkofer, 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. Шербинин, Совещ. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непериодических металлов. Тезисы докладов, «Зинатне», 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. Шуник, 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., ИХС 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. Sinica, 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. межвед. 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. Андрианов, 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. Н. А. 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. *Н. 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. *Т. Танака, Р. Танака, Х. Рекэ*, Коге кагаку дзасси, 71, 2072 (1968).
173. *Т. Танака, Х. Рекэ, Т. Нонака*, Коге кагаку дзасси, 71, 2088 (1968).
174. *Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская*. См.¹⁵⁵, сб. 7, 1970, стр. 111.
175. *Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Н. И. Мирян*. См.¹⁵⁵, сб. 8, 1971, стр. 34; РЖХим, 1971, 24С589.
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. *В. А. 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. *В. Н. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, А. В. Кармен*, Высокомол. соед., 14Б, 682 (1972); РЖХим., 1973, 1С365.
181. Англ. пат. 1324942 (1971); Abridgem. Pat. Specif., № 4400, 25/07 (1973).
182. Франц. пат. 2017122 (1968); Bull. Off. Propri. Ind., 1, № 68, 11762 (1968).
183. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян*, Авт. свид. СССР, 262392 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 6.
184. *Ф. Н. Вишневский*. Кандид. диссерт., МХП, М., 1972.
185. *В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов*, Кремнийорганические соединения, Тр. совещания. НИИТЭХИМ, в. 1, М., 1966, стр. 52.
186. *В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов*, ЖОХ, 38, 1179 (1967).
187. *В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков*, ЖОХ, 36, 1860 (1966).
188. *Г. С. Гольдин, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина*, Авт. свид. СССР 374346 (1970); Бюлл. изобр., 1973, № 15.
189. *Г. С. Гольдин, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина*. См.¹⁵⁵, сб. 16, 1974, стр. 37.
190. *Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев*. См.¹⁵⁵, сб. 13, 1974, стр. 33.
191. *Т. Такэхидэ, Р. Хидэясу, Н. Такэхиса*. Коге кагаку дзасси, 71, 2092 (1968).
192. *Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Г. Поддубный, С. Н. Циомо*, см.³¹, стр. 146.
193. *R. J. Fessenden, M. D. Coon*, J. Med. Chem., 8, 604 (1965); РЖХим., 1966, 14Ж377.
194. *М. 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 Phylology, San Jose State College, Ang., 1965.
198. *R. J. Fessenden, M. D. Coon*, Chem. and Engng. News, 42, № 37, 60 (1964).
199. *В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев*, ЖОХ, 39, 813 (1969).
200. *B. Kanner*, Пат. США 3426057 (1969); РЖХим., 1970, 12Н328П.
201. Нидерл. пат. 6410324 (1965); С. А., 63, 11614 (1965).
202. *В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков*, ДАН, 178, 358 (1968).
203. *E. J. Pere*, 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. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян*, ЖОХ, 39, 2020 (1969).
208. *Н. И. Мирян*, Кандид. диссерт., ИОХ, АН УССР, Киев, 1969 г.
209. *Y. Sakata, T. Hashimoto*, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 875 (1959).
210. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян*, Тезисы докладов, представленных на IV конференцию по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 61.
211. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Ласковенко, В. А. 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. *В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков*, Авт. свид. СССР 213875 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 11.
215. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян*, ЖОХ, 38, 2315 (1968).
216. *Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, Г. Ф. Белицкая*, Там же, 41, 1148 (1971).
217. *R. J. Joy*, Пат. США 3746611 (1971); РЖХим, 1974, 13С781.

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., С. г. 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, Полуретановые 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. Chem. Soc., C1969, 2007.
242. G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 94 (1968).
243. X. Ямамото, Кенкуи Нококи, 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. wielkoelasteczki, 18, № 9, 456 (1973).
259. L. M. Zwolinski, J. W. Frink, J. Cell. Plast., 8, 20 (1972); РЖХим., 1972, 24С699.
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. Суджашвили, 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, 1С352.
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. Опря, Н. Н. Макарова. См.¹⁵⁵, сб. 10, 1972, стр. 119; РЖХим., 1972, 20С797.
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. Белоголова. См.¹⁵⁵, сб. 6, 1970, стр. 122; РЖХим., 1970, 21С869.
283. K. Wagner, Paint, Manufact., 33, 261 (1963).
284. K. Wagner, Пат. ФРГ, 1001394 (1961); РЖХим., 1963, 15Н37.
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. Белоголова, 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. Милешкевич, 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. Опря, В. П. Кузнецова, Хим. технология, Науч.-произв. сб., 58, № 4, 42 (1971).
299. В. П. Кузнецова, Г. Н. Белоголова, 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. Белоголова, 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. Опря. 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, 13С351.
309. L. A. Haluska, Пат. США 3246048 (1966); РЖХим., 1967, 12С257.
310. L. A. Haluska, Пат. ФРГ 1260150 (1968) Auszüge Patentanmeld, 14, № 5, 442 (1968).
311. M. A. Glaser, J. K. Hughers, Пат. США 3257343 (1966); С. А., 65, 10807 (1966).
312. D. E. Green, Пат. США 3288754 (1966); РЖХим., 1968, 11С264.
313. M. Wismer, V. G. Ammons, G. W. Miller, Пат. США 3388101 (1968); РЖХим., 1969, 23С396.
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, 21С290.
316. M. Sigura, J. P. Bilisoly, Пат. США 3404130 (1968); РЖХим., 1970, 1С921.
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, 11Р449.
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, 19С663.
323. Англ. пат. 717408 (1954); С. А., 49, 2780 (1955).

324. G. P. Crowley, Англ. пат. 884153 (1961); РЖХим., 1962, 19П354.
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., 1, № 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. Bourdreau, 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. Опря, Авт. свид. СССР 252606 (1967); РЖХим., 1970, 21С812.
348. J. M. Hammond, S. Nryhorciw, I. E. Stutchbury, AIAA Journal, 8, 163 (1970).
349. К. А. Андрианов, Л. И. 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, 13С278.
357. K. I. Bourdreaux, 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, 71445a (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. Бельг. пат. 667046 (1966); С. А., 65, 7409 (1966).
373. Т. Хасигути, Х. Эномото, Японск. пат. 19424 (1968); РЖХим., 1973, 15С885.
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, 9С682П.
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, Макромол. Chem., 167, 47 (1973).
382. G. L. Brode, L. B. Conte, Пат. США 3632557 (1972); РЖХим., 1972, 21С693.
383. Англ. пат. 1058385 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 9 (1), 9 (1967).
384. D. S. G. William, Пат. США 3707521 (1970); РЖХим., 1973, 23С750.
385. W. F. Tousignant, W. E. Walles, Пат. США 3004950 (1961); РЖХим., 1964, 3С205.
386. E. Nyilas, Пат. США 3562352 (1971); РЖХим., 1971, 23С526.

387. O. B. Johnson, Пат. США 3585065 (1971); РЖХим., 1972, 3С985.
388. I. H. Albrecht, Швейц. пат. 532452 (1970); РЖХим., 1974, 4С587.
389. E. J. Kelley, Пат. США 3360504 (1969); РЖХим., 1969, 4Н123.
390. W. Hodes, Пат. США 3463662 (1969); РЖХим., 1970, 17С548.
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 дисперсн. систем, Киев «Наукова думка», 1973, вып. 4, стр. 102.
394. М. Т. Брык, Н. Н. Баглей. 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, 7С396.
398. R. C. Hartlein, Пат. США 3453243 (1969); С. А., 67, 65182 (1969).
399. Франц. пат. 2017527 (1970); Bull. Offic. Prop. Ind., 68, № 1, 12463 (1968).
400. O. B. Johnson, S. S. Labana, Пат. США 3719521 (1970); РЖХим., 1974, 1С805.
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, 20С829.
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. Fukulo, 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, 3С1К.
413. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, С. И. Омельченко, Н. И. Шепеткина, Farbe u. Lack, 78, № 7, 636 (1972).
414. F. D. Swanson, S. J. Price, Mater. 71, 16th Nat. Symp. and Exhib., vol. 16. Azusa, Calif., 1971, 45; РЖХим., 1973, 1С437.
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 pp.; С. А., 54, 10385 (1960).
420. H. Gibello, Offic. Matieres plast., 7, № 71, 494 (1960); РЖХим., 1961, 8П147.
421. R. N. Meals, Silicones, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, 137 (1965).
422. A. Berger, Paint Manufacture, 39, 29 (1969).
423. В. Фухлер, 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. Kubitz, 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. Hottschmidt, 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, 2С440.
459. P. G. Gemeinhardt, R. L. Sanbridge, Пат. США 3060137 (1962); РЖХим., 1964, 20С406.
460. W. I. Remington, Пат. США 3145185 (1964); РЖХим., 1966, 12С488.
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. Kornick, M. Dahm, D. Delfs, Пат. ФРГ 1144475 (1963); РЖХим., 1964, 24С391.
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., 1, № 2, 301 (1965).
470. G. A. Haggis, H. I. Twitchett, 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, 13С496.
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. Rossmly, Пат. ФРГ 1223148 (1966); С. А., 65, 18794 (1966).
486. R. Merten, H. Brachel, H. Hottschmidt, 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. Rossmly, Пат. ФРГ 1215922 (1966); С. А., 65, 7409 (1966).
490. A. Reischl, H. Hottschmidt, W. Neumann, W. Simmler, Пат. ФРГ 1190176 (1965); Auszüge Patentanmeld, 11, № 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. Байкожин, Л. В. Сергеев, Г. С. Фаттахов, Высокомоле. 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. *Adhesive Age*, 15, № 3, 194 (1972).
507. *G. Koerner, G. Rossmly*, Пат. ФРГ 2208149 (1972); *Auszüge Patentanmeld*, 8, № 9, 916 (1973).
508. *G. Rossmly, G. Koerner*, Пат. США 3723491 (1971); РЖХим., 1974, 7С392.
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., 3С333.
512. *R. S. Stuart*, Англ. пат. 1329572 (1970); РЖХим., 1974, 10С299.
513. Пат. США 3703489 (1969); *Offic. Gaz.*, 904, № 3, 713 (1972).
514. *E. L. Morehouse*, Пат. США 3741917 (1970); РЖХим., 1974, 11С347.
515. *M. L. Davis, I. M. McClellan*, *Adhesive 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. Опря, 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. Sheuher*, *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).