



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 678.84+542.951/953

NEW METHOD OF OLIGOMERIC ACETOXYMETHYLSILOXANES SYNTHESIS

Valeriy V. Sukachev,^{a,*} Yuriy N. Vashchenko^b

^aDnipropetrovsk State Agrarian-economic University, 25, Voroshilov Str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine

^bUkrainian State Chemical Technology University, 8, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

Received 16 June 2014; revised 06 July 2014; accepted 28 November 2014; available online 11 December

Abstract

The studies proposed a new method of synthesis of various structures oligomer acetoxymethylsiloxanes with the use of heterofunctional condensation reaction between acetoxymethyldimethylacetoxysilane and alkali metals siloxanols. The indicated oligomer used as intermediate products in the synthesis of different compounds, for example, organosilicon carbofunctional α -alcohols, which are the starting point for production of polysiloxaneurethanes and other polymeric and composite materials with a number of useful properties. It has been found that the reaction proceeds in high yield (over 91%) in the temperature range 0–110°C in inert (under synthesis conditions) solvents – toluene or dioxane. Reaction proceed in heterogeneous or homogeneous conditions depending on the structure of siloxanols. Take into account that typical segregation acetoxymethyl group with creation of methylacetate which proceeds under influence of nucleophilic agent-alkali metal siloxanolat. Required conditions for successful reaction heterofunctional condensation is the absence in a reaction of mass proton-donating agents which cause passing of concurrent reactions (water, alcohols, acids etc.).

Keywords: oligomer acetoxymethylsiloxanes; synthesis; structure; intermediate products; α -alcohols; polysiloxaneurethanes.

НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ОЛІГОМЕРНИХ АЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНІВ

Валерій В. Сукачев,^{a,*} Юрій М. Ващенко^b

^aДніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25,

м. Дніпропетровськ, 49600, Україна

^bДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна

Анотація

Як результат проведених досліджень запропоновано новий метод синтезу олігомерних ацетоксиметилсилоксанів різної будови з використанням реакції гетерофункціональної конденсації між ацетоксиметилдиметилацетоксисилоксаном і силоксанолятами лужних металів. Установлено, що реакція протікає з високим виходом (понад 91%) у діапазоні температур 0–110°C в інертних (в умовах синтезу) розчинниках – толуолі або діоксані. Необхідною умовою успішного проведення реакції гетерофункціональної конденсації є відсутність в реакційному середовищі протонодонорних сполук: води, спиртів, кислот та ін., що спричинює перебіг побічних реакцій.

Ключові слова: олігомерні ацетоксиметилсилоксани; синтез; будова; застосування; проміжні продукти; α -спирти; полісилоксануретани.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ АЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Валерий В. Сукачев,^{a,*} Юрий Н. Ващенко^b

^aДнепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, г. Днепропетровск, 49600, Украина

^bГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

Аннотация

В результате проведенных исследований предложен новый метод синтеза олигомерных ацетоксиметилсилоксанов различного строения с использованием реакции гетерофункциональной конденсации между ацетоксиметилдиметилацетоксисилоксаном и силоксанолятами щелочных металлов. Установлено, что реакция протекает с высоким выходом (более 91%) в диапазоне температур 0–110°C в инертных (в условиях синтеза) растворителях – толуоле

* Corresponding author: Tel.: +380676317371; e-mail address: valerij.sukachev@gmail.com

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081422

или диоксане. Необходимым условием успешного проведения реакции гетерофункциональной конденсации является отсутствие в реакционной среде протонодонорных веществ: воды, спиртов, кислот и др., вызывающих протекание побочных реакций.

Ключевые слова: олигомерные ацетоксиметилсилоксаны; синтез; строение; применение; промежуточные продукты; α -спирты; полисилоксануретаны.

Вступ

Олігоорганосилоксани, що вміщують ацетоксиметильні групи – ацетоксиметилсилоксани застосовуються як проміжні продукти при синтезі різноманітних сполук, наприклад, кремнійорганічних карбофункціональних α -спиртів різної будови (далі в тексті – α -спиртів), котрі є вихідними для одержання полісилоксануретанів (ПСУ) та інших полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з комплексом корисних властивостей [1–5]. Існуючі методи синтезу ацетоксиметилсилоксанів базуються, головним чином, на реакції гідролітичної співконденсації орґаноацетоксисиланів [6]. Застосування цієї реакції не завжди забезпечує отримання сполук потрібної будови, оскільки швидкості гідролізу більшості орґаноацетоксисиланів суттєво відрізняються, і співконденсація їх у бажаному напрямку не проходить.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи став пошук нових методів синтезу олігомерних ацетоксиметилсилоксанів, що давали б змогу отримання сполук потрібної будови, наприклад, лінійної з дифенілсилоксиланками в ланцюгу. Це надалі мало б забезпечити більші можливості спрямованого варіювання будови й властивостей одержуваних ацетоксиметилсилоксанів і сполук на їх основі.

Для досягнення вказаної мети необхідно було розв'язати такі завдання:

- виконати аналіз існуючих методів синтезу олігоорганосилоксанів лінійної та розгалуженої будови відповідно до задачі, що вирішується;
- здійснити експериментальне дослідження різних варіантів синтезу ацетоксиметилсилоксанів та пошук оптимальних умов одержання сполук бажаної будови.

Методи дослідження

Молекулярну масу сполук визначали ебуліоскопічним методом у бензолі із застосуванням ебуліографу типу ЕП–75; показник заломлення – на рефрактометрі типу RL–2; густину – пікнометричним методом; кінематичну в'язкість – із застосуванням скляних віскозиметрів ВПЖ-1 або ВПЖ-2; елементний склад (Si) та вміст функціональних груп (AcO, OH), мас%, визначали згідно стандартних методик [7];

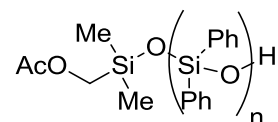
ІЧ-спектри сполук реєстрували на спектрометрі типу UR-10 в області 3800–500 cm^{-1} .

Досліди проводили на типовому лабораторному устаткуванні. Орґаноацетоксисилани отримували шляхом реакції відповідних орґанохлорсиланів з оцтовим ангідридом [6].

Результати експериментів та їх обговорення

Успішний синтез ацетоксиметилсилоксанів розгалуженої будови методом гідролітичної співконденсації орґаноацетоксисиланів і ацетоксиметилдиметилацетоксисилану, описаний в [6], спонукав нас використати цей метод для отримання ацетоксиметилсилоксанів, які б мали у своєму складі дифенілсилоксиланки в ланцюзі, бо відомостей про синтез сполук такої будови в літературі дуже мало [2; 3]. Однак, гідролітична співконденсація дифенілдіацетоксисилану і ацетоксиметилдиметилацетоксисилану в широкому діапазоні температур (0–100°C) та співвідношень молів вихідних сполук незмінно призводила до отримання суміші сполук, при розподілі якої виділено:

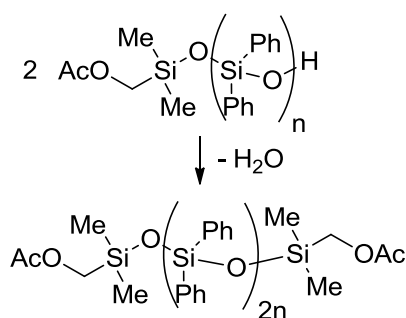
- гексафенілциклотрисилоксан (після перекристалізації т. пл. 190°C);
- 1,3-ді(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксан ($n_D^{20} = 1.4235$; т. кип. 92–95°C при 2.5 гПа, вміст AcO-груп, мас%, знайдено 42.30, розраховано 42.41);
- ацетоксиметилдиметилдіфенілдіфенілсилоксанол (суміш олігомерів з $n = 1$ та 2, вміст OH-груп, мас%, знайдено 4.30, за Церевітіним [7]):



До аналогічних результатів призвела реакція силанолізу з використанням дифенілсиландіолу та ацетоксиметилдиметилацетоксисилану, яку здійснювали при повільному нагріванні суміші цих компонентів до 180°C в присутності катализатора – октоату Стануму.

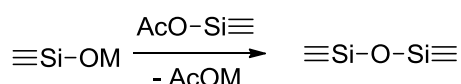
Була зроблена спроба конденсувати ацетоксиметилдиметилдіфенілдіфенілсилоксанол, що отриманий вище, із застосуванням каталітичної системи, яка складається з трифториду Бору, оцтової кислоти й піридину та дає змогу, згідно [8], швидко і кількісно конденсувати більшість

силанолів, не розщеплюючи при цьому зв'язок Si–O:



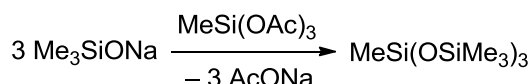
У результаті вміст силанольних груп зменшився з 4.3 до 2.8%, повної ж конденсації досягнути не вдалося. Ця обставина змусила продовжити пошук прийняттого варіанту синтезу, який би дозволив об'єднати ланки $\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ і Ph_2SiO в одному ланцюзі.

Як результат проведених досліджень нами запропоновано використовувати для цієї мети реакцію гетерофункціональної конденсації типу:

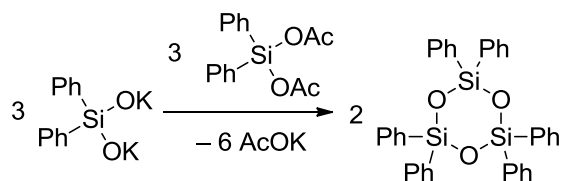


де М – лужний метал (переважно Li, Na, K).

Відомості про цю реакцію вкрай нечисленні. Її здійснено на прикладі взаємодії триметилсиланоліату Натрію з метилтриацетоксисиланом:



а також з тетраацетоксисиланом, α,ω -діацетоксисілогодиметилсилосанамі і т.д. [9]. Реакція дифенілсиландіоліату Калію з дифенілдіацетоксисиланом протікає з утворенням гексафенілциклотрисилоксану [10]:

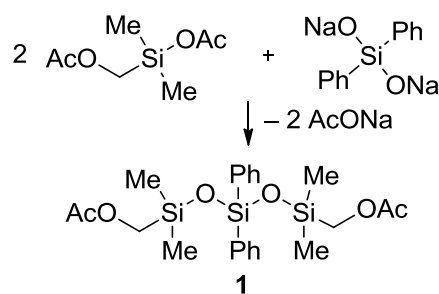


У патенті [11] цю реакцію використано при отриманні полісилоксанових блок-співполімерів.

Авторами розроблено методику конденсації ацетоксиметилдиметилацетоксисилану з дифенілсиландіоліатом Натрію, що дало змогу синтезувати 1,5-ді(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенілтрисилоксан **1**.

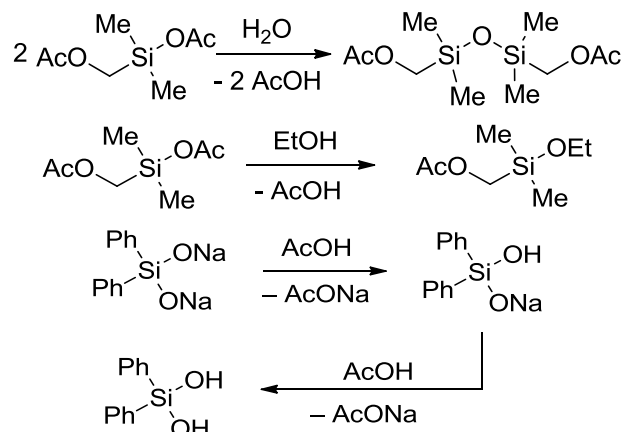
Реакція протікає в діапазоні температур 0–110°C в розчинниках, інертних в умовах синтезу, – толуолі або діоксані, за участю обох силаноліатних груп. Одна з реагуючих речовин – дифенілсиландіоліат Натрію – практично не

розчиняється у цих розчинниках, тому реакція йде в гетерогенних умовах:



Найбільший вихід трисилоксану **1** (понад 91%) отримано при проведенні конденсації в толуолі при температурі 110°C протягом 6 годин. Використання полярного розчинника – діоксану дозволяє прискорити реакцію, однак у технологічному відношенні він малозручний тим, що ацетат Натрію в цьому випадку виділяється у надзвичайно дрібнодисперсному стані й сильно загущує реакційну масу, ускладнюючи її перемішування в ході реакції та подальше виділення цільового продукту.

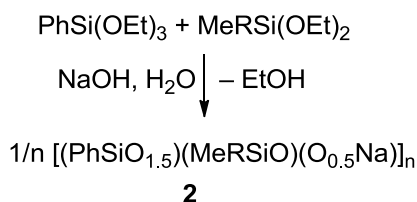
Необхідною умовою успішного проведення гетерофункціональної конденсації також є відсутність в реакційному середовищі протондонорних речовин: води, спиртів, кислот та ін., що спричинює перебіг побічних реакцій з утворенням 1,3-ді(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксану, а також похідних дифенілсиландіолу:



Запобігти вищевказаних побічних реакцій вдалося при використанні свіжо-перегнаного ацетоксиметилдиметилацетоксисилану, а також при ретельному висушуванні дифенілсиландіоліату Натрію, одержаного шляхом нейтралізації дифенілсиландіолу стехіометричною кількістю гідроксиду Натрію в розчині етанолу на холоді. Сушіння дифенілсиландіоліату Натрію здійснювали методом азеотропної відгонки води з толуолом.

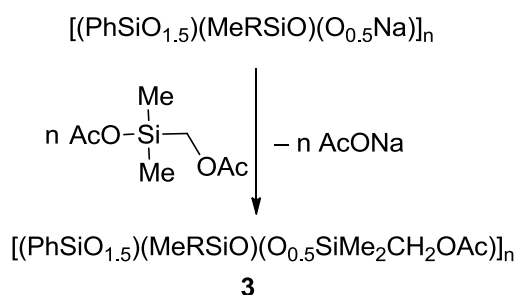
Розглянутий метод синтезу ацетоксиметилсилоксанів є загальним, оскільки синтетичні

можливості його дуже широкі. Так, наприклад, з його використанням було здійснено синтез олігомерних ацетоксиметилсилоксанів **2** і **3** розгалуженої будови за реакції відповідних силоксанолятів Натрію з ацетоксиметилдиметилацетоксисиланом. Силоксаноляти отримували шляхом гідролітичної співконденсації еквімолярної суміші орғаноетоксисиланів і NaOH:



де R = Ph, $\gamma\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $n = 3\text{-}4$.

Далі:



Аналогічним чином синтезовано лінійні ацетоксиметилсилоксани **4** і **5** загальної формули $\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$, де $n = 12$ і 60 , за реакції відповідних диметилсилоксандіолятів Калію з ацетоксиметилдиметилацетоксисиланом.

Диметилсилоксандіоляти Калію отримували шляхом взаємодії октаметилциклотетрасилоксану з KOH згідно методики [12]. Слід зазначити, в знайдених умовах синтезу не виявлено характерного відщеплення ацетоксиметильних груп з утворенням метилацетату, що зазвичай протікає під дією нуклеофільного агента (у нашому випадку – силоксандіоляту лужного металу). Виділені олігомерні ацетоксиметилсилоксани **1-5** являють собою прозорі рідини різної в'язкості світло-жовтого кольору, добре розчинні в більшості органічних розчинників. Будову й фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук наведено в табл. 1 і 2.

Слід зазначити, що ацетоксиметилсилоксани **2-5** є полідисперсними сполуками, розподіл яких на окремі фракції не проводили. Тому n в загальних формулах цих сполук має середньочислове значення, оскільки молекулярну масу сполук визначали ебуліоскопічним методом.

Ідентифікацію синтезованих ацетоксиметилсилоксанів здійснювали також методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведено ІЧ-спектр ацетоксиметилсилоксану **1**, типовий для сполук **1-3**, а на рис. 2 – ІЧ-спектр ацетоксиметилсилоксану **5**, типовий для сполук **4** і **5**. Наявні смуги поглинання відповідають літературним даним [13; 14]. Зазначимо, що широка смуга поглинання в області $3600\text{-}3200\text{ см}^{-1}$, характерна для OH-груп у атомів Силіцію, не спостерігається, що є свідченням відсутності вищевказаних побічних реакцій.

Table 1

Synthesized acetoxymethylsiloxanes structure 1-5

Таблиця 1

Compounds	Formulation of compounds	Molecular weight	
		Specified	Calculated
1	$\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$	500	476.75
2	$[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{MePhSiO})](\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})_{3.7}$	1500	-
3	$\{(\text{PhSiO}_{1.5})[\text{Me}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}](\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc})\}_{3.4}$	1450	-
4	$\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{12}\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$	1040	1168.3
5	$\text{AcOCH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{60}\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OAc}$	4300	4727.8

Table 2

Physical-chemical properties of acetoxymethylsiloxanes 1-5

Таблиця 2

Compounds	n_D^{20}	d_4^{20}	Kinematic viscosity, ν , cSt at 20/60°C	Specified/Calculated, wt%	
				Si	AcO
				1	1.4967
2	1.519	1.154	630/100	20.65/20.82	14.50/14.59
3	1.458	1.202	280/ 60	19.52/19.64	13.60/13.90
4	1.395	0.975	-	-	11.35/10.11
5	1.415	0.985	-	-	2.75/ 2.50

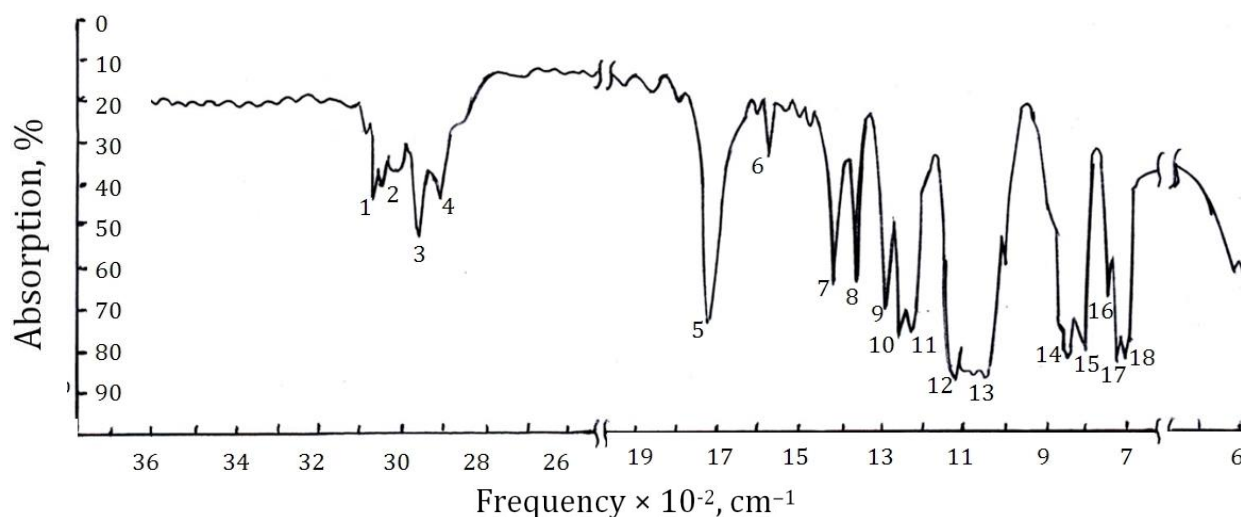


Fig. 1. IR-spectrum of acetoxymethylsiloxanes 1

Absorption bands comply, (cm⁻¹): 1 (3072), 2 (3052) C-H in aromatic ring, sv; 3 (2965), 4 (2915) C-H in CH₃, sv; 5 (1725) C=O; 6 (1585) C=C in aromatic ring, sv; 7 (1428) Si-C₆H₅; 8 (1374) C-H, dv; 9 (1295) C-O, sv; 10 (1263) Si-CH₃, dv; 11 (1235) C-O, sv; 12 (1130) Si-C₆H₅; 13 (1075) Si-O-Si; 14 (856) Si-C, sv; 15 (815) Si-CH₃, sv; 16 (760), 17 (738), 18 (718) C-H in aromatic ring, dv.

Shortening: sv - stretching vibrations, dv - deformation vibrations, fv - frame vibrations.

Рис. 1. ІЧ-спектр ацетоксиметилсилоксану 1

Відповідність смуг поглинання (см⁻¹): 1 (3072), 2 (3052) C-H у ароматичному кільці, вк; 3 (2965), 4 (2915) C-H у CH₃, вк; 5 (1725) C=O; 6 (1585) C=C у ароматичному кільці, вк; 7 (1428) Si-C₆H₅; 8 (1374) C-H, дк; 9 (1295) C-O, вк; 10 (1263) Si-CH₃, дк; 11 (1235) C-O, вк; 12 (1130) Si-C₆H₅; 13 (1075) Si-O-Si; 14 (856) Si-C, вк; 15 (815) Si-CH₃, вк; 16 (760), 17 (738), 18 (718) C-H у ароматичному кільці, дк.

Скорочення: вк - валентні коливання, дк - деформаційні коливання, кс - коливання скелету.

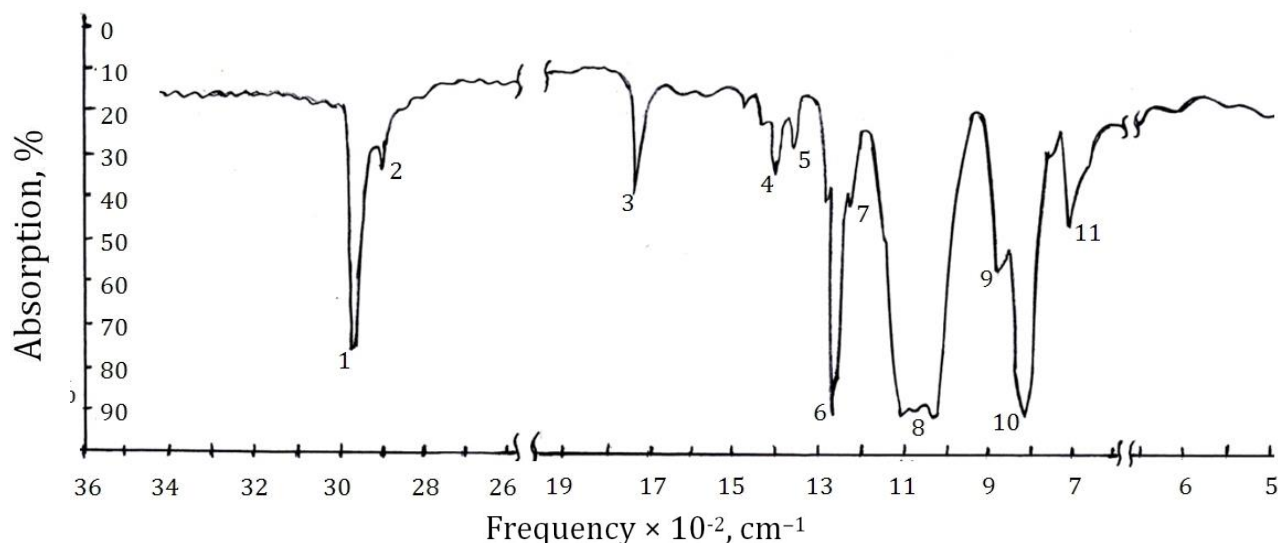


Fig. 2. IR-spectrum of acetoxymethylsiloxanes 5

Absorption bands assignment, (cm⁻¹): 1 (2970), 2 (2912) C-H in CH₃, sv; 3 (1738) C=O; 4 (1415) C-H in CH₃; 5 (1372) C-H, dv; 6 (1268) Si-CH₃, dv; 7 (1233) C-O, sv; 8 (1075) Si-O-Si; 9 (877) Si-C, sv; 10 (815) Si-CH₃, sv; 11 (716) C-H, fv.

Рис. 2. ІЧ-спектр ацетоксиметилсилоксану 5

Відповідність смуг поглинання (см⁻¹): 1 (2970), 2 (2912) C-H у CH₃, вк; 3 (1738) C=O; 4 (1415) C-H у CH₃; 5 (1372) C-H, дк; 6 (1268) Si-CH₃, дк; 7 (1233) C-O, вк; 8 (1075) Si-O-Si; 9 (877) Si-C, вк; 10 (815) Si-CH₃, вк; 11 (716) C-H, кс.

Експериментальна частина

Як приклад, наведено синтез 1,3-ді-(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенілтрисилоксану.

Дифенілсиландіолят Натрію отримують шляхом нейтралізації дифенілсиландіолу (технічний продукт) стехіометричною кількістю лугу. У реактор установки поміщують 8.0 г (0.2 моль)

NaOH (марки ХЧ) і розчиняють його в 50 мл абсолютного етанолу. Окремо розчиняють 21.63 г (0.1 моль) дифенілсиландіолу в 100 мл абсолютного етанолу.

Реактор з розчином лугу охолоджують на льодяній бані до 0°C і при інтенсивному перемішуванні додають в нього по краплях розчин дифенілсиландіолу, підтримуючи температуру в межах 0–5°C. Після введення всієї

кількості розчину дифенілсиландіолу, встановлюють на реактор насадку Діна-Старка і відганяють етанол, потім в реактор вливають 150 мл толуолу і при перемішуванні нагрівають суспензію до кипіння, відганяючи залишок етанолу та води. Тривалість азеотропної осушки дифенілсиландіоляту Натрію складає приблизно 8 годин (до припинення виділення води).

Суспензію, що складається зі 150 мл толуолу та 26.0 г (0.1 моль) дифенілсиландіоляту Натрію, осушеного азеотропним відгоном, охолоджують на льодяній бані до 0°C і при інтенсивному перемішуванні до неї по краплях додають 40.0 г (0.21 моль) ацетоксиметилдиметилацетоксисилану; після цього упродовж перемішування суспензію нагрівають до кипіння та витримують протягом 6 годин, а потім охолоджують. Твердий продукт реакції – AcONa відокремлюють фільтруванням на скляному фільтрі Шотта. Фільтрат розганяють спочатку при атмосферному тиску, відганяючи толуол, потім у вакуумі, підвищуючи температуру в кубі до 180°C при залишковому тиску 2.5–3 гПа. У результаті отримують 5.6 г 1,3-ді(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксану ($n_D^{20} = 1.4235$) і 43.4 г (вихід 91 мас%) 1,3-ді(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенілтрисилоксану.

Висновки

Підсумовуючи результати досліджень з пошуку нових методів синтезу ацетоксиметилсилоксанів, можна сказати, що використання для цієї мети реакції гетерофункціональної конденсації між ацетоксиметилдиметил-ацетоксисиланом та силоксанолятами лужних металів дає змогу синтезувати широке коло олігомерних ацетоксиметилсилоксанів різної будови (лінійної чи розгалуженої), включно з дифенілсилоксиланками в ланцюгу, що неможливо здійснити іншими методами.

Встановлено, що дана реакція протікає з виходом понад 91 мас% в діапазоні температур 0–110°C в інертних (в умовах синтезу) розчинниках – толуолі або діоксані, причому, в знайдених умовах синтезу не виявлено характерного відщеплення ацетоксиметильних груп з утворенням метилацетату, що зазвичай протікає під дією нуклеофільного агента (у нашому випадку – силоксаноляту лужного металу).

Необхідною умовою успішного проведення цієї реакції є відсутність в реакційному середовищі протондонорних сполук: води,

спиртів, кислот та ін., що зумовлюють перебіг побічних реакцій.

Запропонований метод синтезу має суттєву перевагу перед іншими методами, наприклад, гідролітичною співконденсацією органоацетоксисиланів, оскільки його застосування дає більші можливості спрямованого варіювання будови та властивостей одержуваних сполук.

Бібліографічні посилання

- [1] Кузнецова, В. П. Кремнийорганические полиуретаны/ В. П. Кузнецова, Н. Н. Ласковенко, К. В. Запунная. – К.: Наукова думка, 1984. – 224 с.
- [2] Пат. 7132492 США, МПК⁸ С 08 G 77/04; С 08 G 77/16. High refractive index aromatic-based prepolymer precursors/ Lai Y.-Ch., Quinn E. T. (США). – №10/765401; заявл. 26.01.04; опубл. 07.11.06.
- [3] Пат. 7132493 США, МПК⁸ С 08 G 77/04. High refractive index aromatic-based prepolymer precursors / Lai Y.-Ch., Quinn E. T. (США). – №10/765438; заявл. 26.01.04; опубл. 07.11.06.
- [4] Сукачѐв, В. В. Полисилоксануретановые покрытия на основе кремнийорганических карбофункциональных многоатомных α -спиртов/ В. В. Сукачѐв, А. И. Буря // Вісник Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2010. – №10 (152), ч. 2. – С. 180–184.
- [5] Сукачѐв, В. В. Модификация эластомеров силоксануретанами/ В. В. Сукачѐв, А. И. Буря, Ю. Р. Эбич // XI Междунар. промышл. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях»: материалы конф. – Плавья, 2011. – С. 27–30. Шлях доступу: http://www.conference.kiev.ua/?page_id=356.
- [6] Сукачѐв, В. В. Изучение процесса гидролитической соконденсации органоацетоксисиланов. Синтез ацетоксиметилсилоксанов/ В. В. Сукачѐв, О. П. Чигвинцева // Вісник нац. техн. ун-ту «ХП»: зб. наук. пр. – 2013. – № 64. – С. 148–156.
- [7] Крешков, А. П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений / А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская и др. – М.: Госхимиздат, 1962. – 544 с.
- [8] Smith, R. C. Rapid condensation procedure for determination of hydroxyl in silicone materials/ R. C. Smith, G. E. Kellum // Anal. Chem. – 1967. – Vol. 39, № 3. – P. 338–340.
- [9] Воронков, М. Г. Гетеросилоксаны/ М. Г. Воронков, Е. А. Малетина, В. К. Роман. – Новосибирск: Наука, 1984. – 272 с.
- [10] Воронков, М. Г. Силоксановая связь/ М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 416 с.
- [11] Пат. 3578726 США, МПК C08g 31/34. Condensation method for making multiple sequence organopolysiloxane block polymers/ E. E. Bostick, W. A. Fessler (США). – №866002; заявл. 13.10.69; опубл. 11.05.71.
- [12] Соболевская, М. В. Синтез α,ω -гексаорганополидиметилполиметилфенилсилоксанов с регулярно чередующимися диметил- и метилфенилсилоксизвеньями в цепи/ М. В. Соболевская, Л. А. Чистякова, Д. В. Назарова и др. // Пластические массы.– 1962. – №10. – С. 17–21.
- [13] Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л.; пер. с англ. В. М. Акимова и др.; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Иностран. лит.-ра, 1963. – 590 с.

- [14] Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Беллами Л. ; пер. с англ. В. М. Акимова и др. ; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 320 с.
- ### References
- [1] Kuznetsova, V. P., Laskovenko, N. N., Zapunnaja, K. V. Organosilicon polyurethanes. Kyiv: Naukova dumka, 1984, 224 p. [in Russian]
- [2] Lai Y.-Ch., Quinn E. T. US Patent no. 7132492, 2006.
- [3] Lai Y.-Ch., Quinn E. T. US Patent no. 7132493, 2006.
- [4] Sukachev, V. V., Buria, A. I. Polysiloxane urethane coating based on the organosilicon carbofunctional polyatomic α -alcohols. Visnyk Skhidnoukr. nats. un-tu im. V. Dalja, 2010, no. 10 (152), p. 180–184. [in Russian]
- [5] Sukachev, V. V., Buria, A. I., Ebitsh, Y. R. Elastomers modification with silicon-urethans. 11th International conference, Plavya, Ukraine, 2011, p. 27–30, http://www.conference.kiev.ua/?page_id=356. [in Russian]
- [6] Sukachev, V. V., Tchigvintseva, O. P. Studing the process of hydrolytic co-condensation organoacetoxysilanes. Synthesis acetoxymethylsiloxanes. Visnyk nats. techn. in-tu «KHPi»: zb. nauk. pr., 2013, no. 64, p. 148–156. [in Russian]
- [7] Krechkov, A. P., Bork, V. A., Bondarevskaia, E. A., Muchliaeva, L. V., Siavtsillo, S. V., Chemiatenkova, V. T. Practical guidance on the analysis of monomeric and polymeric organosilicon compounds. Moscow: Goskhimizdat, 1962, 544 p. [in Russian]
- [8] Smith, R. C., Kellum, G. E. Rapid condensation procedure for determination of hydroxyl in silicone materials. Anal. Chem., 1967, vol. 39, no.3, p. 338–340.
- [9] Voronkov, M. G., Maletina, E. A., Roman, V. K. Heterosiloxanes. Novosibirsk: Nauka, 1984, 272 p. [in Russian]
- [10] Voronkov, M. G., Milechkevitsh, V. P., Jugelevskii, Ju. A. Siloxane bond. Novosibirsk: Nauka, 1976, 416 p. [in Russian]
- [11] Bostick, E. E., Fessler, W. A. US Patent no. 3578726, 1971.
- [12] Sobolevskaia, M. V., Tchistiakova, L. A., Nazarova, D. V., Kirillina, V. V. Synthesis of α , ω -hexaorganopolydimethylpolymethylphenylsiloxanes regularly alternating with dimethyl- and methylphenylsiloxy units in the chain. Plasticheskiye massy, 1962, no. 10, p. 17–21. [in Russian]
- [13] Bellami, L. J. The infra-red spectra of complex molecules. Moscow: Izdat. inostran. lit, 1963, 590 p. [in Russian]
- [14] Bellami, L. J. Advances in infrared group frequencies. Moscow: Mir, 1971, 320 p. [in Russian]