

УДК 547.441

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ И ХЛОРКАРБОНАТЫ

*В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов*

Впервые систематизирован материал по методам синтеза, свойствам и практическому использованию кремнийсодержащих производных угольной кислоты — карбонатов и хлоркарбонатов (хлорформиатов). Наряду с мономерными соединениями рассмотрены олигомерные и полимерные продукты, а также другие композиции, на базе которых созданы новые кремнийорганические изделия с ценными прикладными свойствами, например высокоэфф-фективной газоразделяющей способностью.

Библиография — 426 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2203
II. Соединения с карбонатной группировкой у атома кремния	2204
III. Карбофункциональные кремнийорганические хлоркарбонаты и карбонаты	2209
IV. Поликарбонаты, содержащие кремний	2220
V. Практическое использование поликарбонатов и родственных им соединений	2229

### I. ВВЕДЕНИЕ

Новые органические и кремнийорганические полимерные материалы и полупродукты их синтеза привлекают в настоящее время повышенное внимание<sup>1-12</sup>. Данная работа является составной частью ранее опубликованных обзоров, посвященных производным угольной кислоты: кремнийорганическим изоцианатам<sup>13</sup>, мочевидам<sup>14</sup> и уретанам<sup>15</sup>.

Химия органических хлоркарбонатов и карбонатов неоднократно была темой специальных и общих обзорных работ<sup>16-21</sup>. Однако все они вышли до появления исследований по синтезу соответствующих кремнийсодержащих производных и, естественно, не отражали и не предвосхищали возможность их образования. В последнем же обзоре<sup>22</sup> уже имевшиеся обширные сведения по данному вопросу не нашли отражения. В ряде работ<sup>23-32</sup> эфирам угольной и хлоругольной кислот, содержащим кремний, уделено достаточно большое внимание, но все они не отличаются полнотой, так как посвящены вопросам частного характера.

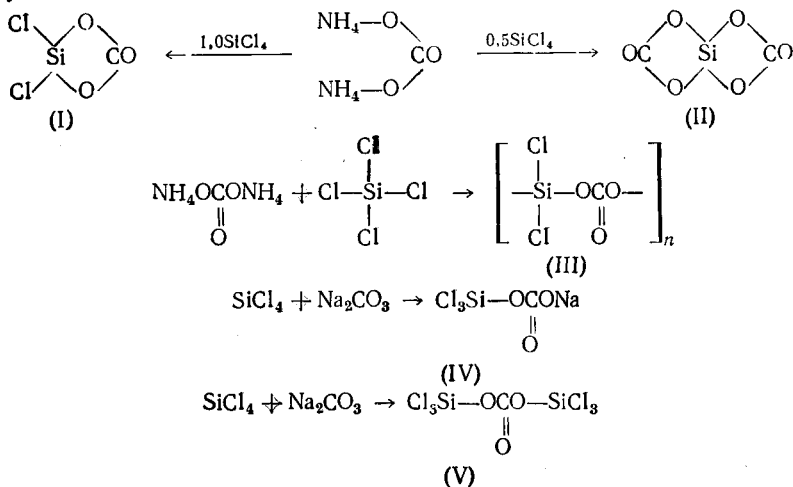
Карбонаты представляют собой сложные эфиры не существующей в свободном состоянии угольной кислоты. Хлорформиаты могут быть отнесены к эфирам хлормуравьиной или, точнее, хлоругольной кислоты, поскольку с химической точки зрения переход от угольной кислоты к ее хлорангидриду естественней, чем превращение муравьиной кислоты в хлормуравьиную.

В зависимости от взаимного расположения эфирной —ОС(О)О— и силильной группировок, кремнийсодержащие карбонаты (силилкарбонаты) можно разделить на две самостоятельные группы — соединения, в которых указанные группировки связаны непосредственно (О-силилкарбонаты) и карбофункциональные кремнийорганические карбонаты, в которых эти фрагменты разделены углеводородным или ему подобным мостиком (С-силилкарбонаты).

## II. СОЕДИНЕНИЯ С КАРБОНАТНОЙ ГРУППИРОВКОЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

### 1. Методы получения

При реакции  $\text{SiCl}_4$  с карбонатами аммония и щелочных металлов образуются не О-силилкарбонаты, например (I) — (V):

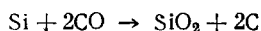
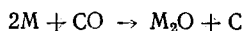
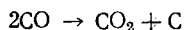


а трихлорсиланол и хлорсилоксаны<sup>33</sup>.

Силиловые эфиры угольной кислоты не были выделены и при взаимодействии неорганических карбонатов  $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) с активным тонкоизмельченным кремнием<sup>34</sup>, так как процесс протекал по следующей схеме:

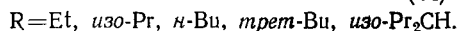
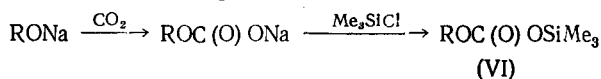


и сопровождался побочными окислительно-восстановительными реакциями:

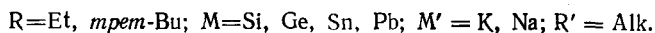
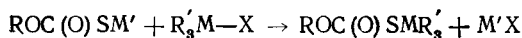


Образование  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{CO}$  в результате электрохимической реакции было зафиксировано Бутсом и Рейни<sup>35</sup> с помощью хроматографического и масс-спектрального методов анализа. Однако в индивидуальном состоянии продукт не был выделен.

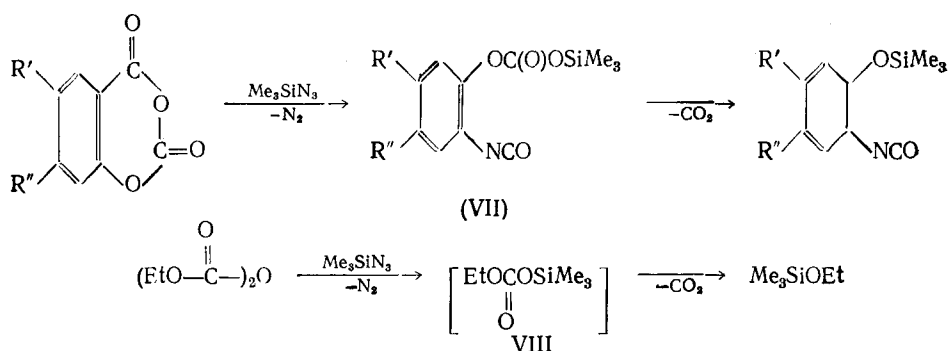
В конце 1971 г. Яматото и Тарбелл впервые синтезировали смешанные алкил(триметилсилил)карбонаты<sup>36</sup>:



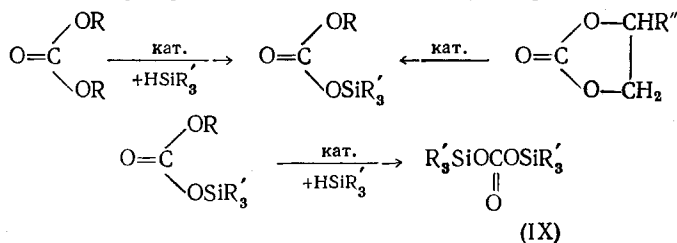
Тиоаналоги карбонатов (VI), как и соответствующие производные других элементов IVb группы, например, Ge, Sn и Pb, образуются при действии  $\text{R}_3'\text{MX}$  на алкилтиокарбонаты щелочных металлов<sup>36, 37</sup>:



Несимметричные карбонаты (VII) и (VIII) являются неустойчивыми интермедиатами реакции  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  с ангидридами карбоновых кислот<sup>38</sup>:

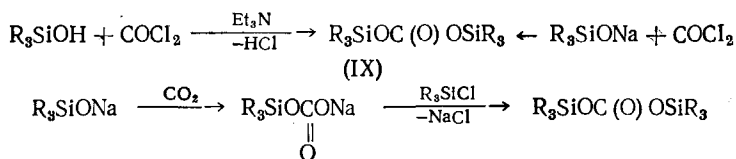


В 1972 г. были предложены различные пути синтеза неизвестных ранее бис(триорганосилил)карбонатов<sup>31, 39-42</sup>. Так, авторы работ<sup>39, 40</sup> показали, что если в реакцию гидросиланов со сложными эфирами в присутствии катализатора Ni/Et<sub>2</sub>S (или NiCl<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>)<sup>43</sup> взять диалкил- или алкиленкарбонат, то наблюдается ступенчатое вытеснение органических радикалов триорганосилильными. Например:

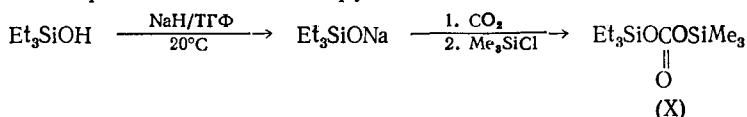


R=Me, Et, Pr; R'=Me, Et, Pr, Ph; R''=H, Me.

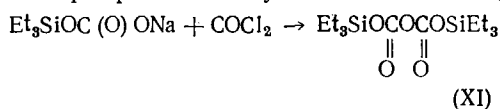
В работах<sup>31, 41, 42</sup> с целью синтеза соединений типа (IX) использовано сочетание реакций фосгенирования, карбоксилирования, силильной защиты:



Последняя реакция положена в основу синтеза О-силилкарбонатов с различными органосилильными группами<sup>44</sup>:



Фосгенированием Et<sub>3</sub>SiOC(O)ONa в этой же работе получен смешанный ангидрид угольной и триорганосилилугольной кислот (XI):



## 2. Физические свойства

Кремнийорганические карбонаты R<sub>3</sub>SiOC(O)OR', R<sub>3</sub>SiOC(O)OSiR<sub>3</sub> и R<sub>3</sub>SiOC(O)OSiR<sub>3</sub>' (где R, R' и R'' — алкильные радикалы) представляют собой бесцветные, прозрачные, перегоняющиеся в вакууме без раз-

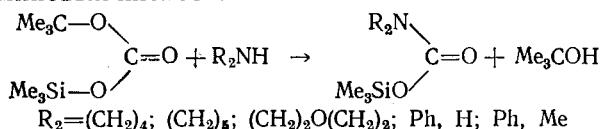
ложения жидкости или низкоплавкие кристаллические вещества. Исключение составляют  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CO}$ , который плавится при  $160^\circ\text{C}$ , и  $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OBu-n}$ , разлагающийся на  $\text{CO}_2$  и  $n\text{-BuOSiMe}_3$  уже при комнатной температуре<sup>31, 36, 39-42, 44</sup>.

В ИК-спектре карбонатов  $\text{R}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OR}'$  имеются  $\nu_{\text{CO}}$  в областях 1760—1755 и 1730—1720  $\text{см}^{-1}$ . Для соединений  $\text{R}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OSiR}_3$  эти полосы несколько сближены и находятся при 1707—1705 и 1740  $\text{см}^{-1}$ . Спектр  $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CO}$  имеет только синглет при 1765  $\text{см}^{-1}$ . Величины вычисленной и найденной молекулярной рефракции близки<sup>39</sup>.

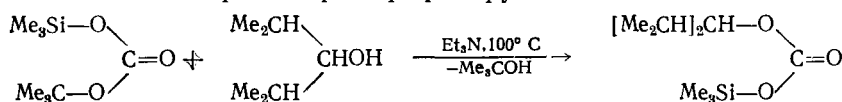
Описаны ПМР- и масс-спектры карбонатосиланов<sup>31, 36, 39, 41, 44</sup>.

### 3. Химические свойства

Показано<sup>36</sup>, что при действии первичных и вторичных аминов карбонат  $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OCMe}_3$  превращается в соответствующие силиловые эфиры карбаминовых кислот\*:

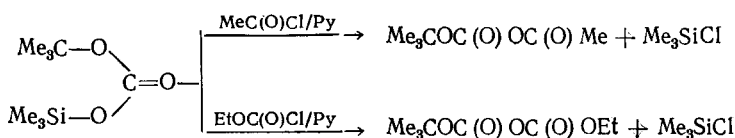


а высококипящим спиртом переэтерифицируется:

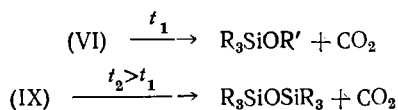


что свидетельствует о большей лабильности связи  $\text{CO}-\text{C}$  по сравнению со связью  $\text{SiO}-\text{C}$ .

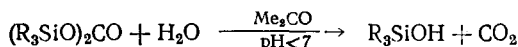
Напротив, при действии  $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}$  и  $\text{EtOC}(\text{O})\text{Cl}$  разрывается связь  $\text{Si}-\text{O}$ :



Пиролиз О-силилкарбонатов (VI) и (IX) приводит соответственно к алкоксисиланам и дисилоксанам<sup>44</sup>:

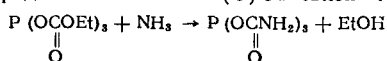


Гидролиз карбонатов (IX) в нейтральной среде протекает с умеренной скоростью до  $\text{R}_3\text{SiOH}$  и  $\text{CO}_2$ . В присутствии минеральных кислот этот процесс резко ускоряется<sup>31, 39, 41</sup>:

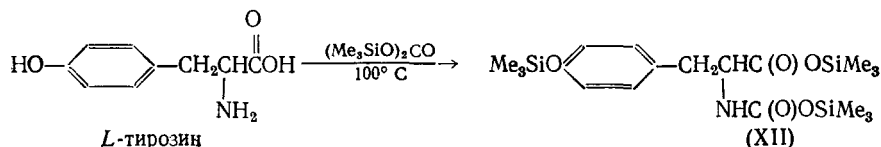


Реакция Гриньяра с карбонатосиланами протекает точно по той же схеме, что и в случае органических карбонатов<sup>46</sup>.

\* Подобным образом ведут себя и фосфорсодержащие карбонаты: связь  $\text{C}-(\text{O})\text{OEt}$  расщепляется аммиаком предпочтительнее  $\text{C}-(\text{O})\text{OP}$ -связи<sup>45</sup>:

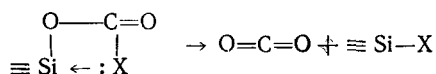


*бис* (Триметилсилил) карбонат при взаимодействии с аминокислотами выступает в качестве силоксикарбонилирующего и силилирующего реагента<sup>44</sup>. Например, в случае *L*-тирозина получено *трис* (триметилсилокси) производное (XII):

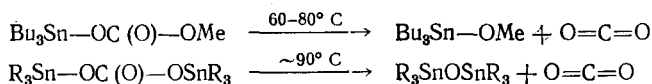


#### 4. Реакции β-элиминирования

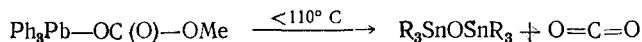
В продуктах реакции  $\text{R}_3\text{SiH}$  с диалкил- или алкиленкарбонатами содержатся алкоксисиланы и дисилоксаны, которые, по-видимому, образуются в результате β-распада промежуточных и конечных кремнийорганических карбонатов. Распад молекул является конечным результатом электронного перераспределения в системе σ-связей структурного фрагмента  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$  (где  $\text{X}=\text{OR}$  или  $\text{OSiR}_3$ ) вследствие внутримолекулярной координации  $\text{O}:\rightarrow\text{Si}\equiv$  в четырехзвенном переходном комплексе:



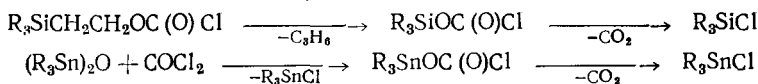
В этом отношении кремнийорганические карбонаты проявляют сходство с карбонатостаннанами<sup>47-50</sup>:



и карбонатоплюмбанами<sup>48</sup>:



На основании имеющегося материала уже можно заключить, что термическая стабильность соединений  $\text{R}_3\text{ЭOC}(\text{O})\text{OR}'$  и  $(\text{R}_3\text{ЭO})_2\text{CO}$  уменьшается в одготипных рядах в следующей последовательности:  $\text{C} > \text{Si} > \text{Sn} > \text{Pb}$ . С другой стороны, как и в случае соединений  $\equiv\text{Si}-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{OSiR}_3$ )<sup>51</sup>, термическая и химическая стабильность группировок  $\text{R}_3\text{Э}-\text{OC}(\text{O})-\text{X}$  ( $\text{Э}=\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) резко падает с ростом электроотрицательности  $\text{X}$ . Ярким примером этому служат не существующие при комнатной температуре  $\text{Me}_3\text{C}-\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$ <sup>52-54</sup> и его кремний-<sup>28, 31, 55, 56</sup> и оловосодержащие аналоги, несомненно образующиеся в процессе химических превращений:

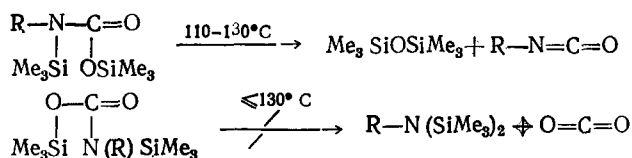


Качественные наблюдения<sup>57-66</sup> свидетельствуют также о том, что замена карбонильной группы в звене ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$ ) на  $\text{CH}_2$ -,  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -,  $\text{SO}_2$ - или  $-\text{PO}_2$  группу \* стабилизирует молекулу в целом (например, по отношению к нагреванию). Далее опыт показывает, что  $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OBu-}n$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OEt}$  и  $2\text{-NCOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ <sup>38</sup> выде-

\* Соединение  $\text{Me}_3\text{SiOSeO}_2\text{Cl}$ , возможно, нестабильно из-за недостаточной степени чистоты. В то же время устойчивость при высокой температуре  $\text{Me}_3\text{SiOAlCl}_3$  (т. кип.  $226-236^\circ \text{C}$ )<sup>67</sup> и ему подобных производных можно объяснить существованием их в ассоциированной форме.

ляют  $\text{CO}_2$  при температурах, близких к комнатной;  $\text{Et}_3\text{SiOC(O)OAlk}$  и  $(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CO}$  медленно декарбоксилируются в процессе синтеза ( $105\text{--}130^\circ\text{C}$ ) и быстрее при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ <sup>39</sup>. Это означает, что карбонатосиланы термически менее стабильны, чем силиловые эфиры  $N,N$ -диалкилкарбаминовых кислот. Например,  $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NEt}_2$  длительное время кипит без разложения при  $177\text{--}178^\circ\text{C}$ <sup>68</sup>.

Показательно, что при переходе от  $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NEt}_2$  к  $\text{Me}_3\text{SiOCX} \times (\text{O})\text{N}(\text{Et})\text{SiMe}_3$ <sup>69</sup> склонность к термораспаду возрастает, причем из двух одновременно присутствующих в последнем соединении систем сопряженных связей  $\equiv\text{Si-OC(O)-X}$  ( $\text{X}=\text{N}(\text{Et})\text{SiMe}_3$ ) и  $\equiv\text{Si-N}(\text{Et})\text{C(O)-Y}$  ( $\text{Y}=\text{OSiMe}_3$ ) более лабильной оказывается последняя:

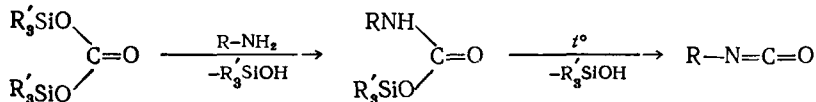


Таким образом, соединения с системами связей  $\equiv\text{Si-OC(O)-X}$  и  $\equiv\text{Si-NC(O)-X}$ , а в более общем виде — с  $\equiv\text{Si-O-}\mathfrak{E}\text{-X}$  и  $\equiv\text{Si-N-}\mathfrak{E}\text{-X}$  (где  $\text{X}$  — электроотрицательная группа,  $\mathfrak{E}$  — элемент II—VIII групп) расширяют классическую концепцию Несмеянова о своеобразии свойств  $\beta$ -карбофункциональных элементоорганических соединений и их склонности к реакциям  $\beta$ -элиминирования. Эти свойства, по-видимому, присущи вообще  $\beta$ -функциональным элементоорганическим соединениям общего вида  $\text{R}_{n-1}\text{M}^n\text{-}\mathfrak{E}_1\text{-}\mathfrak{E}_2\text{-X}$  (где  $n$  — валентность элемента  $\text{M}$ ,  $\mathfrak{E}_1$  и  $\mathfrak{E}_2$  — элементы II—VIII групп периодической системы).

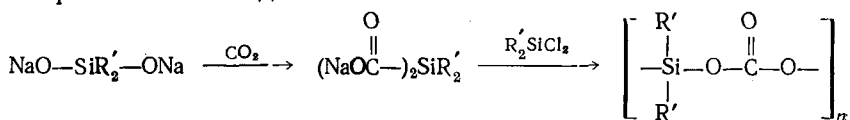
## 5. Практическое применение

Карбонатосиланы (VI) и (IX), как уже отмечалось, могут использоваться в синтезе силиловых эфиров карбаминовых кислот, производных аминокислот, смешанных ангидридов карбоновых и силосил(алкокси)-угольных кислот и т. д.<sup>36</sup>, выступают в качестве мягких силилирующих агентов<sup>44</sup>, что весьма важно при изучении природных соединений.

Простота, с которой получают  $O$ -силилкарбонаты, может быть положена в основу способа получения низших алифатических изоцианатов на их основе — полностью бесфосгенным методом и с рециклом по силанолу:



Представляет теоретический интерес синтез поли- $O$ -силилкарбонатов бесфосгенным методом:



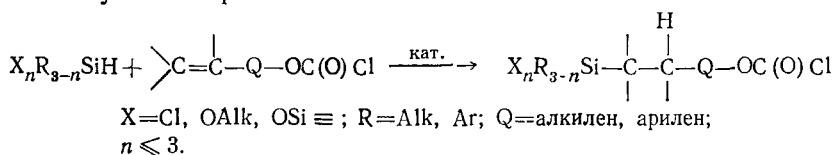
поскольку вследствие легкого декарбоксилирования при подкислении они могут быть использованы в производстве пенополисилоксановых материалов.

### III. КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ХЛОРКАРБОНАТЫ И КАРБОНАТЫ

Карбофункциональные кремнийорганические хлоркарбонаты являются промежуточными реагентами в синтезе кремнийсодержащих моно-, олиго- и полиуретанов, разнообразных карбонатов, производных карбазиновой кислоты и т. д., и поэтому рассматриваются нами перед карбонатами.

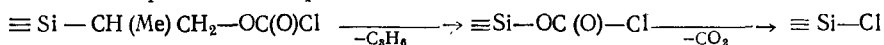
#### 1. Методы получения хлоркарбонатов

*Реакция гидросилилирования* алкенил(алкениларил)хлоркарбонатов замечательна тем, что позволяет получать карбофункциональные кремнийорганические хлоркарбонаты с одной, двумя или тремя важными для последующих химических превращений функциональными группировками у атома кремния<sup>28, 29, 31, 42, 70-75</sup>.



В качестве катализатора реакции используют перекиси или соединение Спайера<sup>76</sup>. Недостатком реакции является то, что в случае наиболее доступного  $AlOC(O)Cl^*$  присоединение гидросиланов сопровождается интенсивным выделением  $CO_2$  и пропилена<sup>77-79</sup> (см. также<sup>76, 80, 81</sup>)\*\*, а большая часть исходного силана превращается в более высоко хлорированное соединение.

Данные по гидросилилированию  $AlOC(O)X$  (где  $X=H, Cl, OMe, OAl$ )<sup>28, 29, 31, 42, 70-75</sup> говорят о том, что  $CO_2$  и  $C_3H_6$  образуются не при восстановлении исходных или конечных хлоркарбонатов до нестабильных формиатов<sup>82-85</sup> или за счет присоединения  $H-Si \equiv$  по группе  $C=O$  хлоркарбонатов с последующим отщеплением силоксипроизводных по схеме  $\beta$ -распада, а в результате двойного  $\beta$ -распада  $\beta$ -(хлоркарбонато)-пропилсиланов — продуктов присоединения  $H-Si \equiv$  к  $AlOC(O)Cl$  в соответствии с правилом Марковникова:

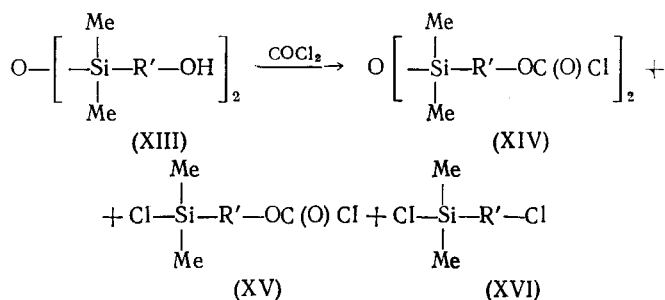


Кроме того, показано, что гидросилилирование  $AlOC(O)Cl$  чувствительно к условиям синтеза<sup>31</sup>. Например, в случае прибавления катализатора Спайера ко всей реакционной массе (А) выход целевого хлоркарбоната мал. Выход заметно возрастает, если катализатор и порцию смеси реагентов выдержать до превращения газовой выделения, а затем добавить остальную часть смеси (Б). Использование смеси перекисей трет-бутила и дикумила (В) действует еще более избирательно в нужном направлении (см. таблицу).

*Реакция фосгена с карбофункциональными кремнийорганическими спиртами и фенолами* детально исследуется с 1965 г.<sup>24, 29-31, 42, 74, 75, 86-96</sup>. В случае спиртов и гликолей она энергично протекает, независимо от положения гидроксильной группы относительно атома кремния<sup>29, 31, 42, 75, 87, 89, 92</sup>, по схеме:

\* Здесь и далее  $Al$  — аллил.

\*\* Выделение пропилена в процессе присоединения гидросиланов к различным алкилоксипроизводным отмечалось многократно и ранее<sup>77-79</sup> и нашло свое отражение в обобщающих работах по реакции гидросилирования<sup>76, 80, 81</sup>.



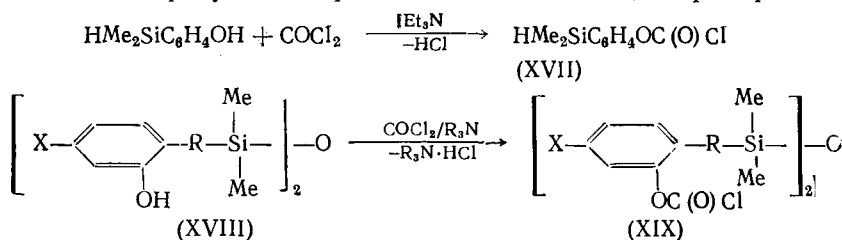
а)  $\text{R}'=\text{CH}_2$ ; б)  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_3$ ; в)  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ ; г)  $\text{R}'=\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ .

Появление продуктов (XV) и (XVI) обусловлено присутствием в реакционной смеси  $\text{HCl}$ , удаление которого отдувкой азотом или с помощью третичного амина резко подавляет побочные реакции и повышает выход целевых *бис*-хлоркарбонатов (XIV).

#### Гидросилирование аллихлоркарбоната<sup>31</sup>

Гидросилан	Метод синтеза и выход карбонатов, %		
	А	Б	В
$\text{Cl}_3\text{SiH}$	23	62	60
$\text{Cl}_2\text{MeSiH}$	24	46	51
$\text{ClMe}_2\text{SiH}$	22	37	45

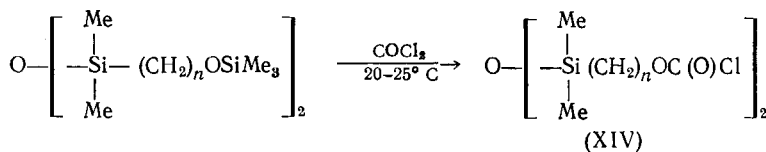
Кремнийсодержащие фенолы в отличие от спиртов при умеренных температурах инертны по отношению к фосгену. Поэтому, чтобы избежать термической перегруппировки их в феноксисиланы<sup>30, 97</sup>, а также других побочных реакций по связям у атома  $\text{Si}$ , синтез хлоркарбонатов осуществляют в присутствии органических оснований, например<sup>29-31, 42, 91</sup>:



а)  $\text{R}$ =простая связь:  $\text{X}=\text{H}$ , б)  $\text{R}=\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ; в)  $\text{R}=(\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{X}=\text{H}$ .

Фосгенирование силиловых эфиров кремнийсодержащих спиртов и фенолов в ряде случаев в препаративном отношении оказывается более предпочтительным, чем рассмотренные выше непосредственные реакции фосгена со спиртами и фенолами.

Во-первых, по окончании реакции в реакционной смеси отсутствует агрессивный  $\text{HCl}$ , вместо которого образуется легко удаляемый и не расщепляющий  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$  связей  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , например<sup>29-31, 86, 88, 90, 91, 94, 95</sup>:



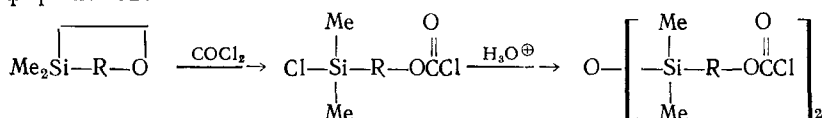
$n=1, 3$ .



Во-вторых, преимущество этого метода по сравнению с фосгенированием фенолов в присутствии акцепторов HCl заключается в том, что полностью исключается образование как карбонатов, так и хлоралкилсиланов под действием третичных аминов.

В-третьих, реакция  $\text{COCl}_2$  с алкокси-(алкенокси-, алкинокси-)силанами позволяет получать чисто органические хлоркарбонаты, не содержащие HCl, который обычно необходимо удалять специальными приемами.

Часто исключается сложная (из-за обратимости реакции при повышенных температурах) стадия выделения труднодоступных в чистом виде карбофункциональных кремнийорганических гликолей (XIIIa—в), дифенолов (XVIII б, в) и т. д. в ходе их синтеза из соответствующих силиловых эфиров (XXI)—(XXIV)\*:  $[-(\text{CH}_2)_m\text{OSiMe}_2-]_n$  [(XXI): а)  $m=3, n=1$ ; б)  $m=4, n=1$ ; в)  $m=5, n=1$ ; г)  $m=3, n=\sim 7\div 9$ ; д)  $m=1, n=2$ ],  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_2\text{O}$  (XXII),  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{O}$  (XXIII),  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{SiPh}_2\text{O}$  (XXIV) и т. д., поскольку более простым в препаративном отношении методом получения бис-хлорформиатов дисилоксанового ряда оказывается сочетание реакций фосгенирования силиловых эфиров с последующим гидролизом промежуточно образующихся монохлорформиатов:



В этой связи возникла необходимость детального изучения реакционной способности связей Si—O различных силиловых эфиров — потенциальных источников моно- и бис-хлорформиатов в реакциях с фосгеном и хлорформиатами. Реакционная способность связей Si—O в реакциях с фосгеном зависит от многих факторов и меняется в широких пределах<sup>31, 94</sup>. Так,  $\text{Me}_3\text{Si}$ -содержащие производные алифатических спиртов демонстрируют падение реакционной способности: а) параллельно росту алкильного радикала:  $\text{Me}_3\text{SiOMe} > \text{Me}_3\text{SiOEt} \gg \text{Me}_3\text{SiOPr-}n > \text{Me}_3\text{SiOBu-}n$ , б) при переходе к спиртам разветвленного строения, причем в тем большей степени, чем ближе место разветвления к реакционному центру и чем больше степень разветвленности:  $\text{Me}_3\text{SiOPr-}n > \text{Me}_3\text{SiOPr-}изо > \text{Me}_3\text{SiOHexyl-цикло} > \text{Me}_3\text{SiOBu-}n > \text{Me}_3\text{SiOBu-}втор > \text{Me}_3\text{SiOBu-}трет$ .

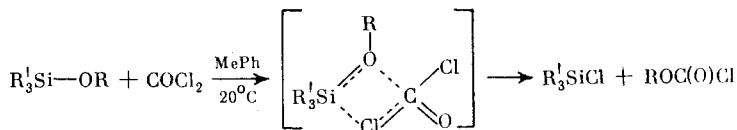
В ряду триметилсилиловых эфиров непредельных спиртов скорость реакции тем ниже, чем больше а) степень ненасыщенности:  $\text{Me}_3\text{SiOPr-}n > \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOHexyl-цикло} > \text{Me}_3\text{SiOPh}$ ; б) длина и разветвленность радикала:  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CHPh} > \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

Варьирование заместителей у атома кремния также меняет активность молекулы:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSiMe}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ ,  $\text{MeOSiMe}_3 > \text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOMe} > \text{Et}_3\text{SiOMe}$ . Метоксипроизводные  $\text{Et}_3\text{GeOMe}$  и  $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$ , несмотря на более объемные заместители у металла, реагируют с  $\text{COCl}_2$  экзотермично и значительно быстрее, чем  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ . И наоборот,  $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_3$  и  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , как и некоторые

\* С основными методами синтеза кремнийорганических спиртов, фенолов, силано-циклоалканов и т. д. можно познакомиться в следующих работах (с учетом библиографии в них): а) спирты<sup>26, 27, 29–31, 93–114</sup>, б) фенолы<sup>29–31, 110, 114</sup>, в) силано-циклоалканы<sup>29–31, 113–115</sup>.

другие дисилоксаны, энергично поглощают и удерживают  $\text{COCl}_2$ , оставаясь неизменными даже при нагревании<sup>31, 94, 135</sup>. Устойчивы к действию  $\text{COF}_2$  (при 20°С)  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  и  $\text{Me}_3\text{SiOPh}$ <sup>55</sup>.

Реакция нуклеофильного замещения алкоксигруппы в силанах  $\text{R}_3'\text{SiOR}$  в неполярной среде, очевидно, протекает по механизму  $\text{S}_\text{N}i\text{—Si}$  с образованием переходного квазициклического комплекса<sup>136</sup>.



Поэтому скорость реакции при прочих равных условиях определяется нуклеофильностью  $\text{ROSiR}_3'$ , которая в данном случае определяется суммарным действием индуктивного и стерического эффектов заместителей  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  и эффекта ( $p$ - $d$ ) $\pi$ -дативного взаимодействия по связи  $\text{Si—O}$ <sup>137</sup>. Поэтому ацилокситриметилсиланы, в которых в отличие от  $\text{AlkOSiMe}_3$  неподеленные  $p$ -электроны атома кислорода участвуют еще и в обрат-

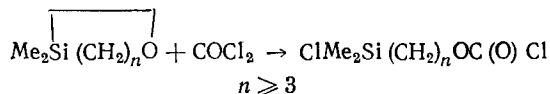
ной координации к карбонильному атому углерода:  $\equiv\text{Si} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{C(O)R}$ ,

имеют пониженную реакционную способность. Более того, введение электроотрицательных заместителей к атому кремния или карбонильной группе еще более пассивирует молекулу к действию фосгена<sup>31, 94</sup>. Например, ацетокситриметилсилан реагирует быстрее, чем  $\text{ClCH}_2\text{Me}_2\text{SiOC} \times \text{X}(\text{O})\text{Me}$ , который в свою очередь активнее  $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{CF}_3$ .

Замедление реакции с фосгеном при переходе от алкокси- к ацилоксипроизводным можно проследить и для соединений германия и олова, а для ацетатов типа  $\text{R}_3\text{EOC}(\text{O})\text{Me}$  она падает в зависимости от Э в ряду:  $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ <sup>31, 94</sup>.

Отмеченные закономерности остаются в силе при фосгенировании соединений с эндоциклическими связями  $\text{Si—O}$ , хотя реакция в целом приобретает ряд новых специфических черт<sup>31</sup>. Главная особенность такой реакции состоит в том, что происходит образование продукта внедрения  $\text{COCl}_2$ , сопровождающееся раскрытием цикла. Скорость реакции определяется размером гетероцикла и характером составляющих его структурных элементов. Например<sup>28–31</sup>, в ряду силаоксациклоалканов

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{O}$  скорость раскрытия цикла резко падает с ростом  $n$ : соединение (XXIa) ( $n=3$ ) реагирует энергично уже на холоду; силаоксациклогексан (XXIa) ( $n=4$ ), хотя и размыкает цикл самопроизвольно, но делает это при комнатной температуре медленно:



Олигомерный макроциклический продукт (XXIг) ( $m=3, n \sim 7\div 9$ ) не реагирует с  $\text{COCl}_2$  даже при 150°С, и только в присутствии каталитических количеств  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др. при 100–130°С его удается превратить в соответствующий хлоркарбонат (XVб), правда, с низким выходом (18%). В то же время фосгенирование продуктов термической деполимеризации олигомера (XXIг) в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  позволило повысить выход хлоркарбоната до 60%.

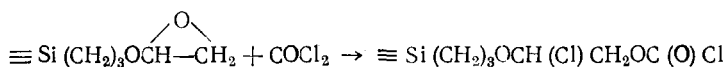
Катализаторы реакции типа кислот Льюиса имеют, однако, и побочное действие — они инициируют разложение целевых хлоркарбонатов

до хлористых алкилов. Поэтому была предложена другая группа инициаторов<sup>31, 88</sup>, действие которых основано на расщеплении связей Si—O с образованием свободной HO-группы; фосгенирование последней сопровождается выделением HCl, который поддерживает протекание реакции. В качестве таких инициаторов используют минеральные кислоты или гидроксилсодержащие органические соединения.

Причиной падения реакционной способности силоксациклоалканов в ряду (XXId) > (XXIa) > (XXIII) ≫ (XXII) > (XXIII), как и в случае линейных силиловых эфиров, является снижение нуклеофильности атома O в силокси-группе. Это происходит, например, при переходе от соединения (XXId) к (XXIa) — при этом исключается конкурирующее с процессом двоевязывания по связи Si—O влияние *p*-электронов второго кислородного атома. Для соединений (XXIII) и (XXIV) причина иная — участие *p*-электронов кислородного атома в сопряжении с ароматическим кольцом. Одновременное присутствие в молекуле (XXII) α-окисной и силоксиарильной группировок или сочетание в (XXIV) фрагмента SiOC<sub>Ar</sub> с объемными фенильными радикалами у атома Si резко замедляет реакции с COCl<sub>2</sub>.

Таким образом, реакция фосгена с силиловыми эфирами, являющимися полупродуктами синтеза гликолей и дифенолов силоксанового ряда, имеет препаративное значение для производных спиртов и ограниченное — в случае соединения со связью Si—OC<sub>Ar</sub>.

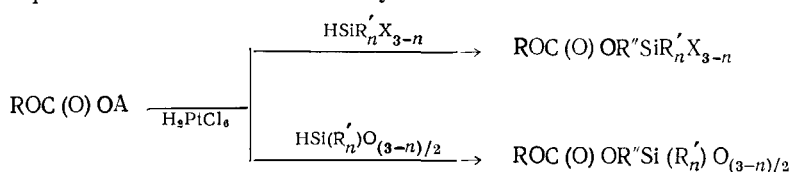
Как самостоятельный способ получения кремнийорганических хлоркарбонатов представляет интерес реакция фосгена с эпокисиланами<sup>71</sup>:



отличительной особенностью которой является полное отсутствие побочных продуктов.

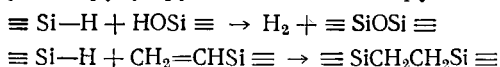
## 2. Методы получения карбонатов

Гидросилилирование алкенилкарбонатов применяют для получения мономерных, олигомерных и полимерных продуктов, содержащих одновременно карбонатную и органосилильную группировки<sup>29, 31, 138–145</sup>. Впервые эта реакция была описана Галушкой в 1976 г.<sup>138, 141, 143, 144</sup>.



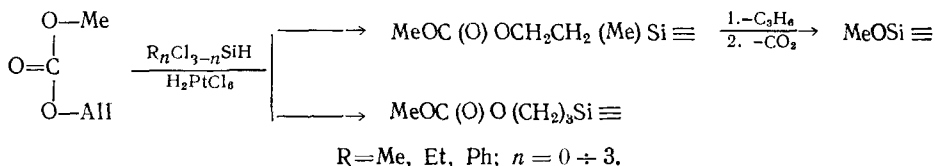
R=Alk, Ar; A=алкенил; n=1÷3; X=OC(O)Me, NMe<sub>2</sub>, ON=CMe<sub>2</sub> и т. д.

Однако, поскольку ход реакции трактуется однозначно даже в тех случаях, когда в исходных соединениях присутствуют химически активные в отношении друг к другу функциональные группы, например:

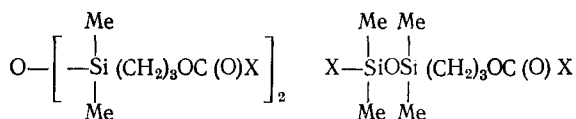


то данная схема не может быть признана корректной. Показано<sup>31, 145</sup>, что при гидросилилировании AlI OC(O)OMe наблюдается образование помимо γ-аддуктов (40–60%) эквимольных количеств CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и соответствующих метоксисиланов. Такое соотношение продуктов сопутствующих реакций истолковано как свидетельство образования неста-

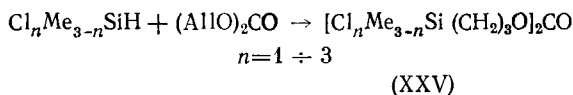
бильных  $\beta$ -аддуктов, распадающихся по схеме двойного  $\beta$ -распада:



Тетраметилдисилоксан и  $\text{AllOC (O)X}$  (где  $\text{X}=\text{OMe}$  или  $\text{H}$ ) реагируют по обеим связям  $\text{Si-H}$  ступенчато, причем основная и побочные реакции приводят соответственно к симметрично- и несимметрично-замещенным дисилоксанам:

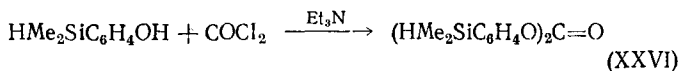


Общей чертой реакции гидросилилирования аллиловых эфиров  $\text{AllOC (O)X}$  (где  $\text{X}=\text{H, OMe, OAll, Cl}$ ) однотипными гидросиланами является снижение доли побочных продуктов в зависимости от природы группы  $\text{X}$  в ряду:  $\text{Cl} > \text{OMe} > \text{H} > \text{OAll}$ . Например, диаллилкарбонат взаимодействует с гидросиланами подобно  $\text{AllOC (O)OMe}$ , однако побочное выделение газообразных продуктов наблюдается в меньшей степени, причем с ростом  $n$  выход продукта (XXV) увеличивается с 56 до 76%<sup>31, 145</sup>.



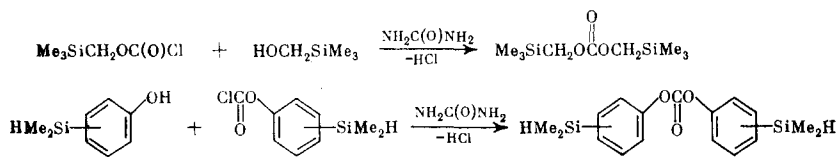
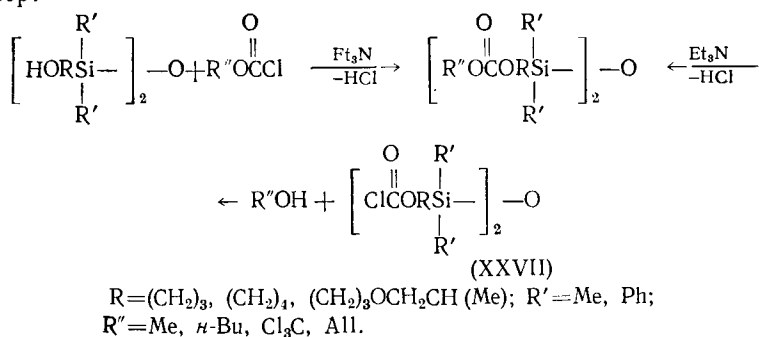
С другой стороны, выход продуктов реакции падает для каждого из  $\text{AllOC (O)X}$  при переходе от  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  ( $n=3$ ) к менее хлорированным гидросиланам. Тенденция к снижению выхода силилкарбонатов с накоплением алкильных радикалов в исходном силане наиболее ярко проявляется на примере  $\text{Et}_3\text{SiH}$ : на долю основного продукта идет около 14% гидросилана, а остальное количество участвует в побочных реакциях образования  $\beta$ -аддуктов и зафиксировано в виде продуктов их  $\beta$ -распада, например,  $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$  и  $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_3$ <sup>31, 145</sup>. Теоретически эти соединения наряду с  $\text{CO}_2$  и пропиленом могли бы образоваться по схеме рассмотренной выше реакции гидросиланов с органическими карбонатами<sup>39, 40</sup>. Однако опыт не подтверждает это предположение, поскольку в продуктах этой реакции отсутствуют  $\text{Et}_3\text{SiPr-}n$  и  $\text{Et}_3\text{SiPr-}н\text{-}н\text{изо}$ , которые неизбежно должны были бы образоваться наряду с основными продуктами.

*Фосгенирование кремнийорганических спиртов и фенолов*, если процесс не останавливать на стадии образования хлоркарбонатов (см. стр. 2209), приводит к симметрично построенным карбонатам. Ввиду трудности этерификации второго атома хлора в фосгене реакцию осуществляют в присутствии органических оснований<sup>29-31, 42, 92, 146</sup>, например:

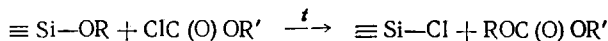


Реакции хлорформатов со спиртами и фенолами приводят к получению симметрично и несимметрично построенных карбонатов с атомом кремния в одном или обоих органических радикалах<sup>31, 138, 141, 143, 144, 147-150</sup>,

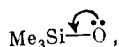
например:



Реакция гетерофункциональной конденсации с участием силоксипроизводных и хлоркарбонатов позволяет получать органические и кремнийорганические карбонаты и поликарбонаты<sup>31, 42, 55, 95</sup>. По сравнению с фосгеном алифатические и ароматические хлоркарбонаты менее реакционноспособны по отношению к силиловым эфирам спиртов и фенолов. Реакция с заметной скоростью протекает лишь при температуре порядка 120—220°C даже в случае наиболее легко расщепляемых фосгеном алкокситриметилсиланов:



Как и в случае  $\text{COCl}_2$ , связь  $\equiv \text{Si}-\text{OC}_{\text{Ar}}$  оказалась менее реакционноспособной, чем  $\equiv \text{SiOC}_{\text{Alk}}$ . Факт же удивительной инертности 1,3-бис-(триметилсилоксиметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана по отношению к бис-хлоркарбонатам (XIVa) и (XIVб) может быть следствием стерического эффекта  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы и более сильного (*p-d*)  $\pi$ -взаимодействия по связи



обусловленного влиянием второй органосилильной группы, обычно повышающей электронную плотность на гетероатоме в  $\alpha$ -положении<sup>114</sup>.

Интересно отметить, что фторкарбонаты более реакционноспособны по сравнению с хлоркарбонатами<sup>55</sup>:  $\text{ROC(O)F}$  ( $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ ) взаимодействует с  $\text{Me}_n\text{Si(OR)}_{4-n}$  ( $n = 2, 3$ ) даже при 0÷20°C с образованием соответствующих карбонатов<sup>55</sup>.

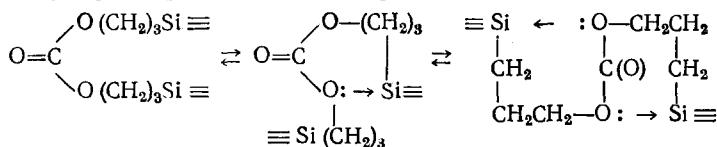
### 3. Свойства карбофункциональных кремнийорганических хлоркарбонатов и карбонатов

Материал по химическим превращениям карбофункциональных кремнийорганических хлоркарбонатов и карбонатов и изучению их физико-химических свойств достаточно обширен, частично уже обобщен<sup>31</sup> и позволяет выделить ряд свойств, отличающих эту группу соединений от их чисто органических аналогов.

## а) ИК-спектры

В ИК-спектрах хлоркарбонатов и ацетатов  $\nu_{\text{CO}}$  лежит соответственно в областях 1783—1775 и 1786—1739  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение карбонильной группы в формиатах  $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$  (где  $\text{R}_3\text{Si}=\text{Cl}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cl}_2\text{MeSi}$ ,  $\text{ClMe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Et}_3\text{Si}$ ,  $\text{PhCl}_2\text{Si}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}$ ,  $\text{HC}(\text{O})\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2$ ), карбонатах  $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{OMe}$  и  $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_3$  (где  $\text{R}_3\text{Si}=\text{Cl}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Si}$ ,  $\text{ClMe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Et}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cl}_2\text{PhSi}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}$ ,  $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si}$ ,  $\text{Ph}(\text{EtO})_2\text{Si}$ ) постоянно для каждого ряда и практически не зависит от заместителей у атома кремния: у формиатов полоса поглощения расположена при 1722—1720  $\text{см}^{-1}$ , а у карбонатов в области 1752—1748  $\text{см}^{-1}$ . Сопоставление показывает, что в ряду соединений  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$ ,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{OMe}$  и  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$  с ростом электроотрицательности заместителя при карбонильном атоме углерода ( $\text{Cl} > \text{OMe} > \text{H}$ ) поглощение смещается в более коротковолновую область.

Появление дублета в области  $\nu_{\text{CO}}$  у дикарбонатов, возможно, вызвано внутримолекулярной равновесной координацией:

б) Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ 

Анализ интегральных кривых синтезированных разными способами стабильных форм кремнийорганических хлоркарбонатов, карбонатов, формиатов и промежуточных ацетатов общей формулы  $\text{Cl}_n\text{Me}_{3-n}\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{X}$  ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{Me}$ ) подтверждает структуру с триметиленовым мостиком между атомом Si и функциональной группой<sup>28, 31, 72, 73, 145</sup>.

Дезэкранирующее влияние силильной группы максимально для Si-метиленовых протонов, оно падает с увеличением числа алкильных групп у атома кремния и быстро затухает по цепи. Влияние природы заместителя X на группу  $\equiv\text{SiCH}_2$  однозначно меняется как при переходе от формиатов к карбонатам и хлоркарбонатам для одного и того же силильного заместителя, так и при изменении силильной группы  $\text{ClMe}_2\text{Si}$  на  $\text{Cl}_2\text{MeSi}$  и на  $\text{Cl}_3\text{Si}$  при неизменном X. Для протонов  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых групп влияние силильной и X-групп представляется более сложным.

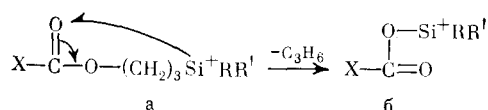
Сравнение химических сдвигов протонов  $(\text{CH}_2)_3$ -группировки в ряду карбонатов  $(\text{Cl}_n\text{Me}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$  показывает, что при переходе от несимметричных карбонатов к симметричным имеет место снижение дезэкранирующего влияния одноименных силильных групп на протоны в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении к атому кремния. Наблюдается так же уменьшение степени дезэкранирования  $\beta$ -протонов, причем величина его по сравнению с примерно постоянной величиной у моно-, ди- и трихлорсилилпроизводных несимметричных карбонатов становится заметно различной. В то же время тенденция к падению степени протонизации  $\gamma$ -протонов в ряду  $\text{ClMe}_2\text{Si}$ -,  $\text{Cl}_2\text{MeSi}$ - и  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -замещенных несимметричных карбонатов меняется на обратную для симметричных аналогов.

## в) Масс-спектры \*

При изучении масс-спектров кремнийорганических формиатов  $\text{R}'\text{R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{H}$  (где  $\text{R}'\text{R}_2\text{Si}=\text{Me}_2\text{ClSi}$ ,  $\text{MeCl}_2\text{Si}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si}$ ,  $\text{PhCl}_2\text{Si}$ ,

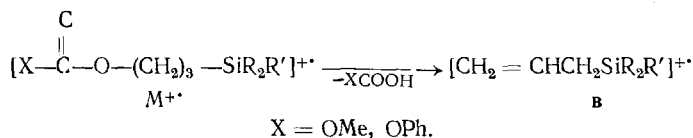
\* Для сравнения масс-спектры органических карбонатов см. в работе Брауна и Гюнтера<sup>152</sup>.

(EtO)<sub>3</sub>Si, Et<sub>3</sub>Si и т. п.) и метилорганосилилкарбонатов вида R'R<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC(O)OMe (где R', R<sub>2</sub>Si = Cl<sub>3</sub>Si, MeCl<sub>2</sub>Si, Me<sub>2</sub>ClSi, (EtO)<sub>3</sub>Si, Et<sub>3</sub>Si, MeOMe<sub>2</sub>Si и т. п.) установлены следующие закономерности<sup>31, 151</sup>: а) пики молекулярных ионов отсутствуют, б) пик иона Si<sup>+</sup>R<sub>2</sub>R' имеет максимальную интенсивность во всех случаях, кроме формиата с заместителем (EtO)<sub>3</sub>Si. Интенсивность ионов **a**(M—R)<sup>+</sup> и **a'**(M—R')<sup>+</sup> мала. Иногда эти ионы отсутствуют вовсе. Однако всегда наблюдались ионы **б**(a—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) и **б'**(a'—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), образующиеся по следующей схеме:



по которой перегруппировываются эфиры и хлорангидриды триметил-силилкарбоновых кислот<sup>153, 154</sup>.

Вторым характерным направлением распада органосилилкарбонатов под действием электронного удара является потеря молекул X—COOH и образование ионов **в**:

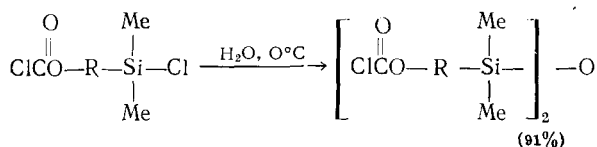


Относительная доля распада до иона **б** или иона **в** зависит от природы заместителей при атоме кремния: с увеличением числа атомов Cl вклад пути до иона **в** возрастает.

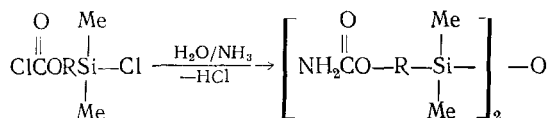
В масс-спектре (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CO имеются пики молекулярного иона с *m/e* 234 и типичного для Me<sub>2</sub>Si-производных иона (M—CH<sub>3</sub>) с *m/e* 219.

### г) Химические свойства

Кремнийорганические хлоркарбонаты и карбонаты могут реагировать по C- и Si-функциональным центрам как отдельно, так и одновременно. Так, гидролиз хлоркарбонатов ClMe<sub>2</sub>SiROC(O)Cl ледяной водой приводит к соответствующим бис-хлоркарбонатам<sup>28, 31, 42, 86</sup>:

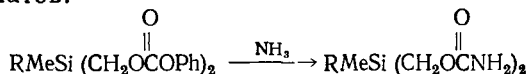


тогда как действием водного аммиака они переводятся в соответствующие бис-карбаматы<sup>28, 31, 42, 75, 86, 89</sup>:

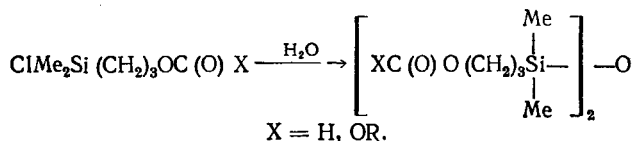


Последняя реакция фактически является встречным синтезом кремнийорганических карбаматов и бис-карбаматов, которые были получены Фессенденом и Куном<sup>148, 149</sup> аммонолизом соответствующих карбона-

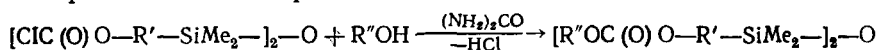
тов и бис-карбонатов:



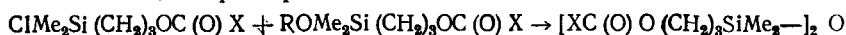
Аналогично хлоркарбонатам гидролизуются формиаты и карбонаты <sup>31, 72, 145</sup>:



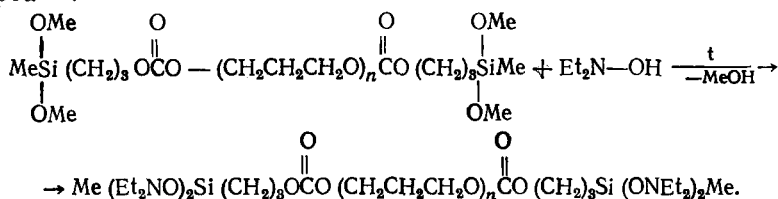
Со спиртами и фенолами хлоркарбонаты и бис-хлоркарбонаты образуют карбонаты и бис-карбонаты <sup>29-31, 91</sup>:



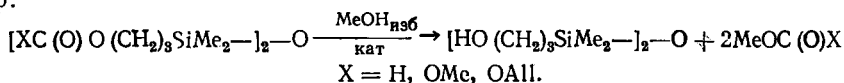
Этерификация соединений  $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OR}$ ) сопровождается гетерофункциональной конденсацией <sup>31, 145</sup> по связям  $\text{Si}-\text{Cl}$  и  $\text{Si}-\text{OR}$ , например \*:



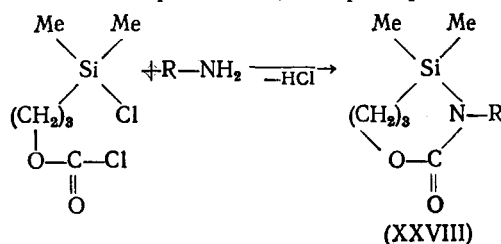
При действии *N,N*-диалкилгидроксиламинов на  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}$ -замещенные полиоксиполкарбонаты происходит вытеснение метилового спирта <sup>140</sup>:



В присутствии *n*-толуолсульфокислоты или ионообменных смол кислотного характера кремнийорганические карбонаты, как и ацетаты и формиаты, переэтерифицируются избытком метилового спирта <sup>31, 72</sup>, например:



Моно- и бис-хлоркарбонаты реагируют с аммиаком и органическими аминами с образованием карбаматов, например <sup>28, 30, 42, 89, 92, 155</sup>:



Бис-Хлоркарбонаты с гидразином, алифатическими дигидразинами, ацилгидразинами и диаминами в присутствии акцепторов  $\text{HCl}$  образуют олигоуретаны <sup>31, 32, 156-160</sup>.

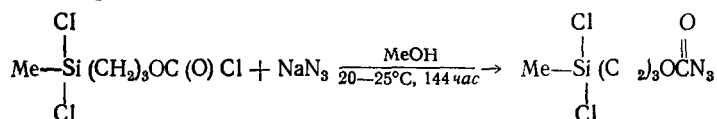
\* Образование дисилоксана возможно также за счет  $\text{H}_2\text{O}$ , образующейся в реакции:  
 $\text{MeOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{MeCl} + \text{H}_2\text{O}.$



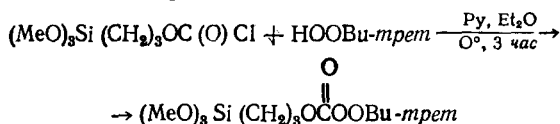
Удобнее использовать в этой реакции N-силилированные полиамины\*, так как отпадает необходимость удаления агрессивного хлористого водорода и аммониевых солей<sup>31, 32, 157</sup>.

Аналогичный принцип реализован в синтезе карбонатов и поликарбонатов, когда более удобным оказалось брать в реакцию с хлорформатами не спирты и фенолы<sup>31, 96, 164</sup>, а их силиловые эфиры (см. стр. 2223), а также при получении олигосилоксанов с концевыми ангидридными группировками<sup>27</sup>, например, на основе хлорангидрида тримеллитовой кислоты.

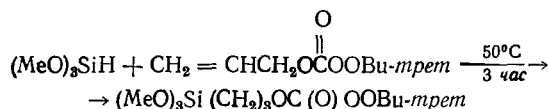
С азидами щелочных металлов хлоркарбонаты образуют соответствующие азидокарбонаты<sup>70, 71</sup>:



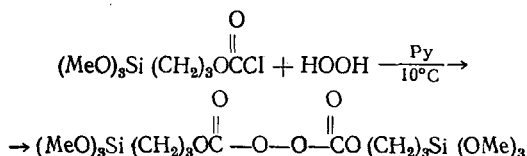
В присутствии органического основания *трет*-BuOOH этерифицирует хлоркарбонаты подобно спиртам<sup>165</sup>:



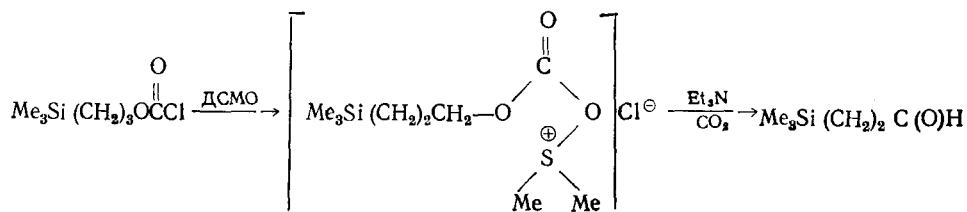
Встречный синтез этой перекиси заключается в гидросилилировании  $\text{Al}(\text{OC}(\text{O})\text{OOBu-трет})_3$  в присутствии катализатора Спайера<sup>165</sup>:



На основе кремнийорганических хлоркарбонатов и перекиси водорода синтезированы *бис*(органосилилалкил)замещенные перкарбонаты<sup>166</sup>:



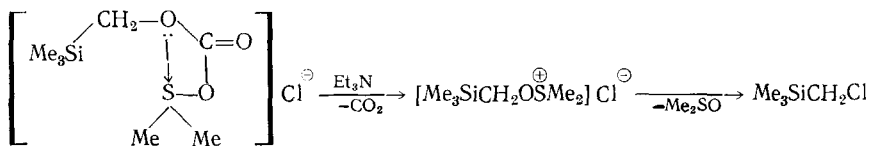
Хлоркарбонат  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$  и его органические аналоги<sup>167</sup> могут быть переведены в соответствующие альдегиды<sup>31, 95</sup>:



Однако сульфоксониевая соль из  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$  образует  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_3$ , что, по-видимому, связано с повышенной основностью ато-

\* Реакционная способность связей Si—N в разнообразных аминосиланах по отношению к органическим хлоркарбонатам изучена в работах<sup>161, 162</sup>.

ма кислорода в  $\alpha$ -положении к группе  $\text{Me}_3\text{Si}$ :



Весьма существенно также, что стерический эффект  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы препятствует отрыву протона под влиянием  $\text{Et}_3\text{N}$ .

#### д) Прикладное значение

Из изложенного выше видно, что хлоркарбонаты используют для синтеза моно- и бис-карбонатов, -карбаматов, -хлоркарбонатов, азидокарбонатов, кремнийорганических перекисных соединений, спиртов, диолов, альдегидов, гетероциклических соединений и т. д. бис-Хлоркарбонаты служат основой для синтеза полиуретанов и поликарбонатов, содержащих кремний. Получены положительные результаты по использованию карбонатов и формиатов в качестве вулканизирующих агентов холодного отверждения силиконовых каучуков<sup>31</sup>. На основе моно- и бис-карбонатов с гидролизуемыми группами у атома кремния получают полисилоксаны с карбонатоалкильными (арильными) заместителями в боковом обрамлении, по концам или в основной цепи полимера.

Все эти примеры прикладного использования карбонатов детально рассмотрены в разделах IV и V.

### IV. ПОЛИКАРБОНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙ

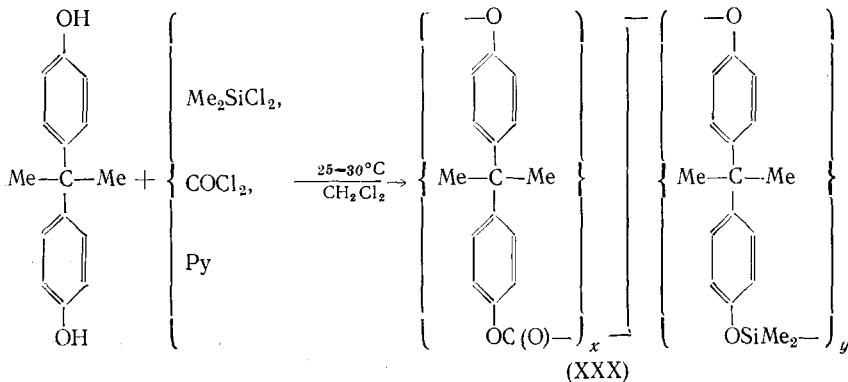
В общую группу поликарбонатов, содержащих кремний (ПКСК), входят статистические сополимеры, блок-сополимеры и композиции прочего состава.

#### 1. Методы синтеза

ПКСК получают с помощью реакций фосгенирования, перэтерификации, гидросилилирования, радикальной полимеризации и другими методами.

##### а) Реакция фосгенирования

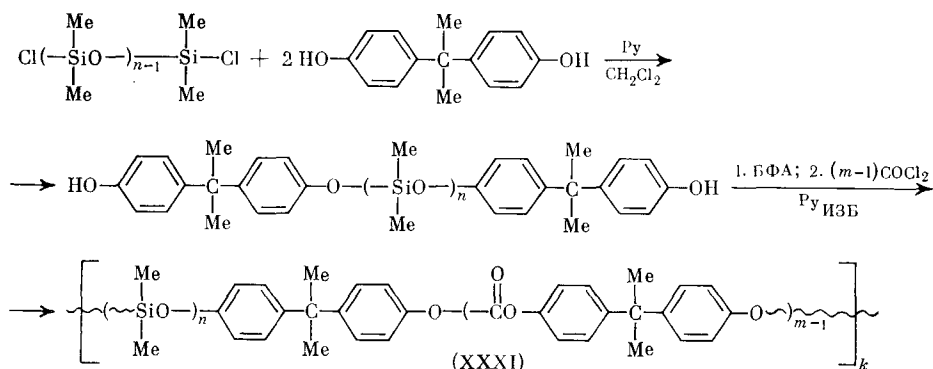
Предложено два способа получения ПКСК: во-первых, путем замены части фосгена при фосгенировании бис-фенола А (БФА) в среде пиридина на диметилдихлорсилан (ДМДХС) получены сополимеры (СПЛ), содержащие бис-фенолкарбонатные и бис-фенолсилокси-группировки<sup>168-170</sup> (метод Гольдберга):



По второму варианту синтеза получают олигокарбонат с  $\alpha,\omega$ -гидроксильными группами и вводят его в реакцию с ДМДХС в присутствии пиридина<sup>168</sup>. Присутствие в реакционной смеси  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  приводит к органическим поликарбонатам с концевыми  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -группами<sup>171</sup>.

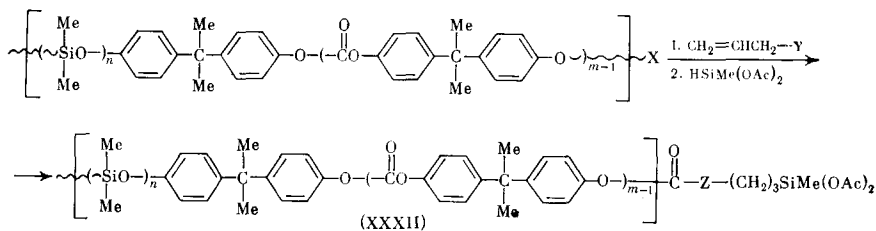
Однако эти способы нашли ограниченное применение<sup>172-175</sup> и были впоследствии модифицированы<sup>176-203</sup>. В настоящее время с помощью видоизмененного метода получены силоксан-карбонатные блок-СПЛ, нашедшие применение в качестве материала, идущего на изготовление газоразделяющих мембран.

Модификация заключается в замене ДМДХС олигосилоксаном с концевыми связями  $\text{Si}-\text{Cl}$  (метод Баугха):



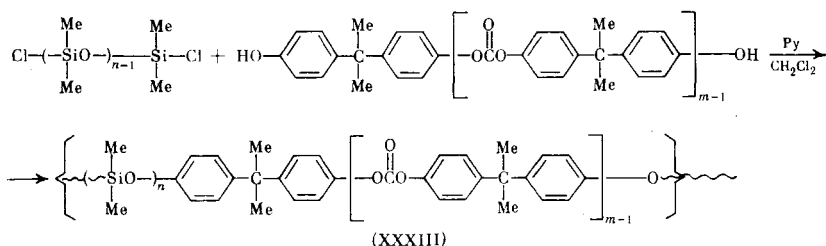
что позволяет получать СПЛ с заведомым содержанием силоксановых блоков заранее заданного размера<sup>176, 180, 188, 195</sup>.

Логичным развитием этих исследований явилась разработка метода синтеза блок-СПЛ типа (XXXI) с концевыми гидроксильными (избыток БФА) или хлоркарбонатными (избыток  $\text{COCl}_2$ ) группами. В первом случае после обработки  $\text{AlINCO}$ , а во втором —  $\text{AlOH}$  или аллилфенолом получают форполимеры, способные соответственно отверждаться или непосредственно или после гидросилилирования, например метилдиактосилоксаном<sup>177, 178, 184, 185, 187</sup>.

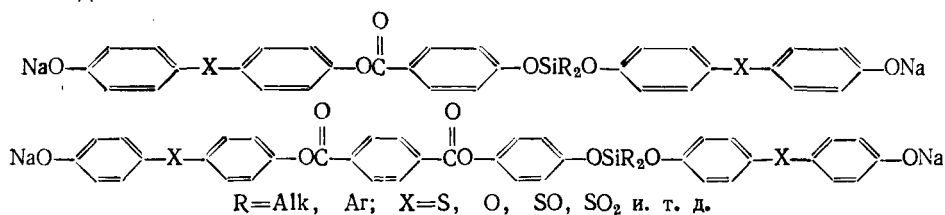


а)  $\text{X} = \text{OH}$ ,  $\text{Y} = \text{NCO}$ ,  $\text{Z} = \text{NH}=\text{}$ ; б)  $\text{X} = \text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{OH}$ ,  $\text{Z} = \text{O}$

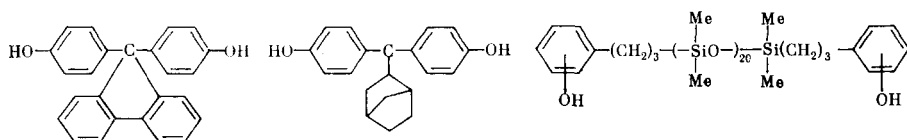
Разновидность этого метода заключается с сополиконденсации  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанового олигомера с БФА-карбонатным олигомером<sup>197</sup>:



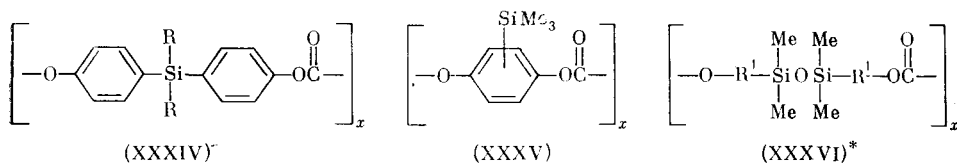
Имеется сообщение<sup>204</sup> о синтезе ПКСК фосгенированием ароксисиланов вида:



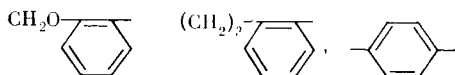
В подавляющем большинстве работ для синтеза ПКСК по приведенному выше методу в качестве дифенола используют БФА или тетрахлор-БФА, а хлористый водород связывают пиридином. В последнее время в качестве диоксисоединений предложены<sup>186, 205</sup>:



и т. п., а вместо  $\text{Py}$  используют  $\text{NH}_3$ <sup>182</sup> или гидроокиси щелочных металлов<sup>184</sup>. Общепризнанным растворителем на стадии фосгенирования является хлористый метилен. В чистом виде СПЛ получают осаждением их из растворов низшими спиртами. Во всех перечисленных работах получены полимеры, которые имеют гидролитически уязвимую связь  $\text{Si}-\text{O}_{\text{Ar}}$ . Для устранения этого недостатка изучали процесс фосгенирования карбофункциональных кремнийорганических диолов и дифенолов и получили принципиально новую группу ПКСК (XXXIV)<sup>206, 207</sup>, (XXXV)<sup>208</sup>, (XXXVI)<sup>31, 96, 116, 209</sup>:



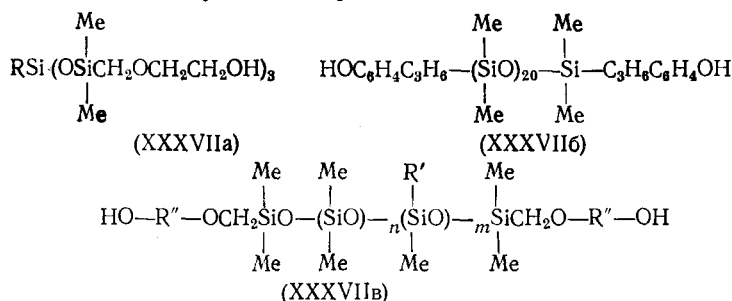
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}' = (\text{CH}_2), (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3,$



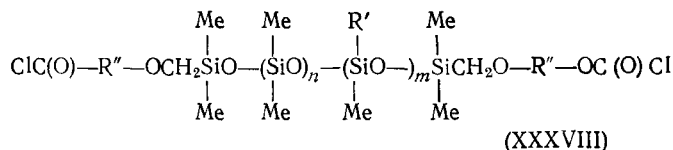
Помимо прямого фосгенирования диоксипроизводных были проведены видоизмененные синтезы ПКСК: а) с частичной заменой Si-содержащего диола или дифенола на БФА или 1,1-бис(4-оксифенил) циклогек-

сан (ДОФЦ) <sup>31, 96</sup>, б) с частичной заменой  $\text{SOCl}_2$  на карбофункциональные кремнийсодержащие *бис*-хлоркарбонаты <sup>31, 96</sup> и, наконец, в) при полной замене  $\text{SOCl}_2$  на смесь органических и кремнийорганических *бис*-хлоркарбонатов <sup>164, 210</sup> \*.

В ряде случаев с целью повышения в ПКСК содержания силокси-звеньев используют олигосилоксаны, содержащие оксиалкильные и окси-арильные заместители у атомов кремния <sup>23-27, 164, 187, 205, 211</sup>:



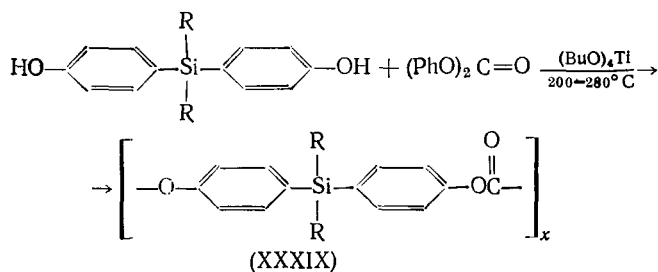
или применяют соответствующие им *бис*-хлоркарбонаты (XXXVIII), на пример <sup>184, 210</sup>:



- а)  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $m=0$ ,  $n=10$ ; б)  $\text{R}=\text{Vin}$ ,  $n=6$ ,  $m=2$ ;  
 в)  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $n=56$ ,  $m=0$ ; (везде  $\text{R}''=-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ).

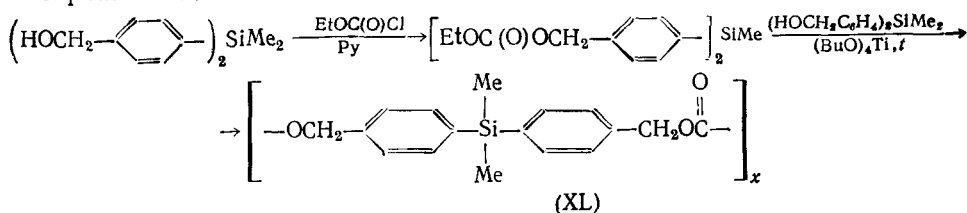
б) Реакции этерификации, гидролиза и т. д.

ПКСК получают переэтерификацией органических карбонатов <sup>206, 207</sup> кремнийорганическими диоксисоединениями:



$\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ .

В работе <sup>150</sup> показано, что кремний может находиться в обоих исходных реагентах:



\* Диоксипроизводные с  $\text{R}=\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$  и т. п. рассматриваются в этом разделе из-за их сходства в свойствах с карбофункциональными кремнийорганическими диолами и дифенолами.

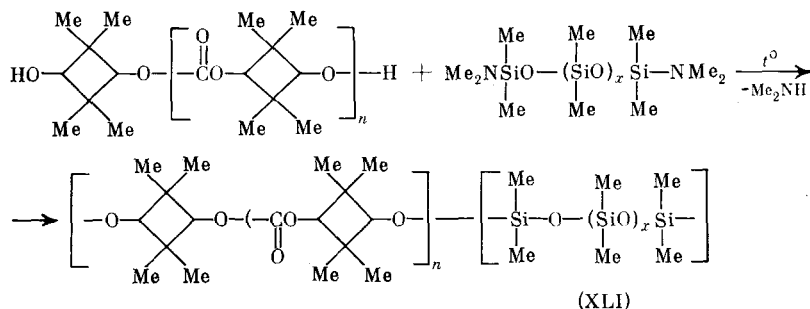
Интересно, что соединения кремния типа  $\text{Ph}_4\text{Si}$ ,  $\text{Ph}_2(\text{EtO})\text{SiH}$  в отдельности, в сочетании друг с другом или в смеси с фторборатами щелочных металлов используют в качестве катализаторов реакции эфиров угольной кислоты с ароматическими диоксисоединениями<sup>212–214</sup>. Можно полагать, что они участвуют в реакциях дегидроконденсации, этерификации и переэтерификации и, по-видимому, в какой-то мере входят в состав конечного полимера в химически связанном виде.

Блок-СПЛ на основе поликарбоната (ПК) с  $\alpha, \omega$ -НО-концевыми группами и органополисилоксана (ПС) с 2–4%-ным содержанием групп  $\text{Si}-\text{OH}$  получают нагреванием исходных компонентов в среде тетрагидронафталина при температуре его кипения. В исходную смесь может входить также полиэфир на основе смеси триметилпропана с этиленгликолем и диметилтерефталатом. В последнем случае для отверждения, например лаковых композиций, добавляют толуилендиизоцианат или его аддукт с триметилпропаном<sup>215, 216</sup>.

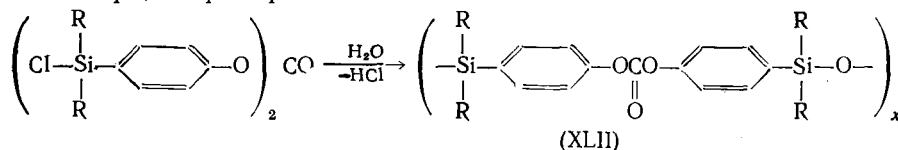
Полиоксисилиленовый (ПОА) с концевой карбонатной группой и ПС блоки могут быть химически связаны при наличии соответствующих парных сочетаний функциональных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{H}/\text{алкенил}$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{H}/\text{НОС}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{OAlk}/\text{НО}-\text{C}\equiv$ ) с помощью реакций гидроксिलирования, дегидроконденсации и переэтерификации<sup>217–222</sup>.

Известен пример, когда  $\alpha, \omega$ -(НО)-ПК этерифицируют  $\alpha, \omega$ - $\text{Cl}_2$ -ПС в присутствии третичного амина, а затем за счет взятых в избытке  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -групп СПЛ вводят в реакцию гетерофункциональной поликонденсации с  $\text{MeSi}(\text{OAc})_3$ <sup>223, 224</sup>.

Однако большее внимание привлекает метод синтеза ПКСК, основанный на взаимодействии  $\alpha, \omega$ -( $\text{Me}_2\text{N}$ )<sub>2</sub>-ПС и  $\alpha, \omega$ -(НО)<sub>2</sub>-ПК, которое протекает в гомогенной среде с образованием легко удаляемого летучего диметиламина<sup>218, 220, 221</sup>:



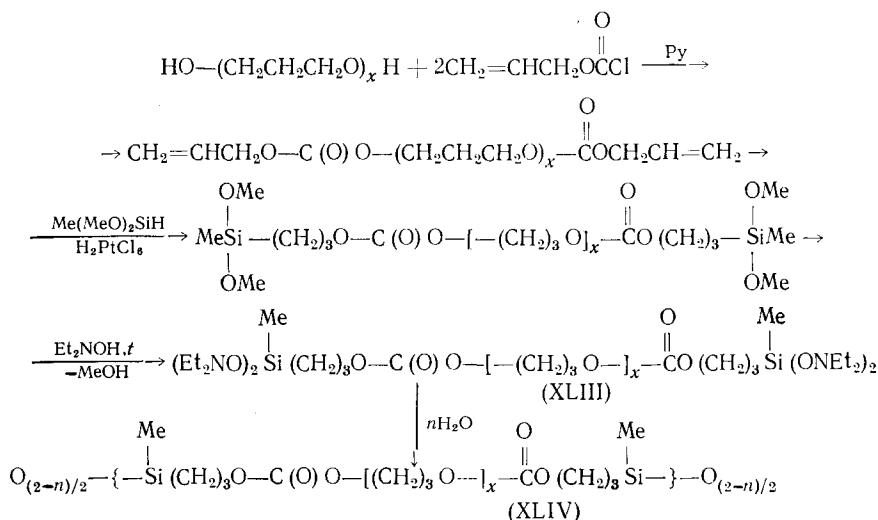
Гидролиз карбофункциональных кремнийорганических карбонатов с участием функциональных групп у атома кремния является общим методом синтеза ПС, содержащих карбонатные группировки в боковой цепи полимера, например<sup>138, 143, 144, 146, 216, 225</sup>:



### в) Реакция гидросилилирования

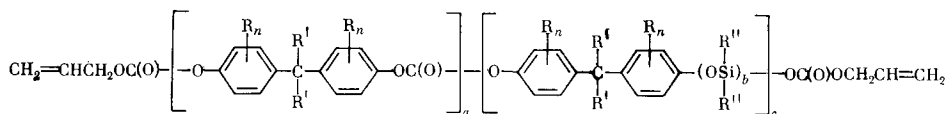
Эта реакция имеет широкие возможности для синтеза ПКСК<sup>139, 140, 142, 177, 178, 185, 218, 219, 225–231</sup>. Основная задача ее — в соединении органической и кремнийорганической частей полимера. Однако часто параллель-

но решается не менее важная проблема — придать аддукту способность в дальнейшем вулканизоваться по максимально простой схеме, например<sup>142, 230</sup>:



### г) Радиальная полимеризация

Сополимерные органополисилоксанполикарбонаты с концевыми аллилкарбонатными группами<sup>139, 140, 142, 177, 178, 185, 228–231</sup>



смешивают с кремнийорганическим дитиолом, выбранным из группы соединений типа  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_3]_2\text{SiMe}_2$ ,  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_n]_2\text{SiMeEt}$  и  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ , добавляют подходящий растворитель (метилэтилкетон,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и отверждают при облучении светом в области 100–20 000 Å при 0–50° С. Вулканизация наступает за счет присоединения групп HS по двойным связям<sup>232</sup>.

Введение полисилоксана, содержащего винильные группы, благоприятно сказывается на свойствах сополимера диаллилдигликолькарбоната с метилметакрилатом. Сополимеризацию осуществляют в присутствии перекисных катализаторов или под действием УФ-облучения<sup>233</sup>. Показана возможность сополимеризации ПК на основе БФА с невулканизованным силиконовым каучуком в присутствии каолина (наполнитель), нафтенового пластификатора, гидрохинона и смеси перекисей бензоила и трет-бутила<sup>234</sup>. Органосилоксановые эластомеры получают, например, взаимодействием сополимеризата  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  и  $(\text{MeVinSiO})_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  и эфира, содержащего карбонатную группировку  $[\text{BuOSCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OSCH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$ , в присутствии перекиси бензоила при нагревании<sup>235</sup>.

Органические и карбофункциональные кремнийорганические перкарбонаты применяют для вулканизации полисилоксановых материалов<sup>165, 236–240</sup>.

д) *Прочие композиции на основе ПК, содержащие кремний*

Известны сложные композиции, в которые входят разнообразные компоненты, содержащие карбонатную группировку и атом кремния. Иногда высокие эксплуатационные характеристики этих композиций сохраняются длительное время, хотя химическая связь между компонентами или не очевидна, или отсутствует вовсе.

Например, для повышения предела прочности пластичных смазок их загущают тонкодисперсным аморфным  $\text{SiO}_2$ , добавляют алкиленкарбонат  $\text{C}_2\text{—C}_{18}$  в качестве диспергатора. Полученная смазка имеет пенетрацию 251 и хорошую работоспособность при высоких температурах<sup>241</sup>. В композицию на основе высокомолекулярного линейного ПК может входить  $(\text{SiO})_n$  ( $n=1, 2$ )<sup>242</sup>.

Поликарбонатсилоксановые композиции, не прилипающие к пресс-форме в процессе компрессионного формования или литья, получают совмещением ароматического ПК с твердыми кристаллическими фенилциclosилоксанами<sup>243</sup>. Введение ПС в ПК осуществляют в обычных смесителях, например в шнековом грануляторе<sup>243</sup>. Введение ПС в ПК снижает вязкость расплава, повышает стойкость к действию влаги, снижает адгезию к соприкасаемым поверхностям и тем самым облегчает переработку прессованием, литьем под давлением, экструзией и другими методами<sup>235, 243—248</sup>. Добавление к ПК одновременно ПС и карбоната щелочного или щелочноземельного металла в количестве 0,1—2,0% обеспечивает, кроме того, высокую светостойкость композиции при повышенной температуре<sup>249</sup>.

Промежуточное образование карбонатосилов возможно в процессе отверждения  $\alpha, \omega\text{-Cl}_2\text{-ПС}$  с помощью смеси  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  марки У-333,  $(\text{EtO})_4\text{Si}$  и этаноламина<sup>250, 251</sup>, а также в процессе изготовления вспениваемых силикатных формованных изделий с загущением состава перед его вспениванием (когда к жидкому натриевому стеклу в качестве гелеобразователя добавляют органические хлоркарбонаты)<sup>252</sup>.

Кремний может быть введен в состав карбонатсодержащих изделий за счет использования кремнийорганических соединений в качестве упрочняющих поверхность реагентов или связующих<sup>253—257</sup>. Входит он также в состав ПК-композиций с часто используемым для армирования стекловолокном<sup>10, 11, 230, 258—261</sup>, карбидом кремния<sup>230</sup>, силикатом магния<sup>262</sup>. Для модификации поверхностных свойств изделия из поликарбоната наносят покрытия в виде раствора функционально-замещенного органополисилоксана<sup>263</sup>.

Разработаны ПКСК-композиции, в состав которых в качестве одного из компонентов входит ПК или поливинилхлорид, а вторым является ПС, содержащий не менее одного органического радикала, включающего имидную группировку<sup>264</sup>. Соединения кремния являются эффективными стабилизаторами свойств ПК. Добавление, например, 0,002—0,005% высокомолекулярного линейного ПС к ПК позволяет получать однородные прозрачные пленки. Одновременно улучшаются волокнообразующие свойства ПК<sup>245</sup>. Введение в состав ПК-композиций 0,1—25,0% кремнийорганических галогенсодержащих соединений придает им термостойкость, внутреннюю пластификацию и самозатухающие свойства<sup>265</sup>.

Для стабилизации цвета в ПК в процессе его переработки вводят ультрамарин и трифенил- или тригексилсилан в количестве 0,1 и 0,01%<sup>266</sup> соответственно. Вместо соединений вида  $\text{R}_3\text{SiH}$  можно использовать для этой же цели ПС, например метилфенилполисилоксан или  $\text{SiO}_2$ , имеющую гидрофобное покрытие<sup>267</sup>. Стабилизированные таким образом ПК устойчивы к действию атмосферной влаги, нагреванию, растворителям и стиранию.



Существует мнение, что в присутствии карбоната и бикарбоната аммония<sup>268</sup>, гуанидинкарбоната<sup>269</sup>,  $(\text{НОСН}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_2\text{CO}_3$ <sup>236</sup>, а также карбонатов металлов I, II и VIII групп Периодической системы ускоряется процесс отверждения  $\alpha,\omega\text{-Cl}_2\text{-ПС}$ <sup>140, 178, 205, 217, 229, 230, 249–251, 271–279</sup>.

## 2. Физико-химические свойства ПКСК

Физико-химические свойства ПКСК следует рассматривать отдельно для полисилоксанполикарбонатных блок-СПЛ и им подобных соединений, ПКСК на основе карбофункциональных кремнийорганических мономеров и для прочих видов смесевых композиций.

### а) Свойства поликарбонатов со связями $\equiv\text{SiOC}_{\text{Ar}}$ .

Найдены условия получения поликарбонатов со связями  $\equiv\text{SiOC}_{\text{Ar}}$  в виде монокристаллов и изучены их физические свойства<sup>170–175, 193–204, 260, 279–285</sup>. Установлено, что монокристаллы, блок-сополимерных ПКСК имеют гексагональную ячейку<sup>197, 199</sup> в отличие от БФА-ПК и ПДМС, которые кристаллизуются в спирали с орторомбическим и моноклинным типом элементарной ячейки соответственно<sup>281, 282</sup>.

Детально исследованы изменения механических, оптических и диэлектрических характеристик блок-СПЛ в зависимости от размеров и относительного содержания ПК- и ПС-блоков в макромолекуле<sup>170–175, 193–204, 280, 279, 280</sup>. В результате изучения процесса равновесного набухания образцов ПКСК различного состава, набухания в зависимости от величины деформирующего напряжения и частоты деформаций, а также в результате исследования рассеяния рентгеновских лучей (под малыми и большими углами), двойного лучепреломления, оптического дихроизма для блок-сополимеров в набухом и свободном от растворителя состоянии установлено, что существует ярко выраженная тенденция к ассоциации ПК-блоков в дискретные, хаотично расположенные домены. По данным рентгенографического анализа и электронной микроскопии, средние расстояния между доменами составляют  $50 \div 500 \text{ \AA}$ <sup>196, 201</sup>. Установлено, что диэлектрические потери сополимеров с короткими блоками выше, чем в случае блоков больших размеров<sup>285</sup>. В то же время прочность пленок блок-СПЛ растет с увеличением содержания ПК-звеньев, а коэффициент удлинения соответственно уменьшается<sup>195</sup>. С ростом содержания силоксигрупп в сополимерах снижается  $t_{\text{разм}}$ , уменьшается характеристическая вязкость<sup>170, 172–175</sup>.

Термический распад ПКСК начинает развиваться с заметной скоростью при  $350^\circ\text{C}$  из-за разрыва связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ . Предел прочности полимера при растяжении при  $100^\circ\text{C}$  вдвое ниже, чем при  $20^\circ\text{C}$ . Охлаждение до  $-150^\circ\text{C}$  сопровождается хрупким разрывом образцов-пленок<sup>174, 175</sup>. На границе раздела воздух — вода блок-СПЛ образуют монослой за счет ПС-блоков, а ПК-блоки «выпучиваются» над поверхностью раздела<sup>193, 198</sup>. Поверхностная активность смесей ПК на основе БФА и блок-СПЛ, нанесенных в виде тонких прочных пленок на стекло, изучена путем определения краевых углов смачивания с помощью телескопа низкой разрешающей способности, снабженного окуляром угломера<sup>200</sup>. Значение краевых углов смачивания воды на некоторых пленках СПЛ находится в интервале от  $90$  до  $100^\circ$ , что аналогично величинам для пленок ПДМС, адсорбированных на поверхностно-активных веществах<sup>286</sup>.

Установлено, что смачивающий эффект сильно зависит от концентрации СПЛ, содержания ПС и длины блоков. После снятия пленок со стек-

лянной поверхности последняя по смачиваемости напоминала гомополимер. Следовательно, СПЛ адсорбируется на границе раздела фаз стекло — полимер в процессе литья и остается на поверхности после удаления пленки. Подтверждением этому служит тот факт, что богатая PS пленка СПЛ может быть устранена со стекла прокаливанием или действием растворителя.

Для сопоставительного анализа следует иметь в виду работу<sup>287</sup> по исследованию мономолекулярных пленок полиметил(*n*-алкил)силоксанов на органических жидкостях, и в том числе на пропиленкарбонате.

#### б) Свойства ПКСК на основе кремнийорганических бис-хлоркарбонатов

Методом межфазной конденсации на границе раздела фаз на основе кремнийорганических диолов (XIIIa), (XIIIб), (XIIIг), (XXXVIIa), (XXXVIIб), и бис-фенолов (XVIIIб), (XVIIIв) и (XXXVIIб) с частичной или полной заменой  $\text{COCl}_2$  соответствующим бис-хлоркарбонатом (XIVa), (XIVб), (XIVг), (XXXVIIIa), (XXXVIIIб), (XXXVIIIв), (XIXб) и (XIXв) были получены ПКСК, в которых атомы кремния помимо связей  $\text{SiOSi}$  соединены исключительно с углеродом<sup>31, 96, 116, 164, 201, 206, 207, 209, 210, 288, 289</sup>. В качестве ароматического диоксисоединения (ДОС) использовали 1,1-ди(4-оксифенил)циклогексан (ДОФЦ)<sup>31, 96, 288</sup> и БФА<sup>164, 201, 289</sup>.

Характерным свойством ПКСК, полученных из ДОФЦ и БХК (XIVa), (XIVг), (XIXб) и (XIXг) в смеси с  $\text{COCl}_2$ , является тенденция к снижению приведенной вязкости,  $t_{\text{разм}}$  и выхода с ростом мольной доли БХК в исходной смеси хлорангидридов.

Данные турбидиметрического титрования свидетельствуют об образовании СПЛ с довольно узким молекулярно-массовым распределением. Рентгеноструктурный анализ СПЛ<sup>31</sup> отражает низкую упорядоченность их структуры независимо от природы взятого БХК, что объяснено действием стерического эффекта циклогексильного радикала ДОФЦ, препятствующего кристаллизации макромолекул.

Термомеханические кривые<sup>31</sup> показывают, что введение группировок  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  в макромолекулу гомо-ПК на основе ДОФЦ монотонно снижает  $t_{\text{стекл}}$  и  $t_{\text{теч}}$ , что подтверждает полученные данные по определению  $t_{\text{разм}}$  в капилляре. Особенностью этих кривых является наличие небольших областей высокоэластического состояния.

Данные по термоокислительной деструкции (метод ТГА)<sup>31</sup> СПЛ на основе ДОФЦ и БХК (XIVa) указывают, что имеет место увеличение как начальной скорости газовой выделенности, так и общего количества газобразных продуктов. В продуктах распада обнаружены метан, этилен и т. д., что свидетельствует об отщеплении групп  $\text{Si}-\text{CH}_3$  наряду с  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и т. п., выделение которых связано с деструкцией группировок  $-\text{OSi}(\text{O})\text{O}-$ .

Водопоглощение пленок ( $E$ , %) <sup>31</sup> падает с 0,2% для гомо-ПК из ДОФЦ до 0,01% для СПЛ на основе БХК (XIVa) и (XIVб), а для БХК (XIXa) и (XIXб) оно вообще близко к нулю. Кроме того, сополимеры демонстрируют более высокую устойчивость к действию водной щелочи по сравнению с органическими ПК. Из серии обследованных образцов наибольшую гидролитическую стабильность имеют СПЛ с 30%-ным содержанием Si-органических фрагментов<sup>31</sup>.

Важным свойством полученных СПЛ является их хорошая адгезия к стеклу<sup>31</sup>.

Защитные пленки из полученных СПЛ, нанесенные на силикатное стекло методом погружения их в 3—5%-ные растворы в  $\text{CHCl}_3$ , не ухудшают оптических свойств стекла, но в то же время увеличивают его проч-

ность к ударным нагрузкам и эрозионному износу в динамических условиях.

Изучение диэлектрических характеристик СПЛ на основе ДОФЦ и его модифицированных с помощью БХК (XIVa) и (XIVб) аналогов показало<sup>31</sup>, что объемное сопротивление ( $\rho_v$ ) обоих сополимеров составляет  $3,0-4,0 \cdot 10^{15}$  ом·см;  $\lg \delta$  возрастает при изменении частоты от 100 до  $1 \cdot 10^6$  гц у ПКСК, модифицированного посредством БХФ (XIVa), с  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $9,7 \cdot 10^{-3}$ , а в случае БХФ (XIVб) от  $2,7 \cdot 10^{-3}$  до  $7,6 \cdot 10^{-3}$ . Диэлектрическая проницаемость в этом же интервале частот остается практически неизменной (2,3). При 50 гц электрическая прочность сополимеров составляет 300 и 210 кВ/мм соответственно для ПКСК, в состав которых входят группировки  $O[SiMe_2CH_2-]_2$  и  $O[SiMe_2CH_2OCH_2CH_2-]_2$ .

Сополимеры образуются в виде вязких прозрачных жидкостей, вытягивающихся в нити, воскообразных масс или бесцветных порошкообразных веществ, растворимых в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах и т. д. Значение  $t_{разм}$  в зависимости от метода синтеза, типа и соотношения органических и кремнийорганических компонентов исходной смеси изменяется от 25 до 175° С, причем она тем ниже, чем больше силокси-звеньев в СПЛ. Сополимеры гидролитически стабильны.

Для пленок толщиной 40—50 мкм, отлитых из раствора, светопрозрачность в видимой области спектра достигает 80—85%. Отмечается увеличение светопрозрачности с ростом содержания силоксановых группировок.

Заслуживает внимания факт, что из БХК для (XIVa) получен как эластичный<sup>31</sup>, так и хрупкий<sup>164</sup> ПКСК. Эластичные и одновременно прочные пленки удалось приготовить из более богатых кремнием БХК.

Кроме того, в отличие от ПКСК с фрагментами  $\equiv SiOC_{Ar}$ , в которых увеличение числа связей  $\equiv Si-O$  приводит к снижению термостабильности<sup>173</sup>, СПЛ на основе карбофункциональных кремнийорганических БХФ теряют в весе, начиная с 300° С, а интенсивно разлагаются при 400—450° С.

Следовательно, введение силоксансодержащих фрагментов в макромолекулу жесткоцепных ПК в некоторой степени повышает эластичность СПЛ, снижает  $t_{разм}$  и  $t_{теч}$ , что при сохранении термической стабильности имеет большое практическое значение, так как упрощает условия переработки ПК методом литья под давлением. Наличие адгезии у СПЛ в сочетании с высокими оптическими характеристиками, ударной и эрозионной стойкостью обещает сделать их ценным конструкционным материалом. Снижение водопоглощения пленок, обусловленное гидрофобной кремнийорганической частью, по-видимому, может быть использовано в борьбе с гигроскопичностью ПК при хранении его в виде гранул или порошка.

#### V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПКСК И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПОЗИЦИЙ

Благодаря удачному сочетанию полезных в прикладном отношении свойств, присущих полисилоксанам и поликарбонатам, ПКСК и родственные им соединения, смеси и композиции могут найти и уже находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Кремнийсодержащие ПК-смолы имеют хорошие механические<sup>31, 96, 138, 143, 164, 170, 175, 176, 179, 181—183, 188, 194, 196, 197, 201—204, 220, 221, 285, 290, 291, 294</sup>, оптические<sup>31, 96, 64, 170, 172, 175, 181, 182, 201, 206, 210, 216; 288, 292</sup> и диэлектрические<sup>31, 96, 164, 168, 172, 221</sup> свойства, а также обладают термической и термоокислительной<sup>10, 11, 31, 96, 164, 168, 172—174, 179, 180, 181, 185, 199, 204, 218, 220, 261, 294, 295</sup> стабильностью, огне-<sup>204, 262, 295</sup>-, грязе-, масло-, бензо-, водостойкостью<sup>31, 96, 257, 263</sup> и т. п., что в сово-

купности позволяет рассматривать их как новую, самостоятельную группу силиконовых материалов<sup>6, 12, 26, 27, 96, 142, 144, 150, 164, 169, 170, 173-177, 181-185, 187, 188, 190, 191, 195, 205, 210, 218, 220, 221, 223, 226, 246, 255, 256, 291, 294, 296</sup>.

Исследованные образцы ПКСК имеют ММ до 150 000<sup>96, 164, 175, 196, 199, 201</sup> и легко перерабатываются в волокна, пленки и другие изделия. Например, пленкообразующие свойства ПКСК<sup>31, 144, 164, 168, 176, 177, 180-185, 188, 192, 193, 197-200, 206, 207, 216, 220, 221, 297</sup> используются в настоящее время для получения защитных покрытий на дереве, бумаге, металлах, стекле, текстиле, пластмассах и т. д.<sup>31, 96, 142, 164, 184, 185, 188, 216, 218, 230, 254, 298-301</sup>, которые в зависимости от типа и состава полимера могут быть мягкими или твердыми<sup>31, 204, 292, 293</sup>, химически-, термически- и светостойкими, высокоэластичными. Даже в тонком слое они отличаются противоударной прочностью<sup>31, 96, 138, 143, 204, 292-294</sup>, эрозионной стойкостью<sup>31, 96</sup>, адгезией к подложкам<sup>31, 96, 172, 188, 225, 288</sup>, уникальной газоразделяющей способностью<sup>9, 31, 302-318</sup>.

Фирмы Дюпон и Оуэнс (США) разработали новые покрытия типа «Glas resins», «Absite», «Sierracin 311», «Sierracin 900», которые служат защитным покрытием для лобового стекла фонарей самолетов, стойким к нанесению царапин, трению, действию растворителей и топлив, морской воды<sup>299, 300</sup>. Известны незапотевающие покрытия с хорошей адгезией к стеклу и высокой светопрозрачностью<sup>319</sup>, твердостью, термостойкостью, устойчивостью к действию ацетона, грязи<sup>259, 263</sup>, увеличивающие сопротивление остекления к фронтальному давлению взрывной волны<sup>301</sup>.

ПКСК применяют в качестве стабилизаторов пены в производстве пенополиуретанов<sup>139, 217, 219, 228, 229, 231</sup>, для изготовления электрических изоляторов, диэлектрических растворов для конденсаторов (КУС 13°) и т. д.<sup>168, 169, 177, 320</sup>, аппретов для швейных нитей<sup>321</sup>, упаковочных материалов, лаков, связующих, герметиков, пресс-масс, замазок<sup>165, 168, 177, 215, 230, 233, 255-257, 322</sup>, средств для обработки волос<sup>222</sup>, водоотталкивающих филламентных добавок в гранулированный ПК<sup>248</sup>. Благодаря сочетанию прозрачности, мягкости, смачиваемости и кислородопроницаемости ПКСК применяют в качестве материала оптических линз, корректирующих астигматизм<sup>262</sup>.

Наличие в ПКСК кремния в химически связанном или в виде добавок в ПК облегчает условия их переработки, так как снижает  $t_{\text{разм}}$ , вязкость, повышает термостойкость, однородность, прозрачность, влагостойкость, волокнообразующие свойства, придает внутреннюю пластификацию, самозатухающие свойства, и стабилизирует основные технические эксплуатационные характеристики во времени<sup>170, 171, 212-214, 235, 243-247, 261, 262, 265-267, 275, 295, 323</sup>. Карбонаты аммония, замещенного аммония, гуанидинкарбонат, карбонаты щелочно-земельных элементов способствуют отверждению полиорганосилоксанов и одновременно выполняют роль наполнителей<sup>178, 219, 229, 236, 250, 251, 268-276, 278, 324</sup>. При этом могут образоваться низкомолекулярные образцы силиконового каучука, упругие полимерные материалы с низким коэффициентом сжатия, улучшенной термостойкостью, адгезией и другими полезными свойствами<sup>276</sup>. С целью структурирования, армирования и придания ПК-композициям прочности огнестойкости и т. п. в них вводят окислы кремния в смеси с окислами алюминия и магния или отдельно, карбид кремния, стекловолокно, хлористые и бромистые соли щелочных металлов<sup>10, 11, 142, 235, 242, 258-261, 295, 325</sup>. В качестве инициаторов полимеризации ПДМС и сополимеризации их с другими мономерами, например стиролом и акрилонитрилом, используют органические и кремнийорганические перкарбонаты<sup>165, 168, 237-240</sup>. После структурирования и отверждения ПКСК могут быть использованы в качестве формовочных изделий<sup>218, 224, 251, 252</sup>. Основным направлением

прикладного использования ПКСК, которое обусловило интенсивный поиск путей синтеза этих полимеров и всестороннее изучение их свойств, является разделение смесей газов и паров. Использование газоразделяющей способности ПКСК в медицине рассмотрено в обзоре<sup>312</sup>. Остается добавить, что по рекламным проспектам фирмы General Electric Co. (США) пленки и капилляры из блок-СПЛ на основе ПС и ПК марки «МЕМ-213» сочетают газопроницаемость, близкую к наиболее проницаемым силиконовым каучукам<sup>326-347</sup>, с очень высокой селективностью газоразделения, что поставило эти СПЛ в ряд ста наиболее важных промышленных продуктов 1969 года<sup>311</sup>. Они оказались пригодными для работы не только в медицине, но и в космосе, под водой и т. д.<sup>305-310</sup>. Показано, что при нанесении плазменным методом на эти СПЛ нитрилов, виниловых мономеров или ароматических углеводородов в виде ультратонких покрытий толщиной  $\leq 0,5$  мк значительно повышается (от 0,87 до 33 для PhCN) отношение проницаемостей  $H_2/CH_4$ <sup>305</sup>.

Разработан метод получения ультратонких газопроницаемых мембран толщиной  $\sim 1$  мк<sup>303</sup>. Известно, что «МЕМ-213» может входить в состав более сложных полимерных композиций того же назначения<sup>353</sup>. В то же время ведется поиск более совершенных СПЛ с использованием иных ДОС, и в том числе — содержащих кремний<sup>186</sup>. Показано, что ПС в смеси с гидратированными ПК пригодны для удаления канцерогенных полиядерных углеводородов из табачного дыма<sup>302</sup>.

За время подготовки рукописи в печать появились дополнительные работы по теме данного обзора<sup>354-425</sup>.

Новые примеры синтеза ПКСК представлены в<sup>355-358, 368-374, 405, 406, 421-423, 425</sup>, методы получения разнообразных по составу и свойствам композиций — в<sup>373-387, 389, 399, 401, 402, 413, 418-424</sup>.

Строение ПКСК изучалось с помощью рентгеноструктурного анализа<sup>360, 417</sup>, светопоглощения и светорассеяния при различных видах деформации<sup>360</sup>, методом спектроскопии ЯМР- $^1H$ <sup>362</sup>. Исследованы также химические, физико-механические, диэлектрические свойства ПКСК, явления на границе раздела фаз<sup>358, 359, 361, 364, 367, 388, 400, 407, 410, 413, 415</sup>, газопроницаемость<sup>354, 366, 412, 416</sup>.

ПКСК использованы в изделиях мембранной техники<sup>354, 363, 366, 407-409, 411, 412</sup>, в электрофотографии<sup>389</sup>, в медицине для оксигенации крови, в астро- и аквонавтике<sup>354, 363, 365</sup>. Имеются сведения о получении на основе ПКСК защитных пленочных покрытий на изделиях<sup>367, 388</sup>, ПКСК использованы также для предотвращения окрашиваемости ПК<sup>373</sup> и для склеивания деталей из различных материалов<sup>388, 396-399, 410</sup>.

Показано, что ПК на основе БФА адсорбируются из растворов аэро-силом<sup>394</sup>, карбонаты щелочных металлов служат наполнителями для полисилоксанов и катализаторами их отверждения<sup>387</sup>, а  $Ph_3SiCl$  и  $Me_3SiCl$  рекомендованы для регулирования ММ и термостабилизации ПК<sup>424</sup>. Олигомерные бис-хлоркарбонаты были использованы в синтезе кремнийсодержащих полиуретанов<sup>403, 404</sup>. Детально прикладные свойства ПКСК рассмотрены в обзоре<sup>426</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. Jones, Chem. Brit., 6, 251 (1970).
2. A. Kazuhiko, Kobunshi, High Polym. Japan, 22, 593 (1973); РЖХим., 1974, 7С798.
3. M. E. Hodgson, Filtr. and Separ., 10, 418 (1973); РЖХим., 1974, 9С827.
4. C. L. Segal, High-Temperature Polymers, Marcel Dekker, N. Y., 1967.
5. B. K. Patnaik, J. Sci. Ind. Research, 27, 417 (1968).
6. K. E. Polmanteer, J. Elastoplastics, 2, 165 (1970).

7. Progress in High Polymers, ed. W. W. Wright, W. A. Lee, Vol. 2, 189 (1968).
8. Block copolymers, ed. D. C. Allport, W. H. Jones, Appl. Sci. Publ., London, 1973.
9. New polymer materials, Technical Review, Mod. Plast., 47, 208 (1970). РЖХим., 1970, 21С486.
10. R. L. Burns, J. Oil Colour Chem. Ass., 53, 52 (1970).
11. R. L. Burns, J. Appl. Chem., 20, 429 (1970).
12. H. F. Mark, Macromol. Chem. VIII Plenary and Main Lect. Int. Symp. Macromol., Helsinki, 1972, London, 1973, p. 249.
13. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Успехи химии, 42, 1451 (1973).
14. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Там же, 44, 897 (1975).
15. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, Там же, 45, 478 (1976).
16. G. M. Dyson, Chem. Rev., 4, 149 (1927).
17. K. E. Jackson, J. Chem. Educ., 1933, 624.
18. A. Criscuoli, Chim. ind. agr. biol., 14, 271 (1938); C. A., 34, 7859 (1940).
19. Methoden der Organischen Chemie, (Houben-Weyl), G. T. Verlag, Stuttgart, v. 8, 1964, p. 101.
20. M. Matzner, R. P. Kurkijy, R. J. Cotter, Chem. Rev., 64, 645 (1964).
21. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», М., 1967.
22. H. Babad, A. Z. Zeiler, Chem. Rev., 73, 75 (1973).
23. D. Lohmann, Dissert., Freiburg/Brg., 1969.
24. D. Lohmann, Angew. Chem., 79, 418 (1967).
25. D. Lohmann, Там же, 81, 22 (1969).
26. G. Greber, Angew. Makromol. Chem., 4/5, 212 (1968).
27. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461 (1971).
28. В. П. Козюков, Канд. дисс., МХП, М., 1969.
29. В. Ф. Миронов, в сб. Химия и технология элементоорганических соединений. Труды, вып. 1. Кремнийорганические соединения, НИИТЭХИМ, М., 1972, стр. 63.
30. В. Л. Козликов, Канд. дисс., МХП, М., 1971.
31. Г. Д. Хатунцев, Канд. дисс., МХП, М., 1974.
32. Л. С. Батурика, Канд. дисс., МХП, М., 1975.
33. K. Holock, Dissert., Techn. H., Stuttgart, 1953; РЖХим., 6, 16166 (1956).
34. C. P. Kempter, C. Alvarez-Tostado, Z. anorg. allgem. Chem., 284, 203 (1956).
35. W. C. Butts, W. T. Rainey, Analyt. Chem., 43, 538 (1971); РЖХим., 1971, 16С79.
36. Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, J. Org. Chem., 36, 2954 (1971).
37. M. Schmidt, H. Schumann, F. Glimecki, J. F. Jaggard, J. Organometal. Chem., 17, 277 (1969).
38. H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., 105, 3958 (1972).
39. M. Paul, J. Dunogues, R. Calas, E. Frainnet, J. Organometal. Chem., 38, 267 (1972).
40. Франц. пат. 2148772 (1973); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 12, 23—3—1973.
41. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Ж. общей химии, 42, 2118 (1972).
42. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Тезисы докладов на IV Междунар. симпозиуме по химии кремнийорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1975, т. 1/2, стр. 56.
43. E. Frainnet, M. Paul, Compt. rend., C, 265, 1185 (1967).
44. Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, J. R. Fehlner, B. M. Pope, J. Org. Chem., 38, 2521 (1973).
45. A. W. Frank, G. L. Drave, Там же, 36, 3461 (1971).
46. D. Ivanoff, Compt. rend., 193, 773 (1931).
47. A. J. Bloodworth, A. G. Davies, S. C. Vasishta, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1309.
48. A. G. Davies, R. J. Puddephatt, Там же, 1967, 2663.
49. H. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, S. C. Vasishta, Там же, 1971, 3972.
50. A. G. Davies, P. R. Palan, S. C. Vasishta, Chem. Eng., 1967, 229.
51. V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozuykov, Organometal. Chem. Syn., 1, 329 (1972).
52. E. Merck, Пат. ФРГ 251805; Friedlander, 11, 82 (1912).
53. E. Merck, Пат. ФРГ 254471; Friedlander, 11, 949 (1912).
54. K. B. Wiberg, T. M. Schryne, J. Am. Chem. Soc., 77, 2774 (1955).
55. R. Muller, D. Mross, Z. Chem., 11, 382 (1971).
56. V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozuykov, II Symp. Int. Chim. Comp. org. silicium, Bordeaux, 1968, p. 136.
57. R. E. A. Dear, J. Org. Chem., 33, 3959 (1968).
58. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Ж. общей химии, 39, 1306 (1969).
59. N. Duffaut, R. Calas, J. Dunogues, Bull. soc. chim. France, 1963, 512.
60. P. Bourgeois, R. Calas, J. Organomet. Chem., 22, 89 (1970).
61. H. Schmidbaur, Chem. Ber., 98, 83 (1965).
62. M. Schmidt, I. Wilhelm, Там же, 97, 876 (1964).
63. M. Schmidt, P. Bornmann, I. Wilhelm, Angew. Chem., 75, 1024 (1963).
64. H. W. Roesky, Chem. Ber., 100, 2147 (1967).

65. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, Ж. общей химии, 36, 525 (1966).
66. U. Biermann, O. Glemser, Chem. Ber., 102, 3342 (1969).
67. Яп. пат. 61-14617 (1962); С. А., 56, 10190 (1962).
68. H. Breederveld, Rec. trav. chim., 81, 276 (1962).
69. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, Ж. общей химии, 43, 2089 (1973).
70. J. B. Thomson, Пат. США 3705911 (1971); РЖХим., 1973, 21С465.
71. J. B. Thomson, Франц. пат. 2027495 (1969); С. А., 73, 67249 (1970).
72. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Ж. общей химии, 42, 2209 (1972).
73. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. П. Козюков, Там же, 42, 2710 (1972).
74. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ДАН СССР, 178, 358 (1968).
75. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Кремнийорганические соединения, Тр. совещания, вып. 1, НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 52.
76. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилирование, гидрогермилирование, гидро-станилирование, Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1964.
77. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
78. Б. А. Соколов, О. Б. Хилько, М. М. Животова, Э. И. Косицына, Ж. общей химии, 36, 108 (1966).
79. W. E. Dennis, J. W. Ryan, J. Org. Chem., 35, 4180 (1970).
80. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, Н. С. Шварц, Получение карбо-функциональных органосиланов по реакции присоединения, НИИТЭХИМ, М., 1971.
81. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремний-органических мономеров, Изд-во АН СССР, М., 1961.
82. Y. Nagai, H. Matsumoto, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 27, 747 (1969); Chem. Titles, 1969, № 21, 223.
83. J. D. Citron, J. Org. Chem., 36, 2547 (1971).
84. J. Srogl, M. Landa, Z. Chem., 11, 421 (1971).
85. Х. Сакураи, Кадаку но рёики, 24, 671 (1970).
86. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР № 228028 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 31.
87. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, А. А. Буяков, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР № 293811 (1969); Бюлл. изобр., 1971, № 6.
88. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР 930173 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 8.
89. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 38, 1179 (1967).
90. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, В. П. Козюков, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, 41, 2470 (1971).
91. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, 42, 1365 (1972).
92. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, Там же, 36, 1860 (1966).
93. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Л. Козликов, Там же, 43, 616 (1973).
94. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Там же, 43, 2697 (1973).
95. Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Там же, 44, 2150 (1974).
96. О. В. Смирнова, Т. С. Кленова, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Н. В. Миронова, А. И. Серебренникова, Высокомолекуляр. соед., А16, 1940 (1974).
97. G. D. Cooper, J. Org. Chem., 26, 925 (1961).
98. J. Speier, J. Am. Chem. Soc., 71, 1474 (1949).
99. J. Speier, Там же, 79, 974 (1957).
100. К. А. Андрианов, А. К. Дабигава, Ж. общей химии, 30, 1968 (1960).
101. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, ДАН СССР, 130, 75 (1960).
102. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Там же, 135, 595 (1960).
103. W. Simmler, Пат. США 3324161 (1963); Offic. Gaz., 839, № 1, 303 (1967).
104. W. Simmler, H. Niederprum, H. Sattlegger, Пат. ФРГ 1236505 (1965); РЖХим., 1968, 22Н117.
105. W. Simmler, H. Niederprum, H. Sattlegger, Пат. ФРГ 1251320 (1965); Auszuge Patentanmeld., 13, 3514 (1967).
106. Англ. пат. 1121265 (1966); Brit. Pat. Abstrs., 8, № 33, 1.8 (1968).
107. W. Simmler, H. Niederprum, Пат. США 3481963 (1965); Offic. Gaz., 869, № 1, 259 (1969).
108. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, С. Н. Борисов, Ж. общей химии, 39, 1999 (1969).
109. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, С. Н. Борисов, Авт. свид. СССР № 263595 (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 8.
110. W. Davidsohn, B. R. Laliberte, C. M. Goddard, M. C. Henry, J. Organometal. Chem., 36, 283 (1972).
111. W. Knoth, Пат. США 2983744 (1961); РЖХим., 1962, 15Л126.

112. W. Simmler, Пат. ФРГ 1213406 (1962); Auszuge Patentanmeld, 12, № 13, 919 (1966).
113. G. Mannel, P. Mazerolles, J.-C. Llorence, J. Organometal. Chem., 30, 5 (1971).
114. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Prague, v. 1, 2', 2'' (1965); v. 3, 4', 4'', 4''' (1973).
115. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Авт. свид. СССР № 415263 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 6.
116. W. Simmler, H. Niederprum, H. Sattlegger, Chem. Ber., 99, 1368 (1966).
117. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Ж. общей химии, 39, 1997 (1969).
118. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, ДАН СССР, 127, 1213 (1959).
119. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии. Кремний, «Наука», М., 1968.
120. M. Wieber, M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 1, 22 (1963).
121. J. Speier, M. David, B. Eynon, J. Org. Chem., 25, 1637 (1960).
122. G. Rossmay, G. Koerner, Macromol. Chem., 73, 85 (1964).
123. W. Knoth, R. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 80, 4106 (1958).
124. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Ж. общей химии, 39, 966 (1969).
125. B. Eynon, Пат. США 2898346 (1959); С. А., 54, 1576 (1960).
126. W. Simmler, Пат. ФРГ 1593867 (1962); РЖХим., 1973, 17Н208.
127. W. Simmler, Англ. пат. 1080397 (1966); Brit. Pat. Abstrs, 7, № 37, 1.4 (1967).
128. W. Simmler, Пат. США 3437679 (1966); Offic. Gaz., 861, № 2, 575 (1969).
129. W. Simmler, Пат. США 3444228 (1969); Offic. Gaz., 862, № 2, 569 (1969).
130. W. Simmler, Пат. США 3475478 (1967); Offic. Gaz., 867, № 4, 1324 (1969).
131. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Авт. свид. СССР № 229514 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 33.
132. J. Pola, V. Chvalovsky, Collection, 38, 1674 (1973).
133. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, Ж. общей химии, 39, 1997 (1969).
134. C. L. Smith, R. Gooden, J. Organometal. Chem., 81, 33 (1974).
135. Neth. Appl., 6410323 (1965); С. А., 63, 8403 (1965).
136. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 176.
137. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962.
138. L. A. Haluska, Пат. США 3338869 (1966); Offic. Gaz., 841, 1713 (1967).
139. L. A. Haluska, Пат. США 3518288 (1968); С. А., 70, 107141 (1969).
140. B. A. Ashby, Пат. США 3592795 (1968); С. А., 71, 62168 (1969).
141. L. A. Haluska, Франц. пат. 1507961 (1967); С. А., 67, 91323 (1967).
142. Англ. пат. 1058385 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 7, № 9, 1.9 (1967).
143. Англ. пат. 1111118 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 8, № 20, 1.8 (1968).
144. Яп. пат. 15409 (1968); Derwent Japan Pat. Report, 7, 26, 1.1 (1968).
145. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Ж. общей химии, 43, 314 (1973).
146. N. C. Lloyd, I. Pattison, Пат. США 3595974 (1971); С. А., 75, 152338 (1971).
147. Яп. пат. 16367 (1968); Derwent Japan Pat. Report, 7, 27, 5.5 (1968).
148. R. J. Fessenden, M. D. Coon, J. Med. Chem., 8, 604 (1965); РЖХим, 1966, 14Ж377.
149. R. J. Fessenden, M. D. Coon, J. Med. Chem., 9, 262 (1966); РЖХим, 1966, 24Ж441.
150. S. Migdal, D. Gertner, A. Zilkha, Canad. J. Chem., 46, 1125 (1968).
151. В. Н. Бочкарев, А. Н. Поливанов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Ж. общей химии, 76, 2265 (1976).
152. P. Brown, H. Gunther, J. Am. Chem. Soc., 88, 2469 (1966).
153. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, Там же, 92, 1420 (1970).
154. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, Там же, 91, 6544 (1969).
155. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, ДАН СССР, 181, 115 (1968).
156. Г. С. Гольдин, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина, Авт. свид. СССР № 374346 (1970); Бюлл. изобр., 1973, № 15.
157. Г. С. Гольдин, В. Д. Шелудяков, Л. С. Батурина, Г. Д. Хатунцев, Синтез и физ.-химия полимеров. Респ. межведомств. сб., Киев, вып. 16, 1975, стр. 27.
158. Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Синтез и физ.-химия полимеров. Респ. межведомств. сб., Киев, вып. 13, 1974, стр. 33.
159. Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Г. Поддубный, С. Н. Циомо, См. <sup>29</sup>, стр. 63.
160. Т. Танака, Х. Рёкэ, Т. Нонака, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 71, 2088 (1968).
161. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Ж. общей химии, 42, 367 (1972).
162. Е. С. Родионов, Канд. дисс., МХП, М., 1974.
163. Г. С. Гольдин, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Л. С. Батурина, Авт. свид. СССР № 363724 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 15.
164. И. М. Райгородский, Г. Н. Бахаева, Л. И. Макарова, В. А. Савин, К. А. Андрианов, Высокомолекул. соед., А17, 84 (1975).
165. Франц. пат. 2154630 (1973); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 24, 15—6—1973.
166. W. J. Owen, B. E. Cooper, Англ. пат. 1360755 (1974); С. А., 82, 73675 (1975).



167. J. M. Kern, P. Federlin, Bull. soc. chim. France, 1972, 4379.  
168. E. P. Goldberg, Пат. США 2999845 (1961); РЖХим., 1963, 10Т147.  
169. E. P. Goldberg, Пат. ФРГ 1420499 (1959); Auszüge Offenlegungsschr., 2, № 13, 783 (1969).  
170. E. P. Goldberg, E. I. Powers, J. Polymer Sci., B2, 835 (1964); РЖХим., 1965, 2С201.  
171. L. H. Lee, H. Keskkula, Пат. США 3026298 (1962); С. А., 57, 6134 (1962).  
172. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. И. Сиднев, Т. П. Буракова, Е. В. Коровина, Тезисы докладов IV конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 131.  
173. О. В. Смирнова, А. И. Сиднев, Т. П. Буракова, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников, Высокомолекул. соед., А12, 917 (1970).  
174. В. Н. Котрелев, Т. Д. Кострюкова, И. Б. Бесфамильный, Г. П. Итинская, в сб. Пласт. массы, «Химия», М., 1970, стр. 104; РЖХим., 1970, 23С426.  
175. И. И. Хухрева, А. С. Барков, С. В. Деревягина, М. А. Верхатин, В. Н. Котрелев, Пласт. массы, 1972, 46.  
176. H. A. Vaughn, Пат. США 3189662 (1965); РЖХим., 1966, 20С318.  
177. H. A. Vaughn, Пат. США 3419634 (1966); РЖХим., 1970, 6С532.  
178. H. A. Vaughn, Пат. США 3419635 (1966); РЖХим., 1970, 6С530.  
179. D. G. Le Grand, Пат. США 3679774 (1970); Offic. Gaz., 900, № 4, 22 (1972).  
180. G. L. Gaines, D. G. Le Grand, Пат. США 3686355 (1972); Offic. Gaz., 901, 1424 (1972).  
181. W. D. Merritt, J. H. Vestergaard, Пат. США 3821325 (1973); Offic. Gaz., 923, № 5, 1415 (1973).  
182. W. D. Merritt, Пат. США 3832419 (1974); РЖХим., 1974, 11С469.  
183. F. F. Holub, D. R. Pauze, C. A. Bialous, Пат. США 3833681 (1974); РЖХим., 1975, 16С311.  
184. H. A. Vaughn, Франц. пат. 1513506 (1967); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 7, 16—2—1968.  
185. Франц. пат. 1514234 (1968). Bull. Offic. Prop. Ind., Listes, № 8, 23—2—1968.  
186. S. W. Kantor, P. C. Juliano, Франц. пат. 2161107 (1972); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 27, 6—7—1973.  
187. H. A. Vaughn, Пат. ФРГ 1694306 (1966); С. А., 70, 48439 (1969).  
188. H. A. Vaughn, Англ. пат. 989379 (1962); С. А., 63, 1904 (1965).  
189. G. L. Gaines, Polymer Preprints, 30, 488 (1970).  
190. H. A. Vaughn, Там же, 29, 133 (1969).  
191. H. A. Vaughn, J. Paint. Technol., 29, 58А (1970).  
192. A. Noshay, M. Matzner, Polymer Preprints, 12, 247 (1971).  
193. G. L. Gaines, Там же, 11, 1336 (1970).  
194. D. G. Le Grand, J. Polym. Sci., B9, 145 (1971).  
195. H. A. Vaughn, Там же, B7, 569 (1969).  
196. D. G. Le Grand, Там же, B7, 579 (1969).  
197. R. P. Kambour, Там же, B7, 573 (1969).  
198. G. L. Gaines, Там же, C, 115 (1974).  
199. R. P. Kambour, См. <sup>189</sup>, 10, 885 (1969).  
200. D. G. Le Grand, См. <sup>189</sup>, 11, 442 (1970).  
201. T. L. Magila, D. G. Le Grand, Polym. Eng. Sci., 10, 349 (1970); Chemical Titles, 1970, № 23, 219.  
202. M. Narkis, A. V. Tobolsky, Sci. and Technical Aerospace Reports, 7, 2546, № 69, 26589 (1969).  
203. M. Narkis, A. V. Tobolsky, J. Macromol. Sci., B4, 877 (1970).  
204. В. П. Беликов, С. А. Курзаева, Г. В. Голубкова, О. Н. Казенас, Авт. свид. СССР № 389114 (1971); РЖХим., 1974, 23С403.  
205. K. W. Krantz, Англ. пат. 1175266 (1966); С. А., 70, 12269 (1969).  
206. H. Raubach, H. Wende, Пат. ФРГ 1185377 (1962); РЖХим., 1966, 20С320.  
207. H. Raubach, H. Wende, Пат. ГДР 32300 (1961); РЖХим., 1965, 21С287.  
208. G. D. Cooper, Пат. США 3137720 (1964); С. А., 61, 7044 (1964).  
209. Англ. пат. 1063444 (1964); С. А., 67, 22358 (1967).  
210. Г. П. Бахаева, И. М. Райгородский, В. А. Савин, Авт. свид. СССР № 449078 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 41.  
211. К. А. Андрианов, Г. П. Бахаева, В. А. Дмитриев, Л. И. Макарова, И. М. Райгородский, В. А. Савин, Авт. свид. СССР № 454229 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 47.  
212. Англ. пат. 1141869 (1969); С. А., 70, 78513 (1969).  
213. J. Borkowski, S. Maczenski, Пат. ПНР 58819 (1966); РЖХим., 1970, 21С277.  
214. J. Borkowski, Пат. ПНР 63814 (1967); РЖХим., 1973, 15С353.  
215. W. Krauss, R. Hebermehl, Пат. США 3379790 (1961); Offic. Gaz., 849, № 4, 1138 (1968).  
216. W. Krauss, R. Hebermehl, Пат. ФРГ 1136490 (1962); С. А., 58, 5811 (1963).  
217. J. C. A. Delaval, P. A. E. Guinet, J. M. E. Morel, R. R. Puthet, Пат. США, 3564037 (1971); Offic. Gaz., 883, № 3, 991 (1971).

218. *M. Matzner, A. Noshay*, Пат. США 3579607 (1971); *Offic. Gaz.*, 886, № 3, 917 (1971).
219. *E. L. Morehouse*, Пат. США 3657305 (1972); *C. A.*, 75, 152551 (1972).
220. Франц. пат. 2076507 (1971); *C. A.*, 77, 35981 (1972).
221. *A. Noshay, M. Matzner*, *Angew. makromol. Chem.*, 37, 215 (1974).
222. *D. R. Pail*, Пат. ФРГ 1467859 (1969); *Auszuge Offenlegungsschr.*, 2, № 45, 2986 (1969).
223. *W. Buchner, W. Noll, B. Bressel*, Пат. США 3819744 (1974); *Offic. Gaz.*, 923, № 4, 1382 (1974).
224. Франц. пат. 2163700 (1973); *Bull. Offic. Propr. Ind., Listes*, № 30, 27—7—1973.
225. *E. W. Knaub*, Пат. США 3441534 (1968); *C. A.*, 69, 87876 (1968).
226. *M. Matzner, A. Noshay*, Пат. США 3701815 (1972); *C. A.*, 78, 4952 (1973).
227. *Ж. К. О. Делавил, П. А. Э. Гине, Ж. М. Э. Морель, Р. Р. Люте*, Авт. свид. СССР № 283944 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 31.
228. Англ. пат. 1149744 (1969); *Brit. Pat. Abstrs.*, 9, № 20, 1.5 (1969).
229. Англ. пат. 1151960 (1967); *C. A.*, 71, 71445 (1969).
230. Англ. пат. 1154853 (1969); *Brit. Pat. Abstrs.*, 9, № 27, 1.7 (1969).
231. Яп. пат. 24761 (1964); *Derwent Japan Pat. Report*, 3, № 44, 1.10 (1964).
232. *R. V. Vinenti*, Пат. США 3600288 (1969); *РЖХим.*, 1972, 11С449.
233. *F. F. Koblitz*, Пат. США 2744697 (1956); *C. A.*, 51, 4055 (1957).
234. *F. W. Schraenkler*, Англ. пат. 944028 (1963); *C. A.*, 60, 7009 (1964).
235. Англ. пат. 847556 (1960); *C. A.*, 55, 5008 (1961).
236. *H. A. Clark*, Пат. США 2647788 (1953); *Offic. Gaz.*, 673, № 1, 218 (1953).
237. *C. W. Pfeifer*, Пат. США 3313762 (1967); *Offic. Gaz.*, 837, № 2, 574 (1967).
238. Пат. ФРГ 1719227 (1968); *Bull. Offic. Prop. Ind., Listes*, № 45, 8—11—1968.
239. Франц. пат. 1545616 (1968); *Bull. Offic. Prop. Ind., Listes*, № 45, 8—11—1968.
240. Англ. пат. 1024028 (1966); *Brit. Pat. Abstrs.*, 6, № 17, 1.3 (1966).
241. *E. T. Fronczak*, Пат. США 2939840 (1960); *РЖХим.*, 1961, 24М161.
242. *K. Dietzel, G. Peilstocker, K.-H. Meyer, H. Streib*, Пат. ФРГ 1201989 (1964); *C. A.*, 64, 421 (1966).
243. *E. E. Bostick, D. B. G. Jaquiss*, Пат. США 3751519 (1973); *РЖХим.*, 1974, 11С35.
244. *E. P. Goldberg*, Пат. США 2999835 (1961); *РЖХим.*, 1963, 10Т146.
245. *D. W. Caird*, Пат. США 3087908 (1962); *РЖХим.*, 1965, 10С385.
246. Пат. ФРГ 1124241 (1962); *РЖХим.*, 1965, 21С287.
247. *M. Zicht, R. Schmidt*, Пат. ФРГ 1190182 (1962); *Auszuge Offenlegungschr.*, 1965, № 13, 981.
248. *H. Streib, W. Hechelhammer*, Пат. ФРГ 1201991 (1963); *Auszuge Offenlegungschr.*, 1965, № 39, 3066.
249. *C. A. Bialous*, Пат. США 3742083 (1973); *РЖХим.*, 1974, 10С550.
250. *Б. М. Андреев, Б. И. Панченко, К. А. Ржендзинская, М. П. Гринблат, В. Д. Лобков, А. В. Карлин, И. А. Зевакин*, Авт. свид. СССР № 317688 (1972); *РЖХим.*, 1972, 16С896.
251. *G. J. Kookootseades*, Пат. ФРГ 1233593 (1964); *C. A.*, 62, 10619 (1965).
252. Пат. США 3827869 (1974); *Offic. Gaz.*, 925, № 1 (1974).
253. *D. W. Gagnon*, Пат. США 3650808 (1970); *РЖХим.*, 1972, 24С126.
254. *S. Nitsche, P. Hittmair, W. Kaiser, E. Wohlfahrt*, *РЖХим.*, 1669063 (1971); *Auszuge Offenlegungsschr.*, 1, № 20, 2206 (1971).
255. Яп. пат. 42747 (1966); Бюлл. пат. заявок Японии, сер. 2, вып. 2823 (513); Изд-во ЦНИИПИ, М., 1970, стр. 59.
256. Яп. пат. 4233515 (1966); Бюлл. пат. заявок Японии, сер. 2, вып. 2612 (753), Изд-во ЦНИИПИ, М., 1969, стр. 7.
257. *S. Sterman, J. G. Marsden*, *Mod. Plast.*, 43, 133 (1966); *C. A.*, 65, 13879 (1966).
258. *W. Heckelhammer, H. Streib*, Пат. США 3437632 (1969); *Offic. Gaz.*, 861, № 2, 568 (1969).
259. *E. J. Carty, F. C. McDowell*, Пат. США 3678079 (1972); *C. A.*, 77, 102777 (1972).
260. *K. Saito, T. Ishii, S. Seta*, Пат. США 3842029 (1974); *Offic. Gaz.*, 928, № 3, 1149 (1974).
261. *W. Nouvertne, P. R. Muller, G. Peilstocker, H. Vernaleken*, Пат. США, 3845007 (1973); *C. A.*, 78, 160548 (1973).
262. *P. B. Muller*, Пат. США 3817907 (1972); *C. A.*, 78, 17074 (1973).
263. Франц. пат. 2044184(В) (1971); *Bull. Offic. Propr. Ind., Listes*, № 7, 19-2-1971.
264. *F. F. Holub, M. L. Evans*, Пат. США 3558741 (1969); *C. A.*, 74, 54646 (1971).
265. *G. W. Miller*, Пат. США 3509090 (1970); *РЖХим.*, 1971, 4С322.
266. *A. J. Chalk, A. Factor*, Пат. США 3679629 (1972); *РЖХим.*, 1973, 10С595.
267. *A. Factor*, Пат. США 3673146 (1972); *РЖХим.*, 1973, 7С619П.
268. *E. D. Brown*, Пат. США 3268473 (1966); *C. A.*, 63, 10156 (1966).
269. *R. D. Rowley*, Пат. США 2676948 (1954); *C. A.*, 48, 9747 (1954).
270. Пат. США 2647881 (1953); *C. A.*, 47, 10894 (1953).
271. *W. J. Normuth*, Пат. США 2596085 (1951); *C. A.*, 46, 7812 (1952).

272. G. M. Konkle, Пат. США 2684957 (1954); C. A., 48, 12452 (1954).  
273. R. Smith-Johannsen, Пат. США 2744878 (1956); C. A., 50, 16170 (1956).  
274. B. Degen, H. Goller, W. Kniege, W. Noll, W. Buchner, Пат. США 3692732 (1972); Offic. Gaz., 902, № 3, 1068 (1972).  
275. M. L. Koss, Пат. США 3793285 (1974); Offic. Gaz., 919, № 3, 1980 (1974).  
276. L. H. Toporcer, I. D. Grossan, Пат. США 3811790 (1974); РЖХим., 1975, 8Т378.  
277. Англ. пат. 1363807 (1972); C. A., 78, 72359 (1973).  
278. Англ. пат. 1367437 (1973); C. A., 80, 134562 (1975).  
279. K. D. Jones, F. E. Karasz, Polym. Letters, 4, 803 (1966).  
280. C. E. Weir, W. H. Leser, L. A. Wood, J. Res. Nat. Bur. Stand., 44, 367 (1950).  
281. A. Prietschk, Kolloid. Z., 156, 8 (1958).  
282. G. Damaschun, Kolloid. Z., 180, 65 (1965).  
283. M. Hachiboshi, T. Fukuda, S. Kobayashi, J. Macromol. Sci., B3, 525 (1969).  
284. A. O. Williams, P. I. Flory, J. Polym. Sci., A2, 1945 (1968).  
825. V. A. Kaniskin, A. Kaya, A. Ling, M. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 17, 2695 (1973); РЖХим., 1974, 6С149.  
286. R. L. Cottingham, C. M. Murphy, C. R. Singleretty, Advan. Chem. Series, 43, 341 (1964).  
287. N. L. Jarvies, J. Polym. Sci., C34, 101 (1971).  
288. О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, А. И. Сиднев, Авт. свид. СССР № 302348 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 15.  
289. И. М. Райгородский, В. А. Савин, Г. И. Бахаева, Э. Ш. Гольдберг, В. Н. Мисина, Г. И. Макарова, Всесоюз. симпозиум по синтетическим полимерам медицинского назначения, Ташкент, 1973, стр. 73.  
290. A. Noshay, Пат. США 3539657 (1970); C. A., 72, 22289 (1970).  
291. Франц. пат. 2028549 (1970); C. A., 73, 121207 (1970).  
292. Франц. пат. 2185653 (1974); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 1, 4-1-1974.  
293. Англ. пат. 1351399 (1974); Abridgement Specif., № 4438, 24-04-1974.  
294. W. Keller, G. Greber, Angew. Chem. Int. Ed., 13, 414 (1974).  
295. Бельг. пат. 789462 (1972); C. A., 78, 160548 (1973).  
296. W. J. Bobear, Пат. ФРГ 1135658 (1960); C. A., 55, 5008 (1961).  
297. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, К. А. Андрианов, Г. Ш. Папаева, И. С. Хата-ришвили, Высокомолекуляр. соед., А15, 1215 (1973).  
298. B. Deubzer, W. Graf, Kunststoffe, 62, 667 (1972).  
299. Product Engineering, 40, 89 (1969).  
300. Chem. and Eng. News, 47, 10 (1969).  
301. The Financial Times (England), 1974, № 26453; цит. по Химия и жизнь, 1975, № 7, 49.  
302. E. W. Merrill, Пат. США 3679625 (1970); C. A., 75, 110860 (1971).  
303. J. Lundstrom, Пат. США 3767737 (1971); РЖХим., 1974, 17С835.  
304. Пат. ФРГ 2259951 (1973); Auszuge Offenlegungssch., 3, № 24, 706, 1973.  
305. A. F. Stancell, A. T. Spencer, J. Appl. Polym. Sci., 16, 1505 (1972).  
306. Technical Rev. Modern Plast., 47, 122 (1970).  
307. Technical Rev. Modern Plast., 47, 127 (1970).  
308. Technical Rev. Modern Plast., 47, 149 (1970).  
309. M. Russo, Mater. Plast. Elast., 37, 128 (1971).  
310. M. Russo, J. Appl. Chem. and Biotechnol., 21, 4028 (1971).  
311. G. M. Kline, Technical Modern Plast., 47, 208 (1970).  
312. И. М. Райгородский, В. А. Савин, Пласт. массы, 1975, 26.  
313. Plastic World, 46, 180 (1969).  
314. Plastic World, 27, 4 (1969).  
315. Франц. пат. 2082095 (1972); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 2, 14-1-1972.  
316. S. W. Kantor, P. C. Juliano, Пат. США 3781378 (1973); Offic. Gaz., 917, № 4, 1444 (1973).  
317. В. А. Савин, И. А. Райгородский, Тезисы I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, Москва, 1972, стр. 192.  
318. R. Dutton, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 17, 337 (1971).  
319. Пат. США 3488215 (1970); C. A., 72, 68323 (1970).  
320. G. L. Gaines, D. G. Le Grand, Пат. США 3664959 (1969); РЖХим., 1973, 2С649.  
321. Франц. пат. 3163699 (1973); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 30, 27-7-1973.  
322. W. J. Owen, B. E. Cooper, Пат. США 3833633 (1974); Offic. Gaz., 929, № 1, 231 (1974).  
323. H. L. Rawlings, Пат. США 3360498 (1967); РЖХим., 1968, 21С258.  
324. Sui-Wu Chow, J. S. Byck, Пат. США 3562353 (1971); C. A., 74, 142637 (1971).  
325. K. Dietzel, G. Peilstoecker, K. H. Meyer, H. Streib, Бельг. пат. 662946 (1965); C. A., 65, 4068 (1966).  
326. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», М., 1974.  
327. W. Robb, Ann. N.Y. Acad. Sci., 146, 119 (1968).

328. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, И. Я. Поддубный, ДАН СССР, 180, 1395 (1968).
329. Т. В. Похолок, Р. М. Вихляев, О. Н. Карпунин, Д. Д. Разумовский, Высокомол. соед., 511, 692 (1969).
330. V. Watson, Rubber J., 1970, 78.
331. W. Skience, J. Biomed. Res. Symposium, 1, 135 (1971).
332. D. Melrose, Biomed. Technic., 1, 30 (1972).
333. K. Kammermeyer, Ind. Eng. Chem., 49, 1685 (1957).
334. Пат. США 3026871 (1964); С. А., 57, 6134 (1962).
335. S. Frant, P. Chopra, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 14, 233 (1968).
336. A. Lautier, Там же, 15, 144 (1969).
337. Пат. США 3445321 (1969); РЖХим., 1970, 12С1030.
338. P. Dautowitz, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 15, 138 (1969).
339. P. Gagelotti, J. Biomed. Res., 1971, № 1, 129.
340. W. Sinn, G. Schonbach, Thoraxchir. Vask. Shir., 15, 249 (1965).
341. R. Wilson, Canad. J. Surg., 8, 309 (1965).
342. R. Wilson, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 14, 334 (1968).
343. A. Lande, Там же, 16, 352 (1970).
344. Hospital equipment news, 14, 62 (1968).
345. New Scientist, 479, 479 (1969).
346. D. Murphy, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 17, 337 (1971).
347. R. Barlett, Там же, 18, 369 (1972).
348. M. S. Suwandi, S. A. Stern, Polym. Sci.: Polym. Phys. Sci., 11, 663 (1973).
349. H. Wang Sun-Tak, Rubber World, 168, 39 (1973).
350. E. N. Burns, Англ. пат. 1330124 (1970); РЖХим., 1974, 12С518.
351. J. Miksowsky, I. Wichterle, Collection, 38, 2196 (1973).
352. А. В. Никифоров, А. Д. Соболевская, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Б. А. Киселев, Высокомол. соед., 17Б, 238 (1975).
353. E. W. Merrill, Франц. пат. 2208775 (1974); Bull. Offic. Propr. Ind., Listes, № 26, 28-6-1974.
354. А. Б. Зезин, Б. С. Эльцефон, Химия и технология высокомолекулярных соединений, 10, 96 (1976).
355. Яп. пат. 44-30108 (1969); Бюлл. пат. заявок Японии, ЦНИИПИ, сер. 2, вып. 2612 (753), 1969, стр. 7.
356. R. P. Kambour, Block Polymer, ed. S. L. Aggarwal, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 263.
357. R. P. Kambour, G. E. Niznik, US Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 1777731/16A, 78 (1974); С. А., 82, 73510 (1975).
358. G. L. Gaines, RAPRA Abstrs, 8, № 7, 131 (1971).
359. P. D. Petke, B. R. Ray, J. Colloid Interface Sci., 31, 216 (1969).
360. D. G. Grand, Struct. and Properties Polym. Films, Borden Award Symp., Boston, Mass., 1972, N. Y.—London, 1973, p. 81; РЖХим., 1974, 15С75.
361. M. B. Beach, R. P. Kambour, A. R. Schults, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 247 (1974).
362. A. C. Lind, D. P. Ames, J. Polym. Sci., Polym. Lett., Ed., 12, 339 (1974).
363. E. Pierce, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 14, 220 (1968).
364. D. G. Le Grand, Oil, Paint. Drug Reporten, 194, № 10, 7, 46 (1968).
365. Chem. and Eng. News, 46, № 39, 37 (1968).
366. L. Botlenbruch, Encycl. Polym. Sci., Technolog., 10, 710 (1969).
367. Яп. пат. 45-20510 (1970); Бюлл. пат. заявок Японии, ЦНИИПИ, вып. 2823 (513), 1970, стр. 59.
368. В. Д. Шелудяков, С. С. Мхитарян, Е. Г. Горлов, Б. К. Крупцов, Д. Я. Жинкин, в сб. Химия и химическая технология, Калининский политехнический ин-т, Калинин, 1975, стр. 18.
369. Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян, В. Д. Шелудяков, Д. Я. Жинкин, А. Г. Голубев, С. И. Михайлова, Н. А. Сухарева, См.<sup>368</sup>, стр. 22.
370. W. Buchner, W. Noll, B. Bressel, Англ. пат. 1351395 (1974); Abridgement of Specif., № 4438, 24-4-1974.
371. N. Holtschmidt, B. Bressel, W. Buchner, A. D. Moutingy, Заявка ФРГ 2343275 (1975); С. А., 83, 11389 (1975).
372. N. Soghian, D. Gertner, J. Macromol. Sci., Chem., A9, № 3, 341 (1975).
373. R. Barlett, J. Polym. Appl., 17, 2 (1966).
374. M. Matzner, A. Noshay, L. M. Robson, C. N. Merriam, R. I. Barclay, J. E. McGrath, Appl. Polym. Symp., 22, 143 (1973).
375. D. W. Caird, Пат. ФРГ 1190182 (1962); Auszuge Offenlegungsch., 1965, № 13, 981.
376. Т. Като, К. Идзуми, Ю. Хаясибара, К. Суэнага, Яп. пат. № 49-18777 (1974); РЖХим., 1974, 24С354.
377. Metal Progr., 106, № 3, 65 (1974); РЖХим., 1975, 4Т372.
378. L. Zakzrewski, Polymery-tworz. wiolkoczasteczk, 19, 930 (1974).
379. W. Hechelhammer, D. Michael, H. Streib, K. H. Meyer, Пат. ФРГ 1544895 (1974); РЖХим., 1975, 8Т129.

380. *J. Merten, K. Protoschill*, Brit. Plast. Fed. 8th Int. Reinforced Plast. Conf. Brifhton, London, 1972, p. 65; РЖХим., 1974, 19С148.
381. *Modern Plast. Int.*, 4, № 4, 26 (1974); РЖХим., 1974, 19С832.
382. *H. Berg*, 29th Annual Conf. Wide Word Reinforced Plastics, Washington, D. C., 1974, N. Y., 20B, 1974, p. 1.
383. *J. Merten, K. Protoschill*, *Reinif. Plast.*, 17, № 6, 164 (1973).
384. *J. E. Theberge*, Adv. Reinforced Thermoplast. Reg. Techn. Conf. EL Segundo, Calif., 1972, s. a. VIII/1—VIII/6, S. 1.
385. *A. K. Rastogi*, Chem. Technol., 5, 349 (1975).
386. Термопласты конструкционного назначения, ред. Е. Б. Тростянская, «Химия», М., 1975.
387. *О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева*, Поликарбонаты, «Химия», М., 1975.
388. Заявка ФРГ 2316184 (1975); С. А., 82, 60135 (1975).
389. Яп. пат. 7503-460 (1975); С. А., 83, 29586 (1975).
390. Англ. пат. 1377214 (1974); С. А., 82, 171182 (1975).
391. Франц. пат. 2216785 (1974); С. А., 83, 12113 (1975).
392. *B. E. Cooper*, пат. ФРГ 2419802 (1974); С. А., 82, 99571 (1975).
393. *N. J. Owen, B. E. Cooper, S. Westall*, Пат. США 3852097 (1974); С. А., 83, 30090 (1975).
394. *Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Т. С. Храмова*, ДАН СССР, 218, 1144 (1974).
395. Заявка ФРГ 2327014 (1974); С. А., 82, 99291 (1975).
396. *M. Hatanaka, R. Mahekaawa, H. Maruyama*, Пат. США 3862082 (1975); Экспресс-информация ВИНТИ, Синтетические высокомолекулярные материалы, 1976, № 2, реф. 25.
397. *О. Като*, Когё дзайрё, Eng. Mater., 22, № 10, 65 (1974); РЖХим., 1975, 11Т192.
398. *J. D. Cawley*, Пат. США 3861915 (1975); См.<sup>396</sup>, № 2, реф. 17, 1976.
399. *Т. Като, М. Идзуми, Ю. Хаясибура, К. Суэнага*, Яп. пат. 50-750 (1975); РЖХим., 1975, 19Т165.
400. *J. Hugo*, Composites-Stand. Test. and Des., Conf. Proc. Nat. Phys. Lab., 1974, Guildford, 1974, p. 23; РЖХим., 1975, 20Т133.
401. *J. Merten, G. Peilstoecker*, Заявка ФРГ 2344737 (1975); РЖХим., 1975, 20Т132.
402. Англ. пат. 1382365 (1975); Abridgement Specif., 1975, № 4478.
403. *H. D. Golitz, W. Simmler*, Пат. США 3673233 (1972); С. А., 73, 45592 (1970).
404. *H. D. Golitz, W. Simmler*, Пат. США 3658864 (1972); С. А., 73, 88662 (1970).
405. *R. P. Kambour, J. E. Corn, S. Miller, G. E. Niznik*, US NTIS, AD Rep., Announce, Index (US) 1976, 76(1), 88; С. А., 84, 180930 (1976).
406. *C. A. Bialous, J. B. Luce, V. Mark*, Заявка ФРГ 2535261 (1976); С. А., 84, 165691 (1976).
407. *J. F. Brown, O. H. Leblanc, W. T. Grubb*, Заявка ФРГ 2250714 (1973); С. А., 79, 13252 (1973).
408. *L. W. Niedrach, O. H. Leblanc*, Заявка ФРГ 2251726 (1973); С. А., 79, 13250 (1973).
409. *J. F. Brown, G. M. J. Slusarczyk, O. H. Leblanc*, Заявка ФРГ 2250623 (1973); С. А., 79, 13251 (1973).
410. *Neth. Appl. 7407871* (1974); С. А., 83, 132868 (1975).
411. *E. F. Steigeltmann, H. E. Ries, R. D. Huges*; Пат. США 3892665 (1975); С. А., 83, 207218 (1975).
412. *W. R. Browall, R. M. Salemm*, Пат. США 3874986 (1975); С. А., 83, 116222 (1975).
413. *K. Hasama, Y. Asai, A. Takahashi*, Яп. пат. 7596650 (1975); С. А., 83, 194530 (1975).
414. *K. Oto, N. Harada*, Яп. пат. 75. 03, 460 (1975); С. А., 83, 29586 (1975).
415. *К. А. Андрианов, Г. П. Бахаева, В. А. Дмитриев, Л. И. Макарова, И. М. Райгородский, В. А. Савин*, Авт. свид. СССР № 45422 (1974); С. А., 84, 98167 (1976).
416. *G. L. Gaines, D. G. Le Grand*, Пат. США 3961122 (1976); С. А., 85, 79220 (1976).
417. *И. М. Райгородский, В. П. Лебедев, А. В. Савин, Г. П. Бахаева*, Высокомолекуляр. соед., 17, 1267 (1975).
418. *P. R. Mueller, G. Peilstoecker*, Англ. пат. 1362112 (1973); С. А., 78, 17074 (1973).
419. *P. R. Mueller, G. Peilstoecker*, Пат. ФРГ 2115552 (1973); С. А., 78, 17074 (1973).
420. *P. R. Mueller, G. Peilstoecker*, Франц. пат. 2132368 (1973); С. А., 78, 17074 (1973).
421. *W. Nouberthe, P. R. Mueller, H. Vernaleven*, Пат. ФРГ 2148598 (1973); С. А., 78, 160548 (1973).
422. *W. Nouverthe, P. R. Mueller, H. Vernaleven*, Англ. пат. 1374175 (1973); С. А., 78, 160548 (1973).
423. *W. Nouverthe, P. R. Mueller, H. Vernaleven*, Франц. пат. 2154748 (1973); С. А., 78, 160548 (1973).
424. *F. C. Wagner*, Пат. США 2035578 (1936).
425. *О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, А. И. Серебренникова, В. Д. Шелудяков, С. С. Мхитарян*, Пласт. массы, 1977, № 1, 49.
426. *В. Д. Шелудяков, Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян, В. Ф. Миронов*, Методы синтеза и прикладные свойства кремнийсодержащих карбонатов, НИИТЭХИМ. М., 1976, вып. 14 (39).