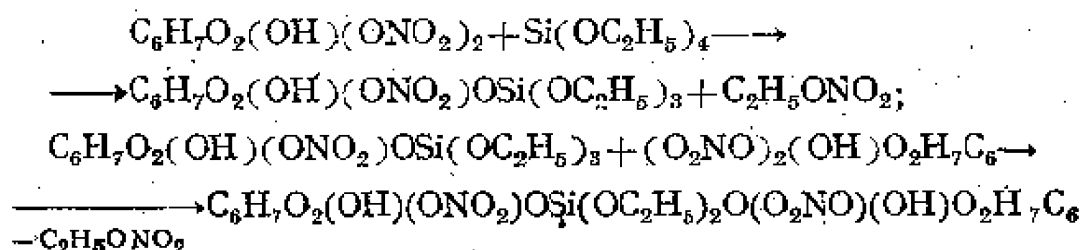


式中 Zell 为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_2$

(2) 硝酸酯的重酯化作用:



等等。

由于进一步的缩合作用, 生成了高分子结构的化合物。

实际上生成物的结构, 当然要比上式中所示的复杂得多。

作为制取改性硝化纤维素漆的起始物料, 可以采用任一种硝化纤维素, 例如硝棉(含N——10.7—11.5%; OH——5—6%; 水分——2—3%)。我们建议将起始物料溶于复合溶剂中: 即醋酸乙酯、丙酮和无水甲醇以0.2:1:2.5的克分子比相混的溶液中, 加入增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯), 然后将混合物加热至50到150°C, 并在减压或加压下不断的搅拌和加入硅有机化合物(如正硅酸酯)。

用此法制得的漆, 可以用刷子涂于物件上或者用浸渍的方法(浸渍漆)。

我们发现[162], 改性硝化纤维素漆的水稳定性、粘度和干燥速度并不完全是烷氧基硅烷含量的加和性因素, 特别是确证了: 随着硅含量的增加, 这种结合制品的水稳定性也增高。

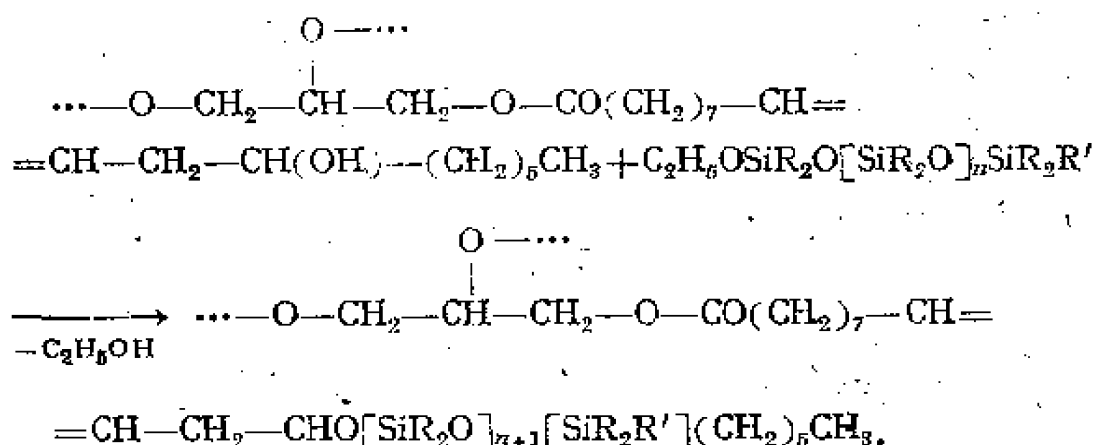
7. 耐热增塑剂的制取

将正硅酸酯或烷(芳)基烷氧基硅烷或卤代硅烷、或它们的聚合物, 和甘油同聚蓖酸、蓖酸及癸二酸的酯化产物共缩合, 可

以制得耐热的增塑剂。这类增塑剂是由苏联化学家合成的〔386〕。

上述物质的共缩合是基于硅有机化合物和甘油与许多有机酸酯化产物中存在的自由官能团相作用。

这种情况下的共缩合过程，可以由下式表明：



根据起始物质和制取条件的不同，增塑剂的外观是黄色或深褐色的浆状物质，溶于醇、醚、碳氢化合物、卤代碳氢化合物以及其它许多有机溶剂中。这类增塑剂的热稳定性良好。

制备增塑剂的过程可以分为如下几步：

制取聚蓖酸、蓖酸和癸二酸的混合物（自蓖麻子油）；

用甘油将上述酸的混合物酯化；

制取起始的硅有机化合物或它的聚合物；

将甘油同聚蓖酸、蓖酸和癸二酸混合物的酯化产物和起始的硅有机化合物共缩合。

制取上述酸的混合物系如下进行：在蓖麻油中加入较皂化所需理论量为多的苛性钠，然后加以热分解。由蓖麻油热分解与皂化所生成的聚蓖酸、蓖酸和癸二酸的盐，再以无机酸分解之。

在蓖麻子油皂化产物热分解的过程中，可蒸出水和蓖酸的分解产物——辛醇和己酮等。

由蓖麻子油释出的脂肪酸混合物，在加热下用甘油进行酯化，此时所生成的甘油酯也同时发生缩合。

用来进行最后共缩合过程的起始硅有机化合物或它们的聚合

物，可用前述的一般方法来制取。

共縮合过程可按如下进行：取130份重的用甘油酯化的聚蓖酸、蓖酸及癸二酸的混合物，在水浴上預先加热到 60°C ，加入120份重的由30份重硅有机化合物（例如，四乙氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷或卤代硅烷）、50份重絕對酒精和40份重純苯所組成的混合物。

将所得混合物重新在 80°C 的溫度下加热約1.5小时，然后将反应产物移置蒸餾瓶中并在 50°C 的溫度和40毫米的殘余压力下減压蒸餾約1小时。然后，待瓶中所盛物变稠成甘油状物質并在傾出后凝成膏状物質时，停止減压蒸餾。

所得增塑剂用来使漆膜具有热稳定性、彈性和柔韌性。它能提高有机材料的水稳定性、对酸和汽油的稳定性，并可用于以高度耐火的金屬氧化物为基础的特种瓷件的生产上。

§3 硅有机胶合剂、粘結剂、胶凝剂和其它配剂

用硅有机化合物制备的各种胶合剂和粘結剂，在目前是为大家所熟知并获得广泛应用的。这是因为近几年来某些技术部門对胶合剂和粘結剂的应用提出了更高的要求。例如，应变仪的广泛使用——这是測定在运轉条件下（以及某些其它情况下）机械部件中应力的一种特殊方法——要求制备特殊的胶粘剂。

用金屬絲应变仪来精确地測定应力，只有在下列情况下才能达到目的：如果仪器的灵敏欄杆的变形能够严格地相符于被試部件的变形。应变仪通常用胶粘膜粘着于被試部件或結構的表面上，这种胶粘膜應該使仪器完全地具有部件表面的变形。由于这一点，对用于这个目的的胶粘剂，向它提出了特殊的要求。

实际上，金屬絲应变測定的方法力图使用各种类型的胶粘剂，但是經驗指出，在应变測定上使用不同种类的胶粘剂会导致严重的缺点，例如在不同的空气湿度下零点讀数的显著改变，由胶粘剂的吸湿性以及由胶粘膜“老化”所引起的張量灵敏度的改变。

除此以外，应用各种类型的胶粘剂使得胶粘的工艺变得非常复杂（使用貼着設備、干燥費时、必要的热处理等等），以至在許多情况下使应用发生很大困难，甚至排除了使用这些胶粘剂的可能性。

适用于应变仪的胶粘剂，應該具有特殊的性質并符合严格的要求，这些要求为：对黑色金屬和有色金屬、混凝土、木材、塑料和其它材料具有高度的粘着力，应变仪的粘合要迅速且无需特殊的貼着設備；胶粘膜在通常条件下的干燥要快（不超过一晝夜）；胶粘膜有足够的强度和彈性，能够正确地从結構的表面轉达变形給灵敏的应变仪栅栏（“爬动”不应超过1.5%）；在溫度改变从 -50°C 到 $+50^{\circ}\text{C}$ 的範圍內保持胶粘膜的性質；在長時間內（至少一年）胶粘膜的性質恒定。

由于这些，沒有一种已知的胶粘剂能够完全滿足这些要求，为此曾經进行了用硅有机化合物制取新的胶粘剂的研究〔387〕。由于这些研究，我們获得了用硅有机化合物和硝化纖維素及丙苯树脂配合而成的各种胶粘剂配方。特別是我們所研究出来的硅有机硝纖丙苯树脂胶粘剂№192-T，能够完全滿足上述的要求。

胶粘剂№192-T具有高度的电絕緣性能，对黑色金屬、鋁、鎂合金、混凝土、木材、絕緣体及其它材料具有良好的粘着力。它不溶于水及潤滑油中，能溶于酒精及丙酮中。用胶粘剂№192-T胶粘应变仪的灵敏栅栏，可以不用貼着設備而只需用手指輕按1—2分鐘。在常溫和空气的普通湿度下，胶粘膜的完全干燥需时約3—4小时，而胶粘过的应变仪的胶粘膜，在一晝夜后干燥。長時間存放胶粘剂，不会改变它的性質，而胶粘膜也不会老化。胶粘膜的最大“爬动”为1.5%。用胶粘剂№192-T胶粘的应变仪，可以工作几个月。硅有机硝纖丙苯树脂胶粘剂№192-T，具有許多寶貴的性質，它不仅在应变仪上而且在其它方面也有着广泛的应用。

除此以外，我們还研究出其它牌号的胶粘剂。由作者同С·И·馬尔柯夫及Г·Д·涅松諾娃共同研究出来的防潮漆№216，系

用硅有机化合物和伊地醇及氧化镁配合而成的。这种漆具有良好的介电性能，在 100% 湿度的情况下实际上没有变化，对各种材料的粘着很好，并且干燥迅速。由上述漆生成的漆膜，坚牢而有弹性，能够忍受振动力和惯性力的作用，在长时间内不会老化。

No216 漆已经成功地应用在水泥浇注凝固后钢筋混凝土中钢筋的应变试验上，也应用在野外条件下测量不同对象的变形方面；而在野外条件下，应变仪须忍受不同的气候条件（雨、冰、温度的变化，自 -15°C 至 $+35^{\circ}\text{C}$ 等等）达几个月。在所有这些试验中，这种漆能够保持应变仪绝缘，足以保证测量的可靠性。除此以外，在测量转动物体上的动力变形时，硅有机伊地醇涂料 No216 是相当坚牢而且有弹性的。

用硅有机硝基丙苯树脂胶 No192-T 胶粘的金属丝应变仪，若同时用硅有机伊地醇漆 No216 涂复，在水中浸置三昼夜后仍能保持其绝缘电阻达 15 兆欧。若继续将应变仪置于水中，则绝缘阻力下降至 1 兆欧。但是，如果随即把应变仪干燥，绝缘阻力可迅速回复至原来数值。

这种油漆的涂刷工艺简单，并能涂成均匀的薄层。在温度为 $17-30^{\circ}\text{C}$ 时，它在 1.5—2 小时后干燥，待 2 小时后可涂第二层，这样一直可以涂三、四层。

目前，抗潮的硅有机伊地醇涂料 No216，以及硅有机硝基丙苯树脂胶 No192-T 等，都已投入生产。

我们还研究出制取热稳定而且电绝缘的胶粘材料的方法 [388]，用来制造耐热的金属丝应变仪、热电偶、电阻温度计以及其它用在 800°C 高温下的仪器。制取的方法主要是将聚二苯基硅氧烷和氧化硼，以及硅、磷、铬、铅的氧化物相配合。

H·C·格兰纳 [389] 曾建议一种用来胶接材料表面的、具有相当强度且对大气作用稳定的特种配剂。这种配剂特别被推荐作石棉水泥板的涂料。为制备这种配剂，将磨细的矿物性颜料和 3—6%（重量）的硅有机树脂（在硷性硅酸盐水溶液中）相混。将所得配剂涂复物件，然后使之干燥——起先在常温下，最后置

于100—300°C温度下。

1951年法国公布了一项关于制取聚硅氧烷方法的专利[390]，这种聚硅氧烷是在无机酸活化过的白土存在下聚合的。为此目的，用硫酸或磷酸（用量0.2—5%）浸渍白土、蒙脱土和水化铝硅酸盐，然后和硅氧烷在50—300°C时加热。有时加溶剂：甲苯或二氧陆圀至混合物中。作为制取硅氧烷的起始产物，采用乙基苯基二氯硅烷。

曾经有人建议一种以硅有机树脂为基础的耐热和耐水的涂料[391]，它是由16.43份重的 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 型的硅有机树脂、11.09份重的烃类溶剂、19.55份重的鋅氧粉、6.72份重的石墨、5.72份重的細分散的 SiO_2 和40.49份重的鋅粉所組成。

1953年，又有人建议一种以硅有机化合物为基础的耐水胶凝配剂，它能在常温下硬化。这种配剂的制取方法如下：将液体的甲基聚硅氧烷树脂（ CH_3/Si 比近于1.4）和填充剂、高分子量的羧酸、苯酚以及有机酸的鉛盐混合起来。

其中，42份重的甲基聚硅氧烷是在 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Pb}$ 和 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb}$ 存在下和58份重的 BaSO_4 混合的，此时 $\text{Pb}/\text{树脂}=5/1000$ ，直至生成濃稠浆液为止。这种配剂用作电絕緣的胶凝材料和为其他目的。

有人也研究出用硅酸水凝胶或鋁硅酸的共凝胶以制取硅有机塑料的方法[393]，这种塑料具有良好的介电性能，在燃燒系統中用作絕緣体，和其它用途。

这种方法的原則在于起先把水凝胶中的水用有机溶剂取代，然后用液体硅有机化合物取代。

例如，将80份体积的13.2%硅酸鈉用20份体积的37.6%盐酸处理，用此方法制得的500毫升硅酸水凝胶，用丙酮洗滌至水完全除去为止。然后加入硅有机化合物：5%的 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ 、90%的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 和5%的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ，将混合物置于100°C的温度下减压抽空以除去溶剂。当加入700毫升上述的聚硅氧烷混合物时，生成用作絕緣体的塑料。

对于应用硅有机化合物作防腐蝕涂料的可能性，也已經研究过了〔394〕。

E·П·巴科娃〔395〕研究了用硅有机化合物制成的材料在化工設備結構上应用的可能性，她并确定厚度为3毫米的聚硅氧烷薄膜，在温度为 150°C 和压力为20大气压的情况下在72小时内对30%的硫酸、25%的盐酸和硝酸，都是稳定的。

用硅有机化合物也制得了作为电絕緣材料的类似橡胶的膏剂〔396〕。为此目的，将二甲基聚硅氧烷和氯化硫酰的混合物在 $85-90^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热6.5小时，然后在 175°C 下加热48小时，直至烟霧消失为止。将所得凝胶在过氧化苯甲酰（加压）存在下在温度为 200°C 时和二氧化鈦配合約48小时。

曾有人建議用氯化的硅有机树脂来制取耐热漆的方法〔397〕，生成的漆膜，在热至 275°C 时于24小时内不致开裂。氯化树脂的制取方法，系将氯气通入含有1.3—1.7个甲基（对每个硅原子而言）的聚硅氧烷树脂的热溶液中。

上述聚硅氧烷树脂的制法如下：将0.54克分子二甲基二氯硅烷、0.33克分子甲基三氯硅烷和0.13克分子四氯化硅溶于四氯化碳中；溶液置于装有攪拌器和回流冷凝器的容器中，用水銀灯照射并通入氯气。过15分鐘后， Cl/CH_3 比达到0.2。此时树脂变得更粘和更富彈性，并較未氯化的树脂有更好的热稳定性。

由这种树脂所成的气干性薄膜，在 300°C 时于2分鐘内固化，具有非常良好的热稳定性和彈性。

美国通用电气公司〔398〕研究出一种电絕緣糊，用来涂复玻璃絲織物和金屬表面。它的制取方法如下：在不銹鋼的加压釜中，盛入100份重的二甲基聚硅氧烷，其中含有0.4%的共聚甲基聚硅氧烷和0.2份重的 FeCl_3 。将混合物热至 120°C 时約30分鐘直至开始变稠。当达到一定粘度时，将100份重的 TiO_2 和0.4份重的硬脂酸加至混合物中，再使混合物热至 120°C 时約3—4小时，直至生成糊状为止。冷却后，再加0.5份重的 PbO 和3份重的过氧化苯甲酰至混合物中，最后加以仔細攪勻。

硅有机化合物成功地用来使皮革憎水化，即使得皮革具有不透水性〔399〕。为此，将皮革用烷基氯硅烷氨解所得的硅有机聚合物来浸渍。在氨解过程中，生成的聚合物含有 $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ 键。这种化合物被称作硅亚胺或硅胺（Силазан或Силамин）。

曾经研究出制造一种硬质的硅氧多孔层板的方法，这种层板用作结构材料或绝缘材料；同时也研究出制造一种有高度粘结性能的胶的方法，这种胶用来胶合各种材料，特别是用来粘合泰氟隆（聚四氟乙烯）〔400〕。

有人建议一种由聚硅氧烷、石英和硬化剂等组成的配方〔401〕。

H·A·苏伏罗夫斯卡娅〔402〕建议一项制取热活性树脂的方法，她利用苯二甲酸甘油酯和四乙氧基硅烷的重酯化反应，使所得树脂能生成硬而热稳定的涂层。

美国“Dow Corning Corporation”公司生产一系列的硅有机产物，所含固体残余从50%至60%，粘度从30厘泊至300厘泊，非常适合于作油漆涂料（以二氧化钛作颜料）〔452〕。

硅有机化合物的化学稳定性、耐热性和憎水性都很良好，使它们能够被用作建筑材料（砖、瓦等）的保护层，这样可以降低砖瓦的透水性，大大减少它们对水和气体的吸收，避免风化和由冰冻而引起的开裂〔453〕。

第七章 硅有机化合物在硅酸盐工艺学和建筑材料及其制品生产中的作用

§1 应用硅有机化合物合成新型的硅酸盐

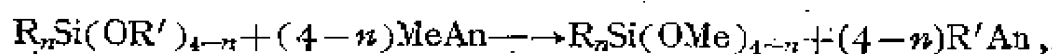
在化学和化学工艺学的发展上，一个有趣而大有希望的方向是，在硅有机化合物的化学和硅酸盐的化学之间建立起一定的关系和衔接〔26〕。

通常为制取硅酸的盐类，应用各种天然的硅石变体、硅酸和硅酸盐的变体以及无机酸的盐类、金属的氧化物和氢氧化物，作为基本的起始物质〔403-405〕。

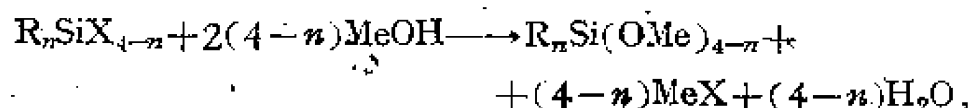
我們已研究出用硅有机化合物来合成硅酸盐的一些新方法〔109, 159, 165—167, 333, 406〕。

在这种情况下，一方面采用各种含有活泼原子或原子团的硅有机化合物作为起始物质；另一方面，采用有机酸与无机酸的盐、氧化物和氢氧化物等作为起始物质。

用上述方法合成硅酸盐的一般反应方程式，表示如下：



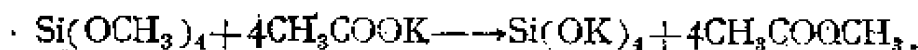
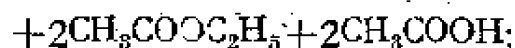
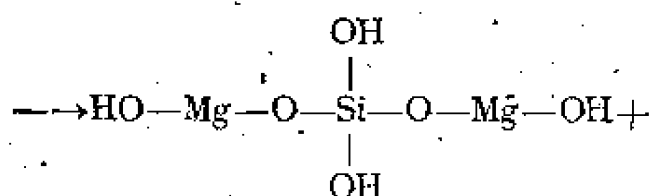
式中 $n=0, 1, 2$ 或 3 ； R 为碳氢基团； R' 为 H, CH_3, C_2H_5 等； Me 为周期表中第一类的金属； An 为有机酸或无机酸的阴离子；



式中 X 为 H, F, Cl, Br, I, OH 等。

如果 $n=1, 2$ 或 3 ，则合成的是烷基芳基代的硅酸盐。

如果 $n=0$ ，则合成的结果是得到硅酸盐—氢硅酸盐和烷氧基硅酸盐。例如：



在类似的硅化合物的组成中，除了引入无机元素以外，也引进了碳氢基团。

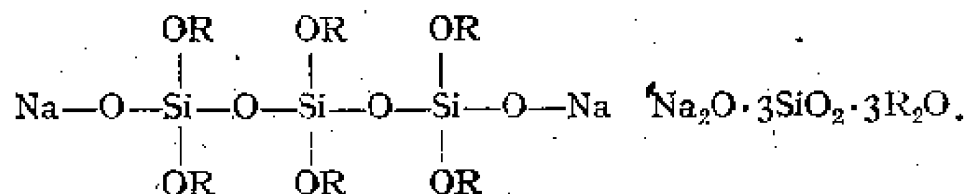
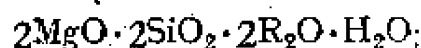
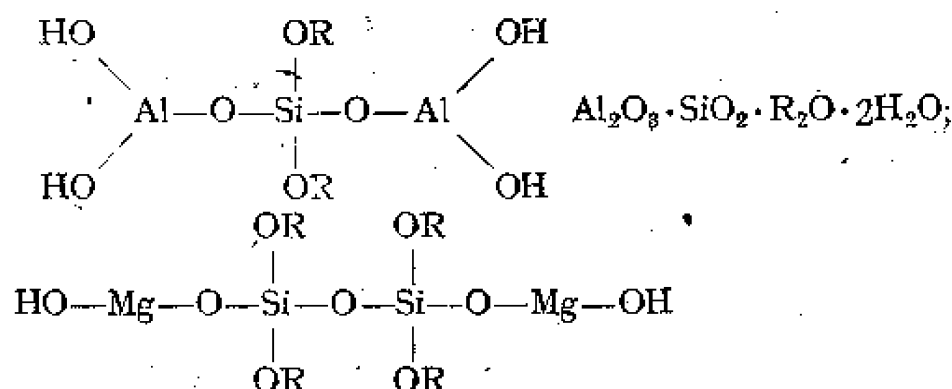
在最简单的情况下，这类化合物的式子可用下式表示：





式中 R 是碳氢基团。

例如:

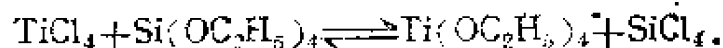
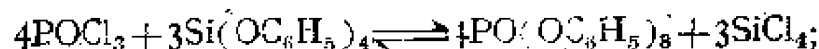


此时所生成化合物的类型，取决于起始物质的性质，特别是硅原子和与之相联的化学元素之间化学键键能的大小，同时也和反应进行时的介质性质以及反应本身的条件（浓度、pH值、温度和有无催化剂等）有关。

例如，由于氧与碱金属和碱土金属原子具有较大的半径和较小的离子电荷，故这些金属原子间的键能不大。因此，氧的化合物，和周期表中第一类元素的氢氧化物一样，在和烷氧基硅烷反应时，主要生成硅酸的盐类：

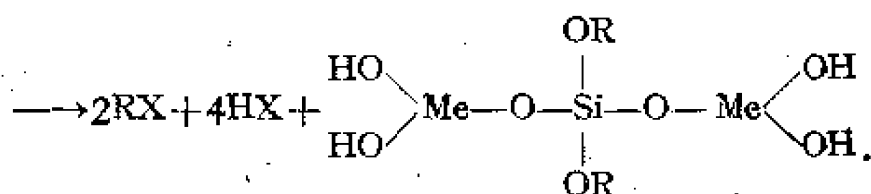
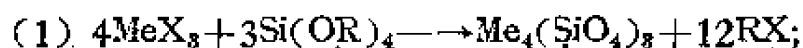


由于氧与周期表中后面几类的元素具有较小的离子半径和较大的离子电荷，故它们之间的键能就来得大。因此，周期表后面几类元素的氧化物、氢氧化物和卤酐，在和烷氧基硅烷反应时，主要生成这些元素的酯：



周期表中間几类元素和氧之間的鍵能，差不多和氧硅之間的鍵能相当。所以象 CO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等这些氧的化合物，在通常条件下不致与烷氧基硅烷发生反应。

周期表中第三类和第四类元素化合物的活潑态，在和烷氧基硅烷反应时，視反应条件而生成（1）硅酸的盐类、生成（2）这些元素的酯、或者生成（3）混合型的化合物。



这种新型硅酸盐的特点是它們化学組成的复杂性，它不仅和 $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ 的比有关，也和鹼及 SiO_2 的同晶取代的特性有关，同时尚取决于 R/Si 的比和它們的整个結構。

硅有机化合物也可和无机的硅酸盐一样，把它們看作四面体，在这个四面体的中央为硅原子，周圍包有四个氧原子。这些四面体可以彼此間以頂端相联結，因而生成綫型的、網状的和空間的結構。

讓我們看一下最簡單的硅有机化合物——四烷氧基硅烷，并把它和正硅酸的盐类相比較。

各种正硅酸酯的偶极矩，用計算方法求得的价值約为1.7 D，这和烷氧基硅烷的正四面体模型正相符合〔407〕。

因此，四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的空間結構，相似于正硅酸盐的結構，可以用中央为硅原子而周圍包有氧原子的正四面体来表示。此时正四面体頂端各氧原子的残余原子价，被烷基所占用（图33），这正与正硅酸盐类中氧的残余原子价被金屬离子占用的情况一样（图34）。

在水及加热的影响下，烷氧基硅烷发生水解，此时生成的硅

醇发生縮合。縮合产物的结构中两相邻四面体的二硅原子有一共用氧原子，至于其它与硅相联的氧原子，它们的残余原子价仍为有机基团所占用。

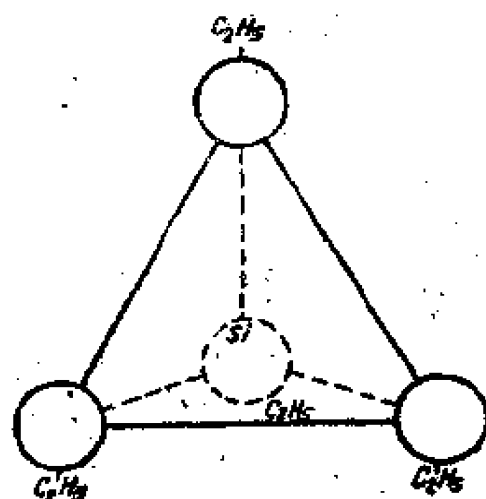


图 33 四乙氧基硅烷的空间结构

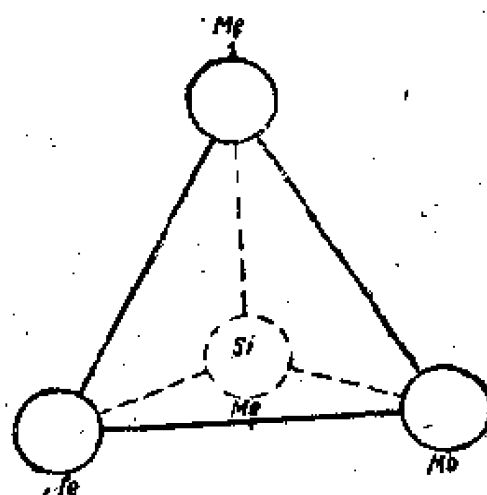


图 34 正硅酸盐类的空间结构

例如，六乙氧基二硅氧烷，按其结构相似于二正硅酸的盐 ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)。从空间结构上看，可以把它们表示为二个互相毗邻的正四面体（图35）。在毗邻的正四面体顶端上，一个化合物是有机的烷基，另一个化合物则系金属原子。

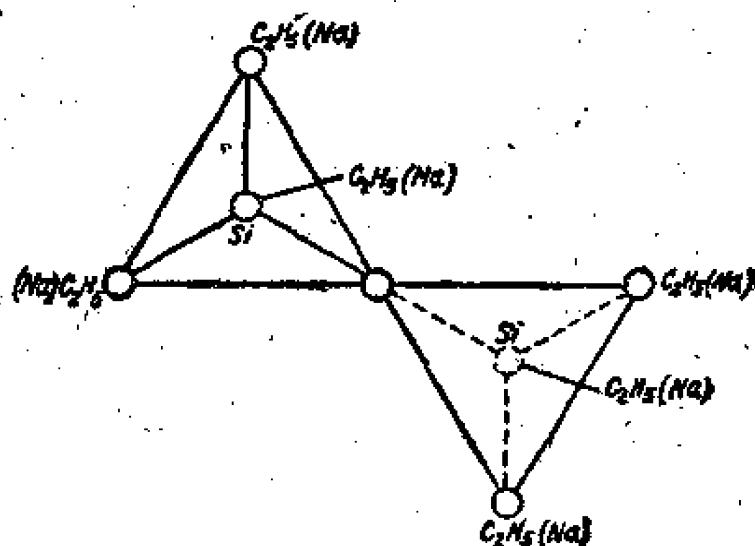


图 35 六乙氧基二硅氧烷的空间结构

烷氧基硅烷若繼續水解，則重又生成硅醇，而硅醇再縮合生成分子量更高的開鏈化合物；在這種化合物的組成中可以引入數量不等的硅原子，它們彼此間用氧橋相聯結。這種化合物曾被分離出來並加以研究過〔15〕，發現它們的粘度大，比較穩定。

例如，十四乙氧基六硅氧烷—

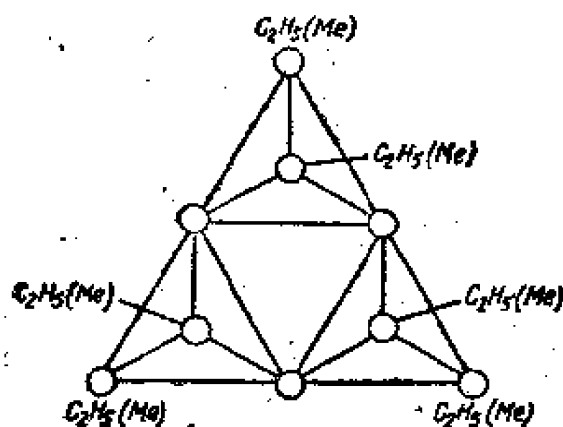


图 36 六乙氧基环三硅氧烷的空間結構

在結構上和化合物 $7\text{Me}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ 相似。此類化合物的結構，可以用四面體的開鏈來表示，鏈中各硅原子間以氧相聯結，而有殘余原子價的各氧原子則以有機基團或陽離子加以飽和。鏈也可以生成閉合結構（圖36和37）。

硅氧烷的烷氧基水解，可以得到網狀結構和骨架狀結構，結構中的殘余原子價為烷

氧基或陽離子所飽和。

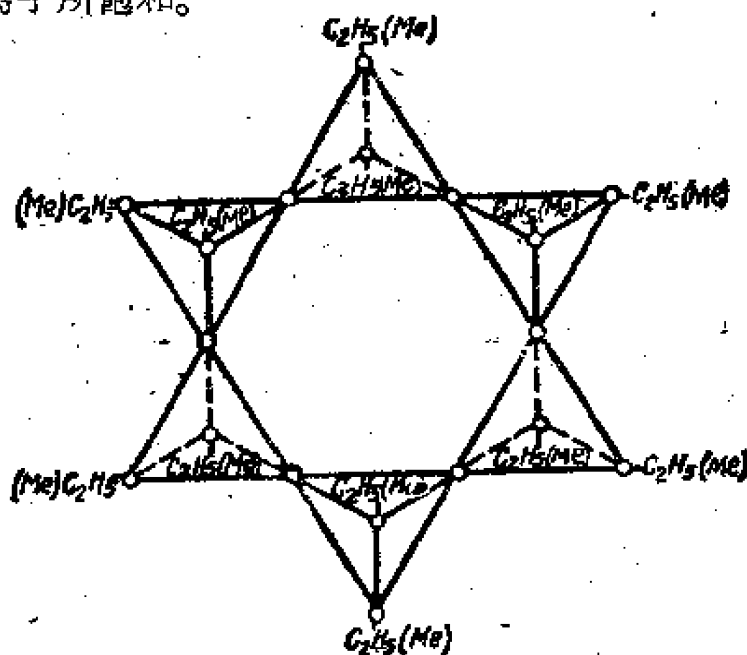


图 37 十二乙氧基环六硅氧烷的空間結構

根据我們多年来所做过的許多实验可以确定，硅有机化合物和各种无机酸的盐类、有机酸的盐类、氧化物、氢氧化物以及氮化物等作用时，都生成新型的硅酸盐，而其中有机部分約占它們重量的10%至40%。这些化合物介乎普通的硅酸盐和硅有机化合物之間。这些新的化合物就是多聚硅酸，它們中氧原子的残余原子价被阳离子（其中也包括氢）和烷基（芳基）所饱和，因此它們被称作**烷氧基硅酸盐或芳基（烷基）硅酸盐，或简称有机硅酸盐**。

为了合成上述化合物，可以采用烷氧基硅烷、烷基-和芳基烷氧基硅烷、烷基-和芳基硅醇、它們的縮聚产物以及其它硅有机化合物。硅有机化合物和无机化合物作用时所得产物的組成，取决于起始物質的性質、反应混合物的溫度和加热時間的長短、水量、溶液的pH值以及其它因素。

其中，烷氧基硅烷和各种金屬的盐作用时，会生成在組成上介乎普通硅酸盐和硅有机化合物之間的化合物。按其結構而言，上述化合物很象硅酸盐同时又含有硅氧烷集团。M·П·达拉希凱維奇(406)发现，对于每种阳离子， $\text{Me}_n\text{O}_B:\text{SiO}_2$ 的比例和所得化合物中有机部分的量，都有它自己的值。毫無疑問，所得化合物具有理論上的意义，并且可以找到实际应用。

将硅有机化合物和金屬的絡合物：氨合物、甘油合物、草酸合物等作用，也可制得硅酸盐(167)。

A·H·托洛波夫、A·И·鮑利遜柯和 П·В·希罗柯娃(408)曾經以甘油酸鈣作用于无定形硅石而制得了硅酸二鈣。B·И·米哈尔欽柯将正硅酸乙酯的酒精溶液作用于氯化鈣，获得了一系列的硅酸氢鈣(409)。

合成可按如下进行：将醋酸鈣在化学純甘油中的溶液（100克甘油中在140—150°C时溶入5.85克醋酸鈣）和四乙氧基硅烷（沸点166—168°C）置于装有回流冷凝管的三角瓶中混合，一面攪拌一面在砂浴上加热，在酯的沸騰溫度下維持10—12小时左右。砂浴的溫度約在180—185°C之間。

加热后所得反应产物，由两层组成：上层为醋酸乙酯；下层为甘油溶液。利用分液漏斗将二层分开。将甘油层用大量的蒸馏水在 60°C 的温度下使其水解，此时析出大量白色的胶状沉淀。沉淀上面的溶液pH值约在6.8到8之间。将析出的沉淀过滤，并用热水以倾泻法洗涤。为避免未反应的四乙氧基硅烷发生水解，最好用80%的酒精洗涤沉淀。沉淀洗涤后，置于温度为 $35-40^{\circ}\text{C}$ 的空气中或在盛有干燥剂的干燥器中在室温下干燥之。

A·H·齐维柯娃〔167〕发现，反应产物是白色物质，相当于 $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的组成。这种化合物在空气中部分地变为碳酸盐。在茂福炉中灼烧时（约 900°C ），能达成恒重。当长时间（约4个月）置于盛有水、氨及乙醇的干燥器中时，沉淀就相应地吸收水、氨及醇，约及其原试样重量的100%。灼烧过的试样，若重新再以大量水处理，此时不再改变其组成。

在这种化合物中以甘油法和酚盐法测定游离氧化钙时，得到否定的结果〔410〕。按照它的组成，所得化合物很象在文献中叙述的硅酸氢钙〔12, 403, 404, 408, 410, 411〕。

所得钙的硅酸化合物，可以由硅酸氢钙的本质来解释它组成的不恒定性。一般认为它的组成最为多样化。一些研究中表明，当水作用于硅酸钙时所得的硅酸氢钙，它的组成取决于溶液的浓度、pH、温度，特别是溶液中氢氧化钙的浓度〔403, 411〕。在空气中，硅酸氢钙逐渐部分地转变为碳酸盐。

为确定温度对反应过程的影响，将四乙氧基硅烷分成小份，然后将它在 $60-65^{\circ}\text{C}$ 下不断搅动并加至醋酸钙的甘油溶液中。所生成的乳浊液在静止时并不分层。将水分成小份加至所得混合物中，并加热至 $60-65^{\circ}\text{C}$ 。剧烈搅动2—3小时后，析出少量的白色絮状沉淀。沉淀经洗净并在空气中干燥后，得到轻而白的无定形态粉末，相当于 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的组成。

因此，反应混合物如不经事先加热，不可能由甘油酸钙和四乙氧基硅烷混合物的水解而制得硅酸钙。

为了解释四乙氧基硅烷和甘油之间所发生反应的特性，可将

二者的混合物同样加热，如同处理四乙氧基硅烷和甘油酸钙的情况一样。乙醇作为反应产物，可将混合物置水浴上加热蒸出，而残余的甘油层，仍用水处理，如同前述情况一样。由于所得硅酸甘油酯的水解，析出组份为 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。

研究中指出，由于四乙氧基硅烷和甘油酸钙的作用，通常获得生成率达100%（以四乙氧基硅烷为计算基准）的组成为 $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的硅酸氢钙，不过水解时反应混合物应以事先加热为其必要条件。

§ 2 以硅有机化合物为基础的陶瓷材料的制取

在文献中载有很多关于用硅有机化合物来改善陶瓷性能的资料〔60, 61, 63, 64, 67, 343, 422—425, 428—431, 450〕。其实陶瓷材料性能的改善不仅限于制件的表面处理和现成陶瓷制品的浸渍，也可以在瓷料组份中直接加入硅有机化合物。

目前，利用硅有机化合物已经制备了新品种的陶瓷材料，而且已应用在某些技术部门中。这种材料对强侵蚀介质稳定并具有良好的机械强度，高的介电指数与高的热稳定性。一般生产这些材料是基于应用正硅酸酯，以及它的烷基与芳基取代物，混合烷氧基硅烷、胺基硅烷、卤代硅烷和其他含有无机填料的硅有机化合物。这在制备少组份瓷料上具有特别重要意义，例如，以某些金属氧化物为基础的瓷料。

硅有机化合物与其他有机增塑剂相似，它能使瓷料具有可塑性，在制件成型阶段使其粘合，在干燥与热处理过程中又能使制件硬化。从工艺观点看来，这种增塑剂在非可塑性散粒状物质中的作用与水在粘土物质中的作用相类似。适当的選擇硅有机增塑剂就有可能使非可塑性的矿物粉制成具有各种外形的制件。硅有机物质能使非可塑性矿物粉的颗粒湿润，在颗粒的表面形成薄膜以减少矿物颗粒间的摩擦，同时使半成品在成型后具有一定的强度。

半成品的强度对进一步修饰制品是必要的，这可以用适当的

热处理来办到，因为在热处理过程中硅有机增塑剂发生了进一步的聚合（聚合系数增加）和化学变化。

硅有机基的这种变化（如果由未經取代的酯出发）最后导致生成在組份上接近 $(\text{SiO}_2)_x$ 的聚合体。后者具有由硅氧四面体所組成的晶格骨架的特征結構。

例如，由硅有机化合物所制备的某些高鋁样品，在普通的实验室馬弗爐中于 $800-900^\circ\text{C}$ 下进行热处理后，就已經具有切削、鑽孔与磨光等机械加工所需的足够强度。这就无疑地說明了由硅、氧原子构成的晶格骨架对試样充分加固的影响。

这个事实也应该与半成品（在 1000°C 以下）沒有发生收縮的現象联系起来，这不仅有可能制取任何形状的制品，而且也能获得所要求的精确尺寸，尤其是，在这种情况下保证了以后煅燒过程中制件收縮的均匀性。

当制品煅燒时，有机組份进行热分解，而热分解产物在陶瓷制品燒結以前早就由制品中排除了，所以有机組份对煅燒的制品的最終性質并无不良影响。不但如此，在許多情况下还可以选择一些在煅燒时产生热分解但并不完全除去的硅有机化合物。这样，当制件煅燒时，硅有机增塑剂的不挥发組份在制品的矿物顆粒表面形成“溶胶”薄层。

可以認為，这种“溶胶”薄层在制件繼續加热（煅燒）时，或者在顆粒表面形成一层能使瓷料硬固成瓷的薄膜，或者是与矿物质相互作用生成了直接参与陶瓷成瓷过程的复杂絡合物。

最后，由于高溫下可能发生的晶粒間扩散作用，增塑剂的一些不挥发組份，在煅燒时可以深入到制品内部而使其具有一定的物理机械性質与化学性質。

所以，可以有根据的推測，当瓷料在煅燒时，其中所包含的硅有机化合物也能参与物料的燒結和結晶过程，經受热处理的作用，并且对成品的性質起着重要的影响。

因此，加到特殊瓷料中的硅有机化合物能在制品成型过程中起着增塑作用，而当有机絡合物在煅燒过程中燒尽后，硅有机化

合物殘留在瓷件中的氧化物在瓷件燒結與重結晶時起着礦化劑的作用。

基於這個原則，И·Д·阿勃拉姆松提出了不採用增塑性的粘土物質而得到具有獨特性質的陶瓷製品的方法〔412〕。此時可以用非可塑性礦物組份作為原料，其中包括極端耐火的金屬氧化物所構成的細分散系統。

按上述方法採用硅有機化合物來製備陶瓷製品時，在複雜的化學反應過程中由硅有機物所生成的聚合產物，由於制件的煅燒與熱處理，最後轉變為 $(\text{SiO}_2)_n$ 類型的聚合物。它的結晶格子是由硅氧四面體的鏈狀分子所組成的（參看圖36、37）。

這種由硅與氧原子所組成的晶格骨架可比作建築物的鋼筋骨架。在鋼筋骨架的金屬結構里填滿了磚、石塊以及與此相類似的材料。

在硅氧骨架中，由於硅氧原子的四面體的空隙里填滿了其他分子（如氧化鋁的六角形半菱面體），使其結構非常穩定，因此也就具有良好的機械性能、電氣性能以及其他的物理性質。

這也就是應用硅有機化合物來生產特殊陶瓷與高耐火度材料的意義之一。

這些化合物的另一個重要意義是在熱處理過程中硅原子周圍的高分子硅有機化合物成為化學活性中心，它是有機基分解的瞬間所生成的具有化學親和力的自由基。活性中心的形成促進了硅化合物與其他組份的活性分子間的化合，加強了吸附現象和它們一致結晶的傾向。

應用上述類型的活性態化合物作為製備陶瓷製品的原料是恰當的。它們一方面作為硅有機聚合體或其完全熱分解產物（硅氧晶格）的分子間空隙的特殊填充劑，同時也能與硅聚合體的活性中心相化合。

用硅有機化合物製備高質量硅酸鹽製品所需原料的極高分散度，在球磨中進行一般的粉磨是達不到的。必須在製備原料時用凝集法或者用加有分散活化劑的機械分散法，以及用升華與噴霧

的方法才能获得高分散度。

同时，由于顆粒間的强烈摩擦和分散顆粒的粘結，因此只用一种机械压模法就不能使所获得的高分散物料达到最大的均匀致密性。众所周知，作用于散粒状物体各个紧邻顆粒間的粘附力 A 等于（根据 B·B·杰良金）：

$$A = 4\pi \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} \sigma,$$

式中 r_1 与 r_2 为顆粒半徑；

σ 为顆粒与中間介質的界面表面能。

随着顆粒尺寸的减小，重力或惰性力的减小要比高分散顆粒的粘附力减弱得更快，所以粘附力大于重力。

在固体分散物質中引入一定量的液体高分子硅有机化合物，可以降低分散顆粒間的摩擦程度，穿透顆粒并使它們能够自由迁移。因此，应用硅有机化合物就有可能提高填充物的填充密度。这一点也可認為是它的重要作用。

煅燒时所获得的二氧化硅在顆粒表面上形成一薄层 SiO_2 的填充剂，促进了陶瓷的燒結。同时能使制品达到最大密度与均匀度所需的結晶程度。

我們所进行的研究(413、414)是：应用某些硅有机化合物作为增塑剂的組份，由非可塑性矿物原料所制得的新的陶瓷材料，說明了硅有机物在高鋁物料中起了活化作用。

由于这一点，非常有趣的是利用氧化鋁，特别是它的变体—— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，即所謂剛玉（天然的或由人工方法得到的）所制得的物料最为稳定。

在苏联，Д·С·別良金与 E·H·費洛宁柯曾經制备出燒結剛玉。但利用燒結与熔融剛玉来生产各种制品却較晚。由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所制的陶瓷目前在許多技术部門已經找到了广泛的应用。

高鋁陶瓷制品的燒結溫度是与氧化鋁微粒組份的量、天然矿化剂以及玻化附加剂的本質有关，而且这个溫度范围很大，在某

些情況下它可達到 1800°C ，甚至還要高些。正因為由於高的煅燒溫度，因此在很大程度上妨礙了高鋁陶瓷的廣泛生產與應用。

因此擺在面前的任務是，降低物料（由各種氧化鋁變型以及其他高度耐火的金屬氧化物所制的物料）的燒結溫度。我們用上述方法預先用硅有機化合物處理氧化鋁而制得的陶瓷〔413〕，可以列入燒結剛玉之類的制品中。

所以，若能用高分子硅有機化合物來代替粘結普通瓷料和作為可塑性承攬劑的粘土，那麼在成型以及進一步煅燒時，對提高制品的質量會起着良好的影響。而在某些情況下，含粘土的物料就不適宜於製備特种陶瓷，這點就更加重要。

使用由硅有機化合物所製備的瓷料來生產制品，可以採用注漿、通過不同橫截面嘴子的擠壓、料粉的干壓、離心法以及用刀具來車削毛坯等任何成型方法。

我們的實驗研究〔412, 413〕已基本上証實了以上的理論假設。我們所制的瓷料原料不同於一般的多組份系統，而是兩組份系統，其中硅有機化合物為液相，而高度耐火的金屬氧化物為固相。

例如，當以相同的方式煅燒製備成的高鋁瓷料時，對於瓷料中含有作為增塑劑的硅有機化合物，和含有有機化合物與石英粉的兩種不同情況，其結果會制得性質不同的陶瓷制品〔413〕。

煅燒類似制品時所發生的過程，多半決定於加入原料的組份本質。如果在煅燒的最初階段內，從經過一定的時間間隔後的固定溫度（ t ），來測定樣品的相應重量〔 $pf(t)$ 〕，而後根據二次測量溫度差（ Δt ）時的樣品重量損失〔 $\Delta pf(t)$ 〕，可求出樣品中所排除的有機物質的重量：

$$\frac{\Delta pf(t)}{\Delta t}$$

圖38表示，含有碳氫化合物、水解蛋白質組份以及硅有機化合物的瓷料的樣品重量損失和煅燒溫度的關係。

由圖38看出，加入原料中的有機組份在高鋁瓷件燒結以前早就完全揮發光了。而硅化合物（圖39）則呈 $(\text{SiO}_2)_n$ 的薄層卻殘

留在矿物颗粒的表面上，在煅烧时它积极地促进了铝矾土的烧结与整个瓷件的成瓷。

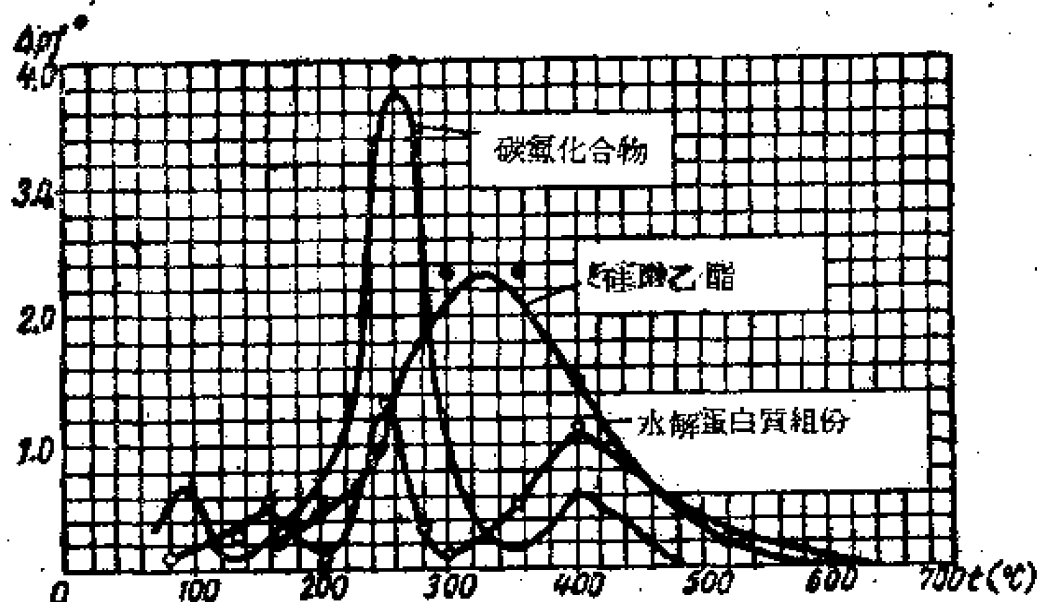


图 38 瓷料样品的失重与温度的关系曲线

用有机增塑剂制备的含石英粉的高铝瓷料，虽然在煅烧时和上述类型的物料相仿，但当增塑剂的分解产物挥发以后，剩余矿物组份就具有另一种结构。在这种情况下，铝矾土颗粒的表面就没有如此均匀的一层硅化合物。此时的硅化合物呈现为极大的

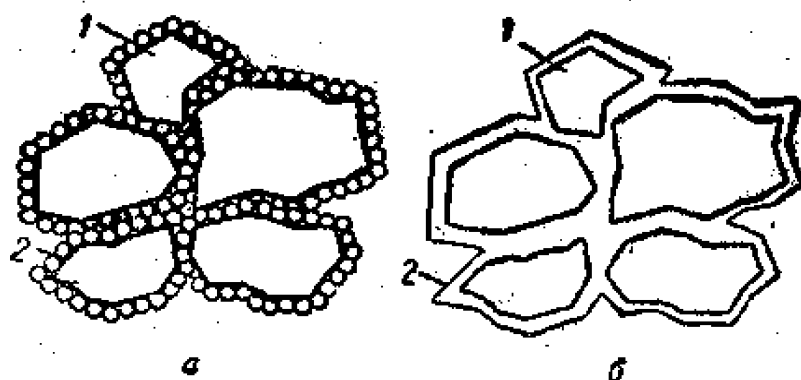


图 39 硅有机化合物的薄层 $(\text{SiO}_2)_n$ 在矿物颗粒表面的图示

- a. 煅烧前：1—铝矾土颗粒；2—硅有机化合物薄层
b. 在煅烧过程中：1—铝矾土颗粒；2—氧化硅的颗粒

SiO_2 顆粒（在我們的情況下，它的直徑達 5 微米）分布在鋁矾土顆粒之間（圖 40）。顆粒的這種分布，比在前述情況中所起的有效作用要少。

下列的實驗數據証實了這一點。

試樣在煅燒的初始階段中，當有機組份放出，而且被徹底的燒盡以後，將它們加以最後的煅燒：部分樣品（由每種試料制成的）置 1520°C 煅燒而其餘部分在 1640°C 下煅燒。

在同一溫度下煅燒的一種物料的樣品，明顯地不同於另一種樣品。這可以用表 27 中樣品的吸水率來說明。

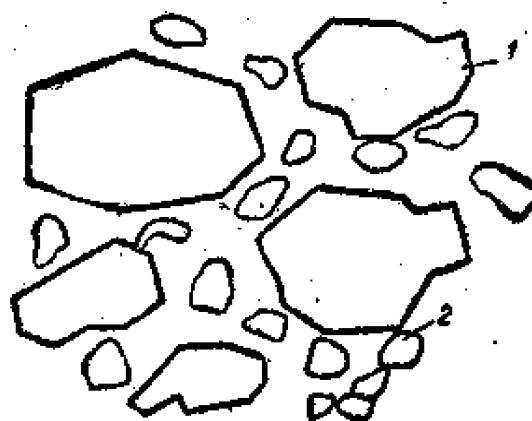


圖 40 石英粉的顆粒在氧化鋁顆粒間的分布圖

1—氧化鋁的顆粒；2—氧化硅的顆粒

高鋁瓷料樣品的吸水率

表 27

煅 燒 溫 度	瓷料的吸水率 (%) (含于本身組份中的)							
	硅 有 機 化 合 物				有機化合物与石英粉			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1520	8.7	6.4	5.2	4.1	12.7	9.1	6.8	4.4
1640	0.5	0.3	0.1	0.0	4.1	3.4	1.9	1.4

由表可看出，加入到細分散氧化鋁粉中的硅有機化合物在煅燒時能促進瓷件的燒結。而加入同樣量的石英粉對細分散氧化鋁燒結過程所起的活性作用就小。

鋁矾土在有細分散的 $(\text{SiO}_2)_n$ 時于 1640°C 的煅燒溫度下也能徹底燒結；而在有石英粉存在時，雖然其他條件相同，但這種反應卻不能達到，只有溫度 $>1700^\circ\text{C}$ 時才能達到瓷件的吸水率為零。

利用电子显微鏡来研究一些由硅有机化合物制备的瓷料及其制品(414, 415)时, 采用了透射法与印模法。

首先对下述粉末加以研究, 該粉末是由帶有填充剂雜質的硬固聚合物(烷氧基聚硅氧烷)磨細而得。証實了聚合体的纖維結構。纖維結構是集合而成的或寬或狹的个别带状物。带状物本身互相交織成网。金屬氧化物或氢氧化物雜質則呈晶形或无定形的包裹体(图41)。

查明結構是研究的第二个阶段, 为此可以采用硅有机化合物的薄膜。所用薄膜系自單体和聚合体制得。在研究單体的过程中发现它具有形成蛛網的能力。而在研究聚合物(烷氧基聚硅氧烷)时, 也发现有同样的带状物, 不过它存在于这些物質的粉末中。除了带状物以外也出現網状組成。当用溶剂来充分稀釋正硅酸酯时, 曾經得到網状結構的薄膜(图42)。

在研究薄膜时, 如果多取几滴物質, 則可得到分布在網壁与網結点間的多余液相的液滴, 而薄膜仍无纒折的表面(图43)。显然, 促进硅有机網形成的力能够提高表面張力, 而过剩的液相是在形成網的过程中被挤出, 并在挤出的同时集成滴状。从图44上看出, 一般地說壁上能再次出現网的結構。

研究的第三阶段的目的在于說明用硅有机化合物所制成的陶瓷制品的結構。此时我們采用印模法, 曾用有机材料的印模以取得样品的自由表面。由于样品被試表面的塑型相当清晰, 因此可获得充分对照的照片。在用电子显微鏡研究上述陶瓷样品时(图45), 发现样品表面有形成相当規則的六面形的小沟。沟中間的整块物質有呈現为單晶的迹象。

为了比較起見, 我們研究了同一效用的普通瓷件样品的結構, 发现它具有自由切面或磨光了的切面, 此时也发现凹陷和小沟, 但样品結構的整齐網格系統并不存在。

如在制品运轉过程中經受高溫的長時間作用后, 由硅有机物处理过的制品表面所制得的印模, 表明了表面已經遭受了十分明显的毀坏。



图 41

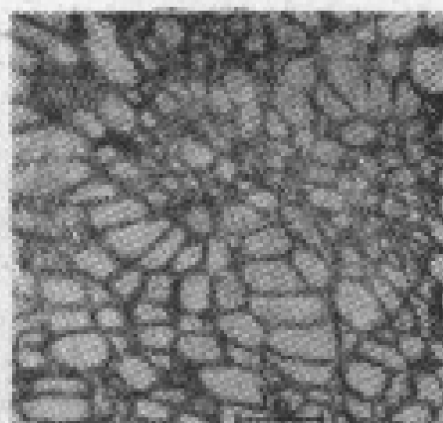


图 42

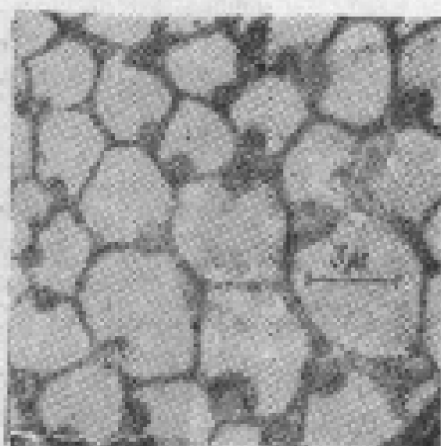


图 43

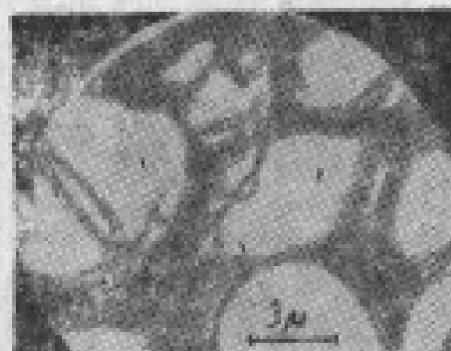


图 44

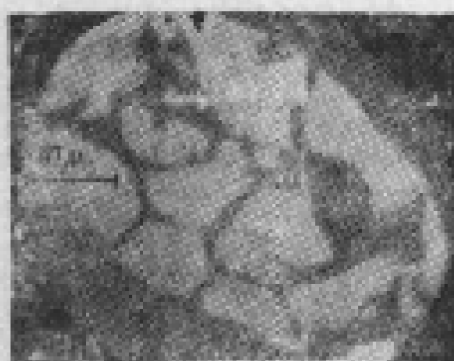


图 45



图 46

图 41—46 若干硅有机化合物及其制品的电子显微镜照片

图46中，可以清晰地看到由硅有机化合物制得的瓷件的網格結構。在这种網格的綫条上，分布着与图45相类似的圓球狀結構。至于蜂窩壁，那末反映在样品表面和切面上的这些壁的印模本身的特点是：中間物質好象被“真空的隔板”所分开；但是如果这些隔板是“真空的”，那末中間物質（填充剂）的个别块子，一方面填充蜂窩且各不联系，同时又自然地彼分开着，这样制品在起初正式試驗时就会松散成粉末。

实际上，上述的瓷件具有異乎尋常的机械强度，所以蜂窩間的隔板被“溶胶狀殘渣”所填充，而且能够把填充剂的各質点粘合起来。看来，这种溶胶狀微层，系在制品煅燒时由硅有机化合物熱分解而得到的。

因此，电子显微的研究証实了早先我們所提出的关于由硅有机化合物制备的瓷件煅燒时所发生的过程的見解。

实际上，为此目的，可以应用不同的單体和聚合体硅有机化合物。

尤其是，硅酸乙酯40，即部分縮合的四乙氧基硅烷，含有約40%的 SiO_2 ，可以成功地用作冶金过程中所使用的耐火材料的粘結剂。由这种材料制备的用作精密澆注的模子，其主要优点是在鑄造难于加工的合金制件（例如，鈷—鉻—錫合金）或难熔合金的制品。由这种材料制备的鑄造用模子，不含硷，非常耐火，具有光滑的表面和准确的尺寸。

硅酸乙酯40在使用前用水水解制得聚硅酸的溶液。因为正硅酸乙酯和水不混溶，故在水解时通常使用有机溶剂，例如乙醇，以使反应在均相介質中进行。加入少量的酸性催化剂（例如 HCl ），可以使水解加速；或者在催化剂大量过剩时把它引入水的乳濁液中。在强烈攪拌下，混合物經5—10分鐘后变为均匀。水解时溫度升高。

由一級水解可以获得最大 SiO_2 含量（24%）的溶液。在二級水解时，可以制得部分水解的硅酸乙酯。此时溶液中 SiO_2 的含量等于32%。这个含量与溶液的粘結能力成正比。

应用甲基酯，可以使 SiO_2 在溶液中的含量更大。但水解时釋出有毒性的甲醇。

水解过的硅酸乙酯40，在和耐火材料的組份相遇时轉变为凝胶。当模子燒結时，它和耐火的填充剂相粘結。为了加速获得凝胶，通常加入酸性或碱性的催化剂。而所用的催化剂应具有高的耐火度；当金屬合金的制件鑄造时它不分解且不生成气态物質。通常，氧化鎂是优良的催化剂。在这些制品中作为耐火的填充剂，常用金剛砂和硅綫石等。

这些材料应当具有高的耐火度和最合适的顆粒大小。

§ 3 用硅有机化合物来改善硅酸盐材料和建築材料的性質

在苏联，由于工业与民用建筑的迅速发展和規模的宏大，因而各种建築材料和硅酸盐材料（磚瓦、水泥、石灰、石膏、人造大理石、陶瓷、優質裝飾品、涂料、建築材料以及塑制材料）的产量一直在增長着。

除了普通的建築材料和硅酸盐材料以外，具有特殊性質的各种新材料在国民經济和現代技术中，也获得了日益重要的地位。属于此类材料的有各种人造石材、新品种胶凝物質、陶瓷、玻璃以及其它物理化学性質和机械指标方面表现出新的技术性能，但不同于早已熟知的类似材料。这些材料可由各种方法制取。例如И·И·基达依哥罗茨基(22, 416)曾指出，各种硅酸盐組份的燒結或融熔过程系和材料生成晶相或玻璃相有关。两相的不同比例，預先决定了硅酸盐材料在物理化学性質上的差異。因此，可以由各种不同的相組成和不同的結構制得硅酸盐材料，从而使其具有所希望的特殊性質。

改变原始組份的組成并将工艺过程引导至所要求的方向，就能获得任何一种具有預期性質的硅酸盐材料。因此，在一定情况下，可以采用由适当方式选择的硅有机化合物来作为配料的一种組份。硅有机化合物的加入能有效地影响所获得的硅酸盐材料。

及其制品的性質，同时硅有机物質还起着矿化剂的作用。在半成品、成品的制备和修飾过程中硅有机化合物也具有重要意义，它一方面起着結構稳定剂的作用，同时对原料組份也起着增塑剂的作用。

上面已經指出，应用硅有机化合物能以另一种方式解决高耐火度、高机械强度和高介电性能陶瓷材料的制备問題。硅有机化合物由于其流动性和比表面大，可以加入至起始混合物的組成中达到一定的份量，足以生成粘結基本物質晶相的薄膜和保證晶体間胶粘物質十分均匀地分布。

此时終了物質的物理化学性質，决定于原料中起始的“主要”組份的特性；这些組份的顆粒在硅有机物質的影响下，在成型和随后热处理的过程中能紧密地結合起来。

在这种情况下，硅有机化合物照例不需粉磨，而且不影响晶相的粒度組成。同时，在制取陶瓷材料的过程中，玻璃态粘結物的特性具有重大意义，而各种不同化学組成的硅有机化合物，实际上可以作为这类外加剂的无尽来源。

还可指出硅有机化合物在其他場合下的有效用途。改善胶凝物質、建筑砂浆和混凝土的性質，就是值得注意的一方面。在这方面除了采取其它措施以外，目前全世界都采取在胶凝物質中加入有机表面活性物質以作为外加剂的办法〔417〕。以小量加至胶凝物質組成中的这些外加剂，在胶凝物質粉磨时或在制备砂浆及混凝土的过程中用水調浆时，能够改善胶凝物質的性能。有机添加剂可提高砂浆和混凝土的可塑性，降低它的需水率，減少分层和析水的現象。应用这些外加剂，能够提高已凝砂浆和混凝土的耐寒性和耐蝕性。改变有机表面活性外加剂的組成，可以影响胶凝物質的性質。

作为这些外加剂，可以推荐以适当方式選擇过的硅有机化合物，特別是象高沸点的聚二乙氧基硅氧烷。硅有机化合物外加剂，可以有效地影响所得胶凝材料及其制品的性質，它們在胶凝物質固化时起着强化剂、增塑剂和憎水剂的作用。

掺加硅有机化合物外加剂，主要在提高混凝土建筑物的永久性方面发生影响。用波特兰水泥胶凝材料，如果加入硅有机化合物外加剂，可以具有高的不透水性，对强腐蚀介质及天然水的侵蚀作用有高度的稳定性。硅有机化合物也能对水泥的耐寒性、凝结时间和水溶性等发生影响。

因此，硅有机化合物不仅是可以在粉磨和用水调浆时加至各种胶凝物质中，也可以用它们来对水泥、混凝土、石膏和其它胶凝材料的制品和建筑物进行表面处理和浸渍。

毫无疑问，为了了解硅有机化合物对各种胶凝物质和以之为基础的砂浆及混凝土等性质所发生影响的本质，应当在这方面更有计划地加强科学研究工作。

硅有机化合物可以有效地用来生产以玻璃丝、玻璃布及云母、石棉等为基础的绝缘材料(418)，用来制造耐火和耐水的硅酸盐砖，或者作为生产新型建筑材料和装饰材料用的粘合剂。

将硅有机化合物加至硅酸盐材料的组成中或者把它们涂在表面上，在许多场合下可以使这些材料具有特殊的性质。例如，用硅烷的卤代衍生物的蒸汽处理过的各种硅酸盐材料，能使后者的表面具有不润水的性质。在表面上用硅有机化合物处理过的矿物玻璃，能够改善它们的透明度和其他性质。

以硅有机化合物为基础的特殊配剂，能用来胶合玻璃丝和玻璃布，这使得应用这些材料来制造玻璃塑料型的各种制品，发现了新的可能性。这些制品具有良好的机械强度和化学稳定性。

被称为“西龙(Силон)”的硅有机化合物(二烷氧基二氨基硅烷)，在生产特殊的水泥、石棉、陶瓷和玻璃的制品方面，有着重要的实际应用。

上面不过是极简略地罗列一下在硅酸盐工业的各个部门中硅有机化合物的应用。

在这方面还有着广泛应用的可能性，但是为了进一步的了解它们，需要进行系统的和全面的实验研究。

对于最典型的硅有机化合物，一方面它接近硅酸盐，另一方面

又接近有机化合物，因而处在中间而同时具有多聚硅酸盐和有机树脂的性质。由此，广泛地改变起始物质是可能的，同时理论上确定了合成具有一定物理化学性质和适于各种技术要求的硅酸盐产品的条件。在这些场合中，为了合成，不仅取用各种硅酸盐原料和硅有机的配料，而且改变着后者水解和缩合的条件。

Л·В·梅希略也娃[159, 419]研究了在不同温度下硅有机化合物和某些无水氧化物、金属的氢氧化物以及在组成中含有水的矿物之间的作用过程，并对此时所得产物的物理化学性质进行了测定。这些研究的结果有如下述。她确定了，当正硅酸酯和上述各化合物作用时，有大量的热放出；但是，对于不同的化合物，放热的情况是不同的，例如，对于二氧化钛和二氧化硅，根本不放热。

放热的强度，不仅与所取的无机化合物的本质有关，而且也它的颗粒的比表面大小有关（比表面愈大，放热愈多），同时又和硅有机物质的本质有关（由四氯化硅到它的衍生物，随分子量的增大而依次减小）。

由金属氢氧化物（铝、钙等的）并混以硅有机化合物而制得的试样，具有相当大的机械强度，并且随着时间的增长而增长。由单体正硅酸酯制得的试样，如果存放在干燥空气中，也发生硬化，看来这硬化是由于粘结剂和填充剂之间相互作用所引起。

进行岩相研究的结果表明，这些样品在很大程度上是结晶的，而且结晶部分的光学性质接近于文献上所載的硅酸氢钙和硅酸氢铝的光学特性。

特别是，在高温下由某些化合物所得试样的结构，与由金属氢氧化物所得试样的结构不同。根据我们的意见，这是由于：不含氢氧基的无机物质实际上不和硅有机化合物发生作用，至少在不太高的温度下是如此，而只起了一个简单填充剂的作用。

这些结果和其它在这方面进行的实验研究[412, 413]完全相符。

在一般情況下，用硅有機化合物來制取硅酸鹽材料時，為了制得高質量的成品，其必要條件為：

1) 使起始的硅酸鹽原料預先達到高分散度，并用合適的方法研究它的分散度，顆粒的比表面，吸附性質，重結晶現象，吸收氣體的情況、可塑性等；

2) 嚴格地保持起始物質合適的相組成和物理化學組成的不變；

3) 保證制取合適材料的工藝規則良好地執行；違背必要的工藝過程條件，可以導致生成具有不同相組成的材料，即使它們的化學組成是一樣的。

如果在普通有機的或無機的化合物中配入具有活性官能團的（例如： $-OH$ ， $-OC_2H_5$ 等）硅有機化合物，那末在這混合物的上述組份間會發生化學變化。如果沒有活性官能團，那末有機或無機的化合物都只起了簡單填充劑的作用。在高溫下，當然，起始物質會發生更加劇烈的變化。

例如，將磨成粉的石英和硅有機化合物混合并加以工藝處理時（不需用高溫），兩者之間不發生任何化學作用——此處石英粉只作為簡單的填充劑。如果將未經煅燒的硅酸鹽（含有游離的羥基）和烷基烷氧基硅烷混合，那末在硅酸鹽和硅有機化合物之間，由於硅酸鹽的羥基的作用，就發生了化學結合。

在最簡單的硅有機化合物中，已經在硅酸鹽材料和建築材料工業中獲得應用的，首先要數正硅酸酯。

正硅酸酯可以在制取膠凝物質、陶瓷和特殊制品等方面作為粘結成分來使用；也可以在浸漬人造石、多孔材料、織物、紙張、棉花和木材等方面應用(58)。正硅酸酯的轉化產物，可使上述材料具有不透水性、減小着火性、增加機械強度并改善它們的介電性能。

在硅有機化合物工藝學歷史上，實際使用硅有機物的最早建議，就是把正硅酸酯作為粘結劑來制取含有無機填充劑的人造材料。

1900年，用正硅酸酯浸漬石棉纖維来制取制品的方法还曾取得專利〔451〕，而且用这种方法所得到的制品具有令人相当滿意的机械强度。

后来，制取能够硬化并生成人造石的混合物的工艺方法，也被研究出来了。此时，采用粉末状的硅酸和碳酸鈣作为填充剂，而且仍用正硅酸酯作为粘結剂。

現在，用硅有机化合物来为混凝土、石棉板和其它人造的及天然的材料制取耐火涂层的方法也已被研究出来了。正硅酸酯在生产石棉磚时，在生产耐火材料和电极等时，被采用作粘結剂。用硅有机化合物来浸漬石膏制品，可在一定程度上使石膏制品免于受水损坏〔159〕。

正硅酸酯也用在真空仪器的制造上。例如，用于真空管阳极涂鍍的含鍍物質，通常是用有机的粘結材料所制成。作为粘結剂，例如，采用3—5%硝化棉在醋酸戊酯中的溶液。但是硝化棉在这种場合下并不是很合适的，因为在真空管工作时它将生成含碳的鍍化合物，这就降低了鍍的消气性能。此外，在真空管排气时（阳极溫度約为600°C时），还放出大量的碳酸气。为了避免这些缺点，在制取上述真空管用的含鍍物質的粘結剂时，可以采用20%的硅酸胶体溶液；这种溶液是由正硅酸酯和它的衍生物水解而制得的。硅有机化合物粘結剂較純有机粘結剂为优的地方，在于它的牢度和热稳定性〔335〕。

正硅酸酯在建筑裝飾品和塑造裝飾品的制造上，在制取耐热和耐侵蝕介質作用的浸漬剂方面都有应用，同时又作为氧化鋁、粉末二氧化硅、氧化鍍、石墨等的粘結剂。

正硅酸酯曾被建議用来作为涂料配方中的組成部分，这种涂料适于涂刷于潮湿的抹灰墙上，使其具有耐水、耐热、快凝的能力。这样的涂料可用手或磨餅使其粉碎。

И·Д·尤金〔420〕曾建議应用正硅酸酯来使金屬表面免受腐蝕。

除了正硅酸酯以外，烷基-和芳基卤硅烷也曾获得应用，它

們被用来增强各种纖維素的、硅酸盐的和其他建筑材料的憎水性〔421〕。

将这些材料用甲基和乙基氯硅烷的蒸汽在30—50°C的溫度下处理几小时后，它們就变为憎水的、不易着火的；同时，它們的强度增加，机械性能和介电性能也都有所改善。

現在，在建筑工业和硅酸盐工业面前出現了新的問題，而这些新的問題是由現代的新技术中所提出并要求迅速解决的。

在胶凝材料的科学領域和生产上，出現了如下的問題：即如何制取新的高标号的具有不同矿物組成的水泥，使其具有强度高、硬化快、水稳定性好、耐硫酸盐、耐久且耐热和耐冻等等特点。

其次一个問題是如何最合理地使用爐渣，以生产高質量的胶凝材料、絕热材料、筑路材料和磚瓦等。

广泛地发展住宅和工厂建筑，提出了如何生产各种新的建筑材料的問題。

重要的問題还有：用純氧化物（金屬的）来制取高耐火度材料的生产問題、化学工业用瓷器的生产問題、建造石油工业中非金屬的石油貯器的問題、生产石棉水泥制品和研究出一些制取特殊陶瓷材料的方法問題。

摆在玻璃工业面前的重要任务，就是如何生产出特殊玻璃和玻璃制品，使其具有高度的化学稳定性和热稳定性、良好的机械强度和其他有价值的性质。

特別应当注意的是用玻璃棉、玻璃布、泡沫玻璃、石棉、云母、滑石来生产絕緣材料的問題。

最后，十分重要的任务是合成一些硅酸盐和制取石棉和云母的代替品。

在解决这許多問題的时候，采用硅有机化合物可以大有帮助〔165、333、334、422〕。

用硅有机化合物来处理硅酸盐材料和建筑材料的方法，可分为好几种，属于这些方法的有：

用挥发性硅有机化合物的蒸汽将硅酸盐材料和建筑材料进行

表面处理:

用液体硅有机化合物或由其制得的漆把硅酸盐材料和建筑材料的表面进行涂复;

用液体硅有机化合物浸渍多孔材料及其制品;

将硅有机化合物加至用以制取硅酸盐材料和建筑材料的原料中;

用硅有机化合物处理硅酸盐材料和建筑材料的联合法(一方面加至原料中,另方面又进行表面处理和浸渍等)。

上述每一种方法都有它的意义和特点。

用挥发性硅有机化合物蒸汽或液体聚合物对硅酸盐材料和建筑材料进行表面处理时,可以达到如下的目的:使材料不透水、不滴水、对周围介质的侵蚀作用更稳定、更耐久。

用液体硅有机化合物来浸渍多孔的硅酸盐材料、建筑材料及其制品时,可以使这些材料形成整块、更加坚牢、不透液、不透气、对水和酸稳定。

把硅有机化合物作为组份加至硅酸盐材料和建筑材料的原料中,目的系使这些材料有更好的水稳定性和机械强度,以改善其介电性能、同时也使得它们更耐久。

联合法用硅有机化合物处理硅酸盐材料和建筑材料、可以获得最佳的效果,此时这些材料具有所希望的殊特性并且具有更长的使用期限。

§4 用挥发性硅有机化合物蒸汽对硅酸盐材料和建筑材料进行表面处理

各种建筑材料与建筑物长期在水的作用下,能在很大程度上降低它原有的性能,并使其过早损坏,以致使国民经济遭受极大的损失。在大气残渣的影响下,房屋的木材部分腐朽,抹灰剥落,石膏与石灰建筑制件破坏,陶瓷绝缘材料的介电性能变坏等。

很多原因可以说明水的破坏作用,其中主要的有如下述。

浸入到各种材料气孔中的水，溶解了这些材料中的某些可溶組成部分，并逐漸破坏它們之間的粘結。这样就导致由于这些材料各組份間胶結力的削弱而引起的强度下降。

很多建筑材料的特点是具有較大的气孔率，因此水很容易浸入其中。浸入的水，除了溶解作用以外，尚能轉移至气孔中促进建筑材料的破坏，就象水流与溪水破坏山岩一样。

牆、樓板、各种陶瓷的、水泥的、石膏的、混凝土的以及其他建筑物的受潮在冬季是特別有害；此时，水在材料的气孔中冻结，由于膨脹而产生較大的压力，引起材料原有結構的破坏，甚至使其发生开裂与破坏。同时，建筑构件的經常受潮会促使发霉腐朽，引起金屬与非金屬材料的銹蝕，改变外形并降低了它們的强度。

在很多情况下，水使原材料发生水解作用，随着水解而使它发生深刻的化学变化。水浸至多孔材料中的程度愈深，有害作用也就愈大。

最后，即使当水不直接参与任何反应，不溶解材料的組成部分和不深入其內部，但它对化学过程进行的影响仍然会强烈地表現出来，因为化学过程在无水时几乎不进行或者进行得很慢。

因此，为了使由建筑材料与硅酸盐材料所构成的建筑物与制件保持原有强度，并延長其使用年限，必須保护它不受水的作用。

几百年来，人类早就找到了防止水对金屬、木材、紙板、紙、布、皮革以及各种硅酸盐建筑材料破坏作用的可靠方法。

为了这个目的，目前还采用各种不同的有机或无机物質的复盖物与浸漬剂：如石油工业产品，树脂、瀝青、漆与矿物涂料，氟硅氢酸的盐等。

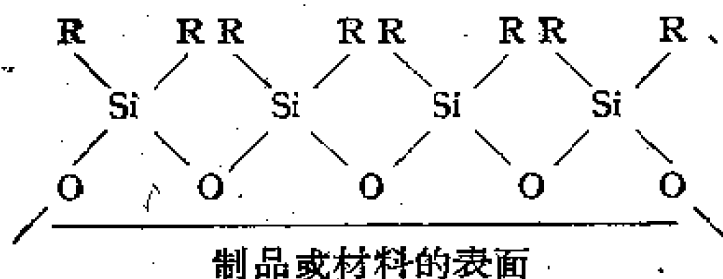
应用某些硅有机化合物是防止水对各种零件、装置、建筑物以及材料起有害作用的一种可靠方法。用适当的硅有机化合物将上述物件进行表面处理，这对物件的外形并没有影响，而且能使其具有憎水性，使其不被水所湿润和不透水。

用硅有机化合物对硅酸盐材料和建筑材料进行表面处理，实际上是基于硅有机化合物在水中的不溶解性和它所形成的具有独特性能的表面膜。

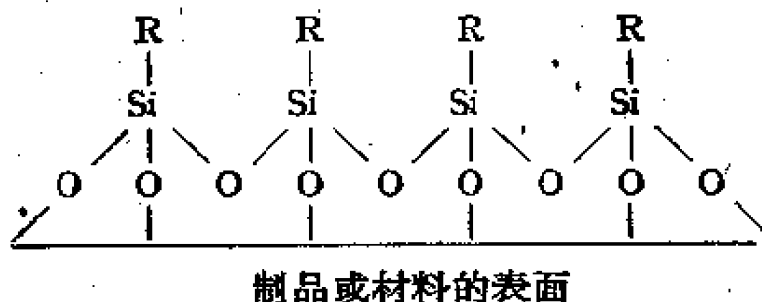
这些表面膜的殊特性能是由定向的碳氢基团所引起的，因为它具有与石蜡相同的憎水性能。当使任何材料或制品的表面具有聚硅氧烷薄膜的时候，烷基或芳基聚硅氧烷组成中所含的碳氢基团，就采取与材料表面相反的方向，也就是向着周围介质的方向。

硅氧键则相反，因为它排列在材料的表面，使得制品就复盖了一层憎水膜（这方面和石蜡相似）。

在这种情况下，硅氧烷键与碳氢基团的定向，可以用下图表示：



或者：



在最简单的情况下，将陶瓷、玻璃、纤维或木质制品事先清理干净并使其潮湿，然后用挥发性的硅有机化合物处理，例如用甲基或乙基氯硅烷的混合蒸汽使与制品充分作用。此时，在被处理材料的表面形成了一薄层硅有机聚合物的薄膜。此薄膜的形成是由于吸附在起始物质表面上的烷基氯硅烷的水解，和此时生成的烷基硅醇的缩合作用。为了获得牢固的硅有机聚合物的防水膜，必须预先很仔细地清除掉被处理制品上的杂质，并使其保

存在潮湿空气的小室里。

硅有机化合物能够以极薄的防水层复盖于材料的表面上。这一点，还是近年来的发现。

在文献上，曾經介紹了一个有趣的測量方法〔423〕，这个方法曾被用来測量 烷基氯硅烷蒸汽 在某些材料表面上所形成的薄膜。

作为优質仪器中絕緣体的皂石，在它表面上的薄膜厚度达 1.9×10^{-5} 厘米，而每个 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 鏈节的厚度为 6×10^{-8} 厘米；因此，在这种情况下，薄膜的厚度近于 $1.9 \times 10^{-5} : 6 \times 10^{-8}$ 厘米，也就是大約300个分子层。吸附在石英和玻璃上的水膜，它的厚度約等于 100 个分子层的厚度（水膜的实际厚度与周圍空气的相对湿度有关）。由此，可以得出結論，即甲基氯硅烷的蒸汽与吸附水的反应是近乎一个分子对一个分子。因为，每个二甲基硅烷鏈节的面积等于 21×10^{-16} 厘米²，則一克分子二甲基二氯硅烷所生成的單分子薄膜，它的面积应为 $21 \times 10^{-16} \times 6.06 \times 10^{23} = 1.27 \times 10^8$ 厘米²（其中 6.06×10^{23} ——为亞弗加得罗数）。

因此，少量的烷基氯硅烷的蒸汽就能使被处理制品的很大面积上具有抗水膜。除了硅酸盐材料以外，木材、紙板、紙、棉布与毛織品等也能用类似方法处理。

沉积在硅酸盐材料和建筑材料表面上的硅有机聚合物的薄膜，不会被有机溶剂洗掉，也不会被肥皂水洗去。只有化学活性試剂，即碱，强的无机酸，氟氯酸等才能对它起作用。

用硅有机化合物蒸汽处理过的硅酸盐材料，随着憎水性能的提高的同时，它本身的介电性能也显著地改善〔63〕。

由表28看出，用石蜡浸漬的憎水制品可以提高材料的水稳定性，而用烷基氯硅烷进行处理能得到更好的結果。

上述方法被用来处理硅酸盐材料，尤其是为了获得供无綫电用的优質絕緣子以及水稳定性的建筑材料。許多研究人員曾經用硅有机化合物进行了各种材料的表面处理〔63, 67, 343, 421, 423—430〕。

憎水制品处理方法对其电气性能的影响

表 28

憎水制品的处理方法	制品的电阻 (欧姆·厘米)		
	原始状态	在98%湿度的情况下保持18小时以后	在露点时
未經处理	10^{13}	$6.2 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$
用石蜡浸渍	10^{13}	$3.5 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$
用乙基三氯硅烷蒸汽处理	10^{13}	10^{13}	$6 \cdot 10^{10}$

应该特别注意 B·H·杜尔果夫, M·Г·伏龙柯夫不久以前所发表的研究报告〔431〕(在以日丹诺夫命名的列宁格勒大学里进行的)。

他们曾用相当挥发的硅有机化合物的蒸汽(特别是甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷)在室温或较高温度下对各种材料进行了憎水处理。

§ 5 用液体硅有机化合物涂复硅酸盐材料和 建筑材料的表面

当不可能用挥发性硅有机化合物的蒸汽来处理硅酸盐材料时,或者在很少有效的情况下,就采用液体硅有机化合物来复盖它的表面。

可以用各种方法进行复盖。第一种方法是:在硅酸盐制品的表面,使其具有薄层的液体硅有机聚合物或者是它的溶液(在适当的溶剂中),然后将制品在 200°C 以上的温度下加热。此时,排除了挥发产物,形成了硅有机聚合物的薄膜,而且牢固的粘附在制件的表面上;此薄膜不溶于有机溶剂也不会被肥皂水洗去。如在较低温度下干燥,则需要较长的时间。

第二种方法是:使硅酸盐制品的表面上具有一层硅有机漆。硅有机漆系溶解改性硅有机树脂于挥发性溶剂中而制得。在硅酸盐材料表面复有漆的情况下,溶剂挥发掉而在材料上残留着高分子硅有机化合物的薄膜。由这种方法所制得的薄膜不会和制品的

表面发生化学結合。

第三种方法是：基于用硅有机化合物的水溶液（乳濁液）来处理材料，或者将硅有机化合物加至材料的組份中（甲基硅酸钠，低分子的甲基硅三醇聚合物等），使得水泥、混凝土，石膏、抹灰、建筑石材与磚瓦具有憎水性。

也有用聚硅氧烷油的水乳液来使紡織品、紙張等具有水稳定性。用液体硅有机化合物复盖云母块、特种陶瓷制品、玻璃纖維等。由这种方法所制得的电絕緣材料具有良好的介电性能。

除了用烷氧基聚硅氧烷和烷基-及芳基聚硅氧烷来达到上述目的外，也可以将硅有机化合物与普通树脂、瀝青、合成的含氧酸、酯、酮、酚、胺等縮合的中間产物配合使用。

以硅有机化合物制成的漆与树脂浸漬硅酸盐材料和建筑材料，能使这些材料具有憎水、不透水的特殊性能；这种方法还可以应用在細陶瓷、建筑陶瓷、石棉水泥和水稳定性石膏制品等的生产上。

例如，經液体硅有机化合物或它的蒸汽处理过的玻璃，就失去了被水湿润的性能。水在这种玻璃表面上不会漫流而形成圓滴（图47），所形成的临界潤湿角等于 $90-110^{\circ}$ ，而水在石蜡上的潤湿角等于 105° ，在淨玻璃上（未經憎水处理的）它接近于 0° 〔430〕。

水在未經处理的与用硅有机化合物处理过的各种不同材料表面上所形成的临界潤湿角有着很大差別（图48）。憎水玻璃的表面电阻增加，而且能長時間地在潮湿空气中保持不变，然而潮湿的普通玻璃的导电率要比憎水玻璃高至1000倍以上〔343，423，428〕。

因此，可以采用憎水的玻璃和玻璃纖維作为电絕緣材料。

憎水玻璃纖維与玻璃布，再配以硅有机漆、树脂与耐热胶就成为一種极其优良的电絕緣材料。用硅有机化合物使金屬与玻璃进行表面处理，从而大大降低冰对这些材料表面的附着力〔432〕，这对汽車与飞机的运行具有重大的意义。

有机漆、涂料、树脂与胶的特征是对憎水玻璃具有高的附着力。因此,憎水玻璃板可以用有机胶来粘結,但对純玻璃却不行。

在苏联,用硅有机化合物来使建筑材料憎水化的第一次实验是在列宁格勒实现的〔431〕, 这是为了保护俄罗斯博物館的大理石宮庭。

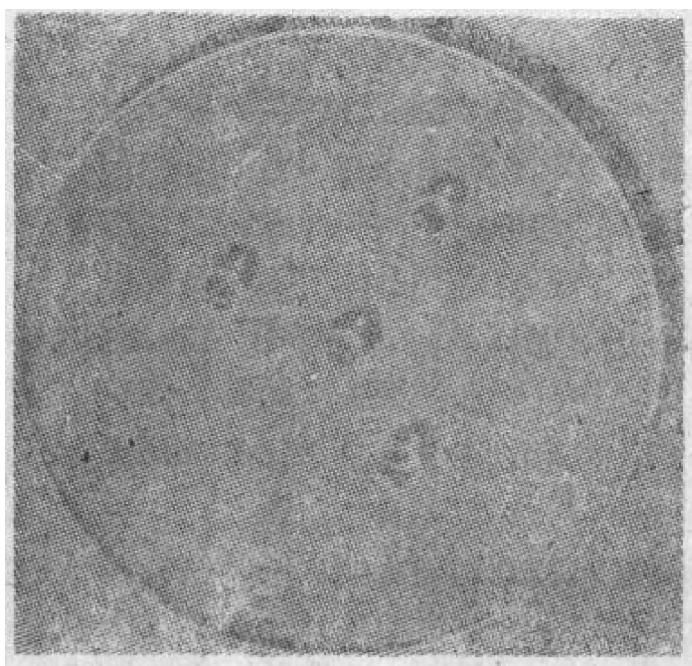


图 47 憎水玻璃上的水滴



图 48 水在未經处理(左)和用硅有机化合物处理过的(右)材料表面上,所形成的临界潤湿角

§ 6 用液体硅有机化合物浸漬 多孔材料与多孔制品

用液体硅有机化合物浸漬多孔硅酸盐建筑材料及多孔制品,是基于这种液体能够順着起始材料的毛細管与气孔渗入主体。此

时,硅有机化合物发生水解作用并縮合。縮合的最后結果形成含有大量氧化硅的凝胶,并完全堵塞了浸漬材料的毛細管与微气孔,使得材料具有不透水性,高的热稳定性,低的易燃性和良好的机械强度。这种性質的获得是由于在建筑材料的表面以及在建筑材料的可渗微气孔中形成了聚合的硅有机化合物,而它对周圍介質的侵蚀作用是稳定的,而且当制品损坏时它能形成不溶于水与酸的正硅酸聚合物,阻止了被处理材料的繼續损坏。

在另外的情况下,也可能采用硅有机化合物(在揮发性溶剂中)的稀溶液来进行多孔材料的浸漬。此时,随着揮发溶剂的揮发,材料的微气孔与毛細管复上一层憎水的薄膜,使制品与建筑零件失去了被水潤湿的可能性。

应该指出,正硅酸酯或其它硅有机化合物皂化时所形成的含有大量氧化硅的凝胶,具有高度的活性。进入到制品微气孔中的活性态氧化硅,不仅起着填充剂的作用,而且也能够参加硅酸盐材料結構成型的复杂物理化学的过程。

当采用易流动的單体硅烷化合物,或者濃度为1—5%的較复杂的硅有机化合物在苯、酒精或煤油中的溶液来进行多孔材料的浸漬时,溶液能够渗入至极端細小的微气孔和毛細管中(高分子与高粘度的硅有机化合物不能渗入到这些細孔中)。用刷子或噴霧器,或者将制品浸入盛有硅有机化合物或硅有机化合物溶液(任一种有机溶剂)的容器中,都可以进行制品的浸漬。

如果,預先排除掉材料或制品气孔中的空气,而后利用压力来促使硅有机化合物渗入到材料的气孔中,則浸漬可以获得更加良好的結果。

将先抽真空再在压力下浸漬的多孔制品,从容器中取出,使多余的液体流掉,而后将制品置空气室中干燥,待干燥后再重复浸漬过程。为了更好地堵塞微气孔,可以使最后浸漬和干燥了的制品經受潮湿空气的作用。

多半采用正硅酸酯、烷氧基氨基硅烷、烷氧基硅烷的衍生物、甲基三氯硅烷溶液,硅酸甲酯、水溶性甲基硅三醇的聚合物

等作为浸漬物質。

可以采用上述化合物来浸漬陶瓷材料与水泥制品、石棉紙、空气冷却的干式变压器綫圈、布、紙、棉花以及木材等。硅有机化合物的浸漬也能提高石膏制品的質量。

根据B·H·杜尔果夫和M·Γ·伏龙柯夫的报导，憎水石灰石，用水浸潤一晝夜后重量不增加。非憎水矿石与此相反，几小时就被水完全浸透了。憎水大理石所渗入的水分要比非憎水的大理石少30倍。

在列宁格勒俄罗斯博物館的大理石宮庭的正面所进行的試驗証明，在光亮大理石上的拒水的憎水层經過一年半以后，仍然完全保持了本身的性質，而且对周期性的水的作用（淋洗）也很穩定。

用石灰涂料复盖并抹灰的憎水墙壁不会被雨滴渗透。但同时用普通石灰涂复的抹灰經30秒钟就全部浸透了雨滴。在石灰質憎水抹灰上的水柱（高15厘米）經24小时仍未減少，可是在非憎水抹灰上的水柱，經12小时就全部被吸去了。

§ 7 在不同材料的組份中加入硅有机化合物

往各种硅酸盐材料与建筑材料的組份中加入硅有机化合物是基于这样的性質：在常溫下，这些化合物成为其組成近似强烈脫水的多硅酸，而在升高溫度时（以后煅燒时）却形成 $(\text{SiO}_2)_n$ 类型的化合物。这些化合物填充了各种材料的毛細管与微气孔，使腐蝕性介質、水、微生物以及其他能够很快破坏材料的有害物質难以經毛細管而渗进来。如果水通过殘存的自由毛細管浸入材料，則它引起硅有机化合物进一步的水解分解。硅有机物的分子增大变長；由此，材料的气孔与毛細管完全被堵塞，水与不相干物質也就停止进入。

当碱土金屬或重金屬盐类的水溶液渗到材料的微气孔中时，硅有机化合物与这些盐类之間发生作用，其結果形成了不溶性的碱土金屬与重金屬的硅酸盐。由于这一点，盐溶液就很难繼續进

入气孔，双重交换的过程也被终止了。

在胶凝材料的组份中加入少量的硅有机化合物能改善它们的性质，提高了憎水性、不透水性、密度和可塑性，并延长了使用期限。硅有机外加剂的这种影响，可由硅有机化合物的上述特性来说明。

硅有机外加剂的这种显著影响，如同上述，也同样地表现在陶瓷制品的性能上。

在各种材料中加入硅有机化合物，除了上述的作用外，还显示了其他的影响(60, 61, 64)。

例如，硅有机外加剂对胶凝材料的作用，无疑地是与用水调和和各种胶凝物质时，各个颗粒的胶粘特征有关；它也促使砂浆和混凝土形成最密实的结合，增加制件的强度而且对胶凝材料的其它性质起着良好的影响。

将硅有机化合物加至煅烧石膏、石膏矿渣混凝土、石膏的和石灰的灰泥、石灰涂料复盖层、石棉水泥等组成中，能在它们的基础上制成憎水的，机械强度较好的，以及对大气残渣和碳酸性空气稳定的制品。

§ 8 掺加硅有机化合物以改善水泥及其制品的性质

曾经广泛地采用有机表面活性物质来改善胶凝物质的性质，如亚硫酸酒精废液或它的衍生物、石油精皂和石蜡皂等都被用来作为表面活性物质。

某些研究人员的一系列工作(433—445)证明，有机表面活性外加剂能降低熟料的硬度并提高它的粉磨效率。所引的研究资料能够说明这些外加剂对水泥的凝结以及新调和砂浆与混凝土性质所发生的影响。亚硫酸酒精废液外加剂能够提高新调和水泥组份的可塑性，降低砂浆与混凝土的需水量。加有上述外加剂的波特兰水泥硬固材料，使得闭口气孔率增大，均匀度增高，并具有石块的密度，从而改善了制品的不透水性，耐冻性以及抗天然水腐

蝕的安定性等。

已經确知，水泥的湿法粉磨进行得相当激烈，所以必須采取特殊措施以防止在粉磨过程中和以后儲存时水泥砂浆的凝結。其中的一个措施就是加入有机的表面活性物質(稳定剂)。在各种水泥粉磨时加入 2 % 的亞硫酸酒精廢液作为稳定剂，則水泥的初凝時間將延緩好多倍。

加有憎水外加剂的水泥在性質上会发生本質上的变化。

憎水的有机表面活性物質在水泥顆粒上由于复上一层薄的“吸油的”表面吸附层，因此使水泥具有一系列的特殊性質〔441〕。

憎水水泥粉經長时期甚致在潮湿介質中保存也不吸湿，并且保存着本身的活性。由憎水水泥制得的硬固砂浆与混凝土具有高的不透水性与耐冻性，低的毛細吸水作用与吸水性。

硅有机化合物外加剂对水泥性質的影响在一定程度上相似于上述有机表面活性外加剂，但硅有机化合物尚具有特殊作用。

用硅有机化合物来改善水泥及其制品的性質，可在水泥粉磨或用水調和时，將硅有机化合物加到水泥組份中，当然也可以用表面处理 and 浸漬多孔水泥制品的方法。

可以利用各种硅有机化合物，以及它們的溶液、乳濁液来达到上述目的。例如，欲使水泥具有憎水性能則可采用容易水解的單体硅有机化合物(如烷氧基硅烷、烷基-和芳基烷氧基硅烷、烷基-和芳基鹵代硅烷、烷基-和芳基硅烷、以及聚硅烷、聚硅胺、用硅有机化合物改性的一般有机化合物与树脂的初期縮合产物)。此时用水、汽油、火油等作为溶剂。

对于改善水泥制品与混凝土的性質，硅有机化合物首先成功地用在非金屬的石油庫建筑上〔446〕。在这种情况下利用硅有机化合物的优点是：許多硅有机化合物不仅对石油稳定而且对地下水也是憎水的。

K. A. 安特里阿諾夫用噴霧的方法，將正硅酸乙酯或烷基代正硅酸乙酯噴在空气干燥后的厚35毫米、直徑为 150 毫米的水泥

餅上,并将浸漬后的試餅在高湿度的空气中放置12小时。以后,重复浸漬二次。然后在2个大气压的压力下测定水和汽油透过試餅的速度,以檢驗試餅的透水性。試驗結果列于表29中。

用硅有机化合物处理过的水泥

試餅的透水性与透油性

表 29

硅有机化合物的名称	分 子 式	浸漬后的水速度 (厘米 ³ /秒)		浸漬后的透汽油速 度(厘米 ³ /秒)	
		二 次	三 次	二 次	三 次
四甲氧基硅烷	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	未 透	未透	1.2×10^{-8}	未透
四乙氧基硅烷	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1×10^{-7}	未透	2×10^{-7}	未透
四丁氧基硅烷	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	3.7×10^{-7}	未透	6.8×10^{-7}	未透
乙基三乙氧基硅烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	未 透	未透	0.8×10^{-8}	未透
三乙氧基氯硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$	4.2×10^{-8}	未透	1.4×10^{-7}	未透

注:未經硅有机化合物浸漬过的試餅,它的渗透速度为:水—— 1×10^{-8} (厘米³/秒),汽油—— 6×10^{-8} (厘米³/秒)。

由表中数据看来,經两次浸漬后的水泥餅已經成为不透水的試餅,对于汽油,只需用硅有机化合物將試餅浸漬三次就变为不透的油了。

Е·П·蓀柯娃曾經研究过用正硅酸四乙酯和它的不完全水解产物以及乙基与苯基聚硅氧烷树脂的甲苯溶液浸漬过的耐酸水泥的性質。也曾將水泥的立方体,試餅以及小型的模型容器加以浸漬。进行了水泥强度、渗透性的試驗,并且研究过样品存放在侵蝕介質后所引起的这些性能的改变。

已經肯定,經硅有机化合物浸漬过的水泥制品,它的性質比未經处理或用任何其他物料处理的制品有显著的改善。

例如:用乙基与苯基聚硅氧烷树脂浸漬后的水泥,它的耐压强度范围提高近1.5倍(由200公斤/厘米²到290—340公斤/厘米²)。用四乙氧基硅烷浸漬后即能完全消除矿物酸水溶液的渗透,也能消除有机溶液的渗透。如同作者所指出,借助于硅有机化合物完

全能够消除耐酸水泥制品的主要缺点——它的多孔性。

用硅有机化合物来消除水泥的透水性比采用其他方法具有一系列的优点。这些优点是：

不需要改变水泥的組成；

保护层厚，当表面經受机械损坏时也能保証不透水；

保护层的耐热性高；

制品的制造工艺簡單。

П·Я·伏尔果夫，В·И·赫拉莫娃等在莫斯科門捷列夫化工学院里曾經从事过硅有机化合物外加剂对水泥性質影响的研究。研究指出，加入硅有机化合物外加剂，实际上能够改善水泥、新調和砂浆、混凝土及其制品的性質。

很多由水泥所制备的建筑材料，由于本身具有气孔，当長时期受水作用时就会逐渐损坏，而用硅有机化合物就能显著地提高它們的憎水性能。不說別的，就这一点而言，它是延長了水泥制品的使用寿命。

利用耐气候性測定仪对各种建筑材料的研究指出：憎水材料經4—5年以后仍然保持着它的保护作用〔431〕。

§ 9 以硅有机化合物为基础所制得的 石膏制品的性質

天然石膏是一种便宜而漂亮的裝飾材料〔447〕。在建筑业中它具有重大意义。但是由于它在水中的溶解度比較大，所以目前天然的与煅燒的石膏在建筑上的应用是有限的，尤其是在外部建筑以及裝飾品方面。当水洒在石膏上时，就会被浸透并显著地失去它本身的机械强度而溶解于水。因此石膏的应用受到限制，它只能应用在不受水作用的地方。浸漬或复盖瀝青的制品可以降低水的损坏作用，但它使石膏制品的外貌不美观。

用硅有机化合物对石膏制品进行表面处理或使石膏制品浸漬硅有机化合物，以及将硅有机化合物加入石膏原料的組份中就能使石膏具有必要的机械性質与憎水性質。

Л. Б. 梅希略耶娃曾經研究了硅有机化合物对石膏样品的机械强度以及透水性方面的影响。試驗时, 将石膏制成尺寸为 $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ 厘米的立方体, 并将其浸沒在硅有机化合物中 5 分鐘。她曾应用 SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 以及烷氧基聚硅氧烷作为浸漬剂。这种石膏样品的試驗結果列于 30 与 31 表中。

硅有机化合物对石膏样品机械强度的影响

表 30

試样号码	用以浸漬的硅有机化合物的分子式	耐压强度范围 (公斤/厘米 ²)		
		3 昼夜后	7 昼夜后	28 昼夜后
1.2	—	75(40)*	85(32)	115(10)
3.4	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	85(65)	97(80)	130(107)
5.6	$[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_n$	102(65)	100(70)	110(66)
7.8	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	78(90)	90(75)	117(73)
9.10	$[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n$	80(80)	100(75)	112(70)
11.12	SiCl_4	70(68)	98(65)	115(59)

*第一个数字表示样品保存于空气中, 而括号中的数字表示样品浸沒在水中。

用硅有机物质浸漬过的石膏試样的透水速率

表 31

試样号码	硅有机化合物分子式	透过的水 (以厘米 ³ 計)			
		1 昼夜后	5 昼夜后	10 昼夜后	15 昼夜后
1	—	11.5	70	155	225
2	SiCl_4	3.5	32	99	186
3	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	2.5	16	40	66
4	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	3.0	22.5	55	82
5	$[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_n$	—	—	0.5	1
6	$[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n$	—	—	2	5.5

比較表中的数据，証實了浸漬組份的应用对提高石膏抗損能力的显著影响。

由表中的数据看出，用硅有机化合物来浸漬石膏样品能显著地降低石膏的透水性。用烷氧基聚硅氧烷浸漬可获得最好的指标。用硅有机化合物来浸漬石膏样品，主要是防止它們在水的作用下遭到损坏。这些复盖剂被建議用在石膏建筑零件的浸漬上。

用5%甲基三氯硅烷汽油溶液处理而得的憎水天然石膏石能不被水潤湿（图49），并能降低石膏在水中的可溶性达10倍。由于这一点，石膏也可以用在地下車站与屋面的外部修飾与裝飾方面〔431〕。

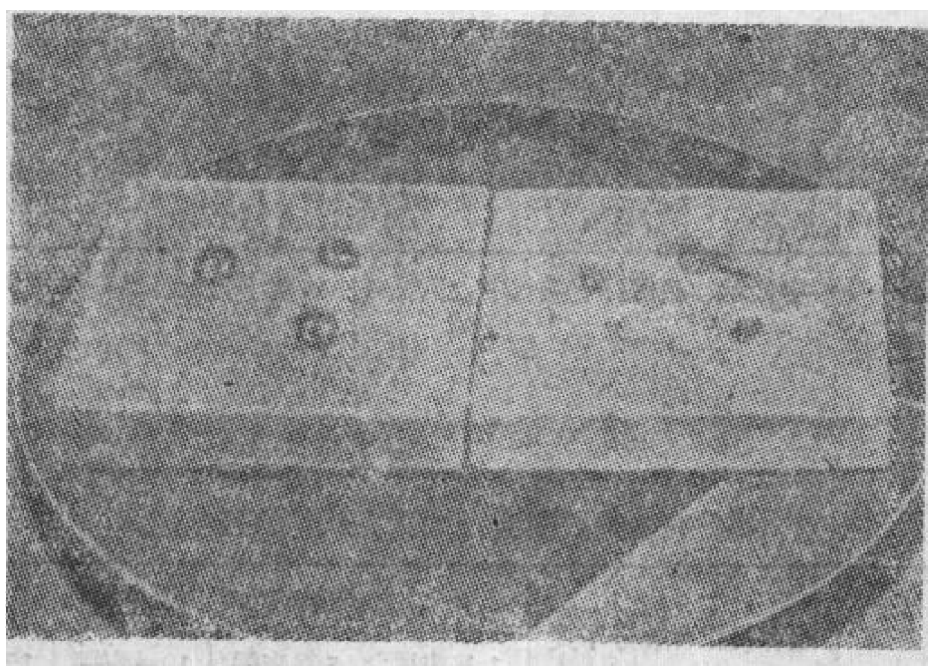


图 49 水滴在憎水天然石膏石上（用硅有机化合物处理的（左））与非憎水石膏石上（右）的情形

經過处理的煅燒石膏、石膏矿渣混凝土和类似材料，其特征为具有良好的水稳定性，它在雨中14小时只透水0.6%，而此时非憎水石膏在雨中仅15—20分鐘已透水約20%。

§ 10 光 学 透 光

水、酸与碱对玻璃有破坏作用。在水和水汽的长期作用下玻璃表面失去光泽，同时由于硅酸盐玻璃与水相互作用而使玻璃表面复上一层白色薄膜。

在硅有机化合物的作用下，玻璃表面变为耐蚀与憎水的表面。因此普通玻璃与光学玻璃的表面就不会混浊，也不会被水润湿，并且能保持本身所原有的介电性能。

所以用硅有机化合物所制备的憎水玻璃可以广泛地应用在实验室的各种仪器上。科学研究与生产上应用该种仪器对工作是很有利的，因为它能消除不可避免的测量错误，提高读数的精确度，缩短分析过程的时间。但最主要的还在于玻璃不会被腐蚀，也就是与水、酸、碱作用时不致遭受破坏。由于这一点，它还可消除由于采用普通玻璃仪器而产生的不可避免的误差与不精确的一个根源。

憎水玻璃对于汽车、玻璃航空仪器、眼镜等具有重大的意义。最后，用硅有机化合物处理玻璃在医学上也获得应用，例如，使储存或输送血液或各种血清所用的玻璃容器与仪器憎水。

对于И·В·格列宾西科夫院士[448]提出的所谓“光学透光化”过程，应用硅有机化合物具有重大的实际意义。

“光学透光”意味着在光学玻璃的表面形成一层减少玻璃表面反射光量的薄膜。

问题在于投射在光学玻璃表面的光线，大部分虽都透过玻璃，但部分光线仍由玻璃表面反射而出（象由镜面上反射而出一样），因此目力所观察到的形象就多少失去了它本身原有的亮度。

由一块光学玻璃表面反射而损失的光线是相当微量的。但是在应用由几块光学玻璃制成的复杂光学仪器时，这种损失就显著的增加了。因为每一块玻璃都要反射部分入射光。

例如：潜水艇所用的潜望镜中，反射损失约为进入光线的四

分之三；除此以外，由于多次的反射，相当部分的光束被散射并且在象景上产生背景，降低了它的形象性。

因此，“光学透光”是非常有实际意义的。

光学玻璃表面的薄层能促进反射光总量的减少，因而相应地增加了透入光线。在理想情况下，光线能无反射地透过该薄层。

在A·A·列别捷夫院士的实验室中，曾经研究并改进了“光学涂膜”的物理方法〔449〕。此方法所根据的原理是在真空下使光学玻璃的表面具有一层氟化物的薄层。该薄层是在特制的小室中（放着欲涂膜的透镜），使涂有氟化钙或氟化镁的由难熔金属所制的丝或带发生灼热而形成的。在该实验室中也研究了光学涂膜的化学方法。

由于И·В·格列宾西科夫院士的工作，成功地获得了能降低光线损失至一定量的薄膜。

使玻璃表面具有硅有机化合物薄层的原理，是由于硅有机化合物的水解与热分解。

И·В·格列宾西科夫和他的同事们曾经研究了用四乙氧基硅烷与四氯化硅水解及四乙氧基硅烷热分解方法所获得的薄膜对玻璃表面及其性质的影响。

И·В·格列宾西科夫、Н·В·苏以科夫斯卡娅以及Т·А·欧蓓克诺娃研究了在玻璃表面上获取双层膜的方法。他们的处理方法是先在四氯化钛的蒸汽中，而后用四乙氧基硅烷水解的方法使涂复第二层膜。

光学透光的方法载于И·В·格列宾西科夫，А·Г·符拉索夫，Б·С·涅保伦特，Н·В·苏以科夫斯卡娅的著作中〔448〕。

参 考 文 献

1. Д. И. Менделеев. Основы химии. Госхимиздат, 1948.
2. В. Н. Меншуткин. Курс общей химии (неорганической). Госхимиздат, 1933.
3. Я. Михайленко. Эволюция наших представлений о химических элементах, атомах и молекулах за последнее время. ГНТИ—Украина, 1935.
4. В. Н. Некрасов. Курс общей химии. Изд. 9-е, Госхимиздат, 1952.
5. К. С. Евстропьева и Н. А. Торопов. Химия кремния и физическая химия силикатов, под ред. Д. С. Белянкина. Промстройиздат, 1950.
6. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, 1951.
7. Ю. М. Бутт, М. А. Матвеев, Г. Н. Дудеров, Г. Г. Сеитоврин, под ред. П. П. Будникова. Общий курс технологии силикатов. Промстройиздат, 1948—1949.
8. И. И. Китайгородский. Стекло и стекловарение. Госпромстройиздат, 1950.
9. П. П. Будников, А. О. Бережной, И. А. Булавин, Б. М. Гриссик, Г. В. Куколев, Д. Н. Полубояринов. Технология керамики и огнеупоров. Промстройиздат, 1950.
10. В. Н. Юнг. Основы технологии вяжущих веществ. Промстройиздат, 1951.
11. Ю. М. Бутт. Технология цемента и других вяжущих материалов. Промстройиздат, 1949.
12. В. С. Швецов. Введение в химию кремния. Гизлегпром, 1934.
13. О. К. Вотвинкин. Введение в физико-химию силикатов. Гизлегпром, 1938.
14. Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лапин. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1949.
15. В. Соболев. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского гос. ун-та, 1949.
16. А. И. Августиник. Физическая химия силикатов. Госхимиздат, 1947.

17. И. Ф. Пономарев, Обзор работ по кремневым соединениям, ЖРФХО, 46, 29 (1911); Труды Гос эксп. ин-та силикатов, № 9, 6 (1929); Труды Всес. научно-иссл. ин-та стройматериалов, минерального происхождения, № 2, 1 (1931); Изв. ВЛХ, № 2, 21 (1946).

18. Г. Реми, Учебник неорганической химии, под ред. В. М. Беркаштейна, Госхимиздат, 1933.

19. П. П. Шорыгин, Курс органической химии, Госхимиздат, 1940.

20. А. Е. Чичибабин, Основы начал органической химии, под ред. П. Г. Сергеева, Госхимиздат, 1953.

21. В. В. Тарасов, Стекло и керамика, 2, 6, 1954.

22. И. И. Кытайгородский, Стекло и кристаллокерамика, Изд. «Знание», 1958.

23. F. Wöhler, H. Buff, Ann., 103, 218, 1857.

24. F. Wöhler, H. Buff, Ann., 107, 112, 1858.

25. A. Stock, C. Somieski, Ber., 49, 111, 1916.

26. М. Г. Воронков, Химия кремнеорганических соединений в работах ученых и советских ученых, Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952.

27. C. A. Kraus, W. N. Greer, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2629, 1922.

28. A. Stock, C. Somieski, Ber., 50, 1879, 1917.

29. E. A. Bassett, H. G. Emblem, H. Frankel, D. Ridge, J. Soc. Chem. Ind., 67, 17, 1948.

30. J. W. Jenkins, H. W. Post, J. Org. Chem., 15, 556, 1950.

31. H. Gilman, S. P. Massia, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1128, 1946.

32. R. N. Meach, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1880, 1946.

33. H. Gilman, R. V. Young, J. Org. Chem., 1, 315, 1936.

34. H. Gilman, G. E. Dunn, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4499, 1951.

35. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1100, 1947.

36. H. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 69, 188, 1947.

37. П. С. Шангаревич, Acta phys. Chim., 2, 633, 1935.

38. Н. С. Семенов, Acta phys. Chim., 9, 453, 1938.

39. Muassan, C. R., 138, 569, 1904.

40. Kautski, Z. anorg. Chem., 117, 1910.
41. И. И. Искольдский и Т. Г. Шохор, ЖПХ, 19, 693, 1946.
42. H. Gatterman, Ber., 22, 186, 1889; A. Besson, H. Fournier, C. R., 151, 1055, 1910.
43. A. Stock, C. Somieski, Ber., 51, 989, 1918.
44. A. Stock, C. Somieski, Ber., 52, 695, 1919.
45. H. N. Warren, Chem. News, 60, 158, 1889; 66, 113, 1892.
46. G. Martin, J. Chem. Soc, 105, 2839, 1914.
47. К. А. Андрианов, ДАН СССР, 28, 66, 1940.
48. W. Schumb, E. Gamble, Inorg. Syntheses, 1, 42, 1939.
49. П. П. Будников, Э. И. Креч, ЖПХ, 9, 1225, 1936.
50. П. П. Будников, Е. А. Шилова, ЖПХ, 2, 672, 1926.
51. Э. И. Креч, ЖОХ, 7, 1249, 1937.
52. В. И. Спицын, Z. anorg. Chem., 189, 337, 1930.
53. Н. К. Антоневич, Труды ВНИК, № 45, 3, 1934.
54. E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 67, 963, 1945.
55. H. Gilman, G. E. Dunn, Chem. News, 52, 77, 1953.
56. C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, J. Hart, Chem. News., 41, 97, 1947.
57. H. J. Emeleus, D. S. Payne, J. Chem. Soc., 1947, 1590.
58. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1933.
59. Б. Н. Долгов, Усп. хим., 1, 625, 1932.
60. H. W. Post, Silicones and other organic silicon compounds, США, Буффало, 1949.
61. E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones (2-изд.), Нью-Йорк, 1951.
62. А. Я. Якубович, В. А. Гинзбург, Усп. хим., 18, 46, 1949.
63. К. А. Андрианов, А. А. Ждаков, С. А. Голубцов, М. В. Соболевский, Усп. хим., 18, 145, 1949.
64. К. А. Андрианов и М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнеорганические соединения, Оборонгиз, 1949.

65. Труды сессии ВНИГО силикатной промышленности за 30 лет. Пром-
стройиздат, 1949.

66. E. Krause, A. Grosse, Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen, Берлин, 1937.

67. К. А. Андрианов и О. И. Грибанова, Кремнеорганические полимерные соединения, ч. 1 и 2, ГЭИ, 1946.

68. А. В. Топчиев, Н. С. Лезнов, Н. С. Наметкин, Усп. хим., 20, 715, 1951.

69. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Усп. хим., 21, 207, 1952.

70. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Усп. хим., 22, 377, 1953.

71. J. J. Berzelius, Berz. Jahresber., 4, 91, 1823, Pogg. Ann., 1, 219, 1824, Erstedt, Berz. Jahresber., 6, 119, 1825.

72. J. Ebelmen, Ann., 52, 324, 1844; 57, 331, 1845.

73. C. Friedel, J. Crafts, Ann., 127, 28, 1863.

74. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 143, 118, 1867.

75. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 145, 179, 1868.

76. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 147, 355, 1868.

77. C. Friedel, A. Ladenburg, Ber., 3, 15, 1870.

78. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 203, 241, 1880.

79. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 159, 262, 1876.

80. C. Friedel, J. Crafts, C. R., 56, 590, 1863.

81. C. Friedel, J. Crafts, C. R., 61, 792, 1865.

82. C. Friedel, A. Ladenburg, C. R., 66, 716, 1868.

83. C. Friedel, A. Ladenburg, C. R., 68, 920, 1869.

84. A. Ladenburg, Ber., 4, 726, 901, 1871.

85. A. Ladenburg, Ann., 164, 300, 309, 1872.

86. A. Ladenburg, Ber., 5, 319, 1872.

87. A. Ladenburg, Ber., 6, 379, 1873.

88. A. Ladenburg, Ann., 173, 143, 1874.

89. A. Ladenburg, Ber., 7, 387, 1874.

90. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 21, 65, 1905; 23, 8, 83, 1907; 27, 143, 1911; 28, 243, 1912.

91. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 209, 717, 1907; 93, 198, 439, 457, 2004, 2090, 1908; 95, 302, 1909; 101, 2106, 2108, 2125, 2142, 2156, 1912; 105, 40, 679, 1914; 107, 459, 1915; 119, 647, 1921; 123, 3590, 2598, 2830, 1923; 125, 2291, 2616, 1924; 1927, 104, 2719, 2728.
92. F. S. Kipping, Chem. Ind., 21, 168, 1945.
93. F. S. Kipping, J. C. Blackburn, J. Chem. Soc., 1932, 2200; 1935, 1085.
94. F. S. Kipping, J. C. Blackburn, J. F. Short, J. Chem. Soc., 1931, 1290.
95. F. S. Kipping, N. W. Cusa, J. Chem. Soc., 1935, 1088.
96. F. S. Kipping, H. Davies, J. Chem. Soc., 95, 69, 1909.
97. F. S. Kipping, J. E. Hackford, Proc. Chem. Soc., 27, 8, 1911.
98. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., 15, 174, 1899; J. Chem. Soc., 79, 449, 1901.
99. F. S. Kipping, G. Martin, J. Chem. Soc., 95, 489, 1909.
100. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., 1927, 2734; 1928, 1427; 1929, 360.
101. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. G. Maltby, J. Chem. Soc., 1929, 1180.
102. F. S. Kipping, R. Robison, Proc. Chem. Soc., 29, 374, 1913; J. Chem. Soc., 105, 484, 1914.
103. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., 119, 830, 848, 1921.
104. F. S. Kipping, J. F. Short, J. Chem. Soc., 1930, 1029.
105. A. Stock, Ber., 49, 108, 1916.
106. A. Stock, Ber., 50, 170, 1917.
107. A. Stock, Ber., 50, 1770, 1917.
108. A. Stock, Z. Ang. Chem., 35, 341, 1922.
109. А. П. Крепков, Кремнеорганические соединения в технике, Пром-
стройиздат, 1950.
110. Ю. Н. Вольнов и Б. Н. Долгов, ЖОХ, 1, 91, 1931.

111. Б. Н. Долгов и Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 1, 330, 1931.
112. Б. Н. Долгов и Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 10, 550, 1940.
113. Б. Н. Долгов и О. К. Панина, ЖОХ, 18, 1129, 1948.
114. Б. Н. Долгов и О. К. Панина, ЖОХ, 18, 1293, 1948.
115. F. S. Kipping, Proc. Roy. Soc., 159, A, 139, 1937.
116. К. А. Андрианов, Авт. свид, №55899, 1937.
117. К. А. Андрианов, Промышленность органической химии, 6, 203, 1939.
118. М. М. Котон, ЖПХ, 12, 1435, 1939.
119. К. А. Андрианов, ЖОХ, 8, 1255, 1938.
120. К. А. Андрианов, ЖХП, № 2, 1, 1945.
121. К. А. Андрианов, ЖОХ, 16, 487, 1946.
122. К. А. Андрианов, ЖОХ, 16, 633, 1946.
123. К. А. Андрианов, ЖОХ, 16, 639, 1946.
124. К. А. Андрианов, Б. М. Брейтман, ЖОХ, 17, 1522, 1947.
125. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖОХ, 8, 552, 1938.
126. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖОХ, 8, 558, 1938.
127. К. А. Андрианов, М. А. Каменская, ЖОХ, 8, 969, 1938.
128. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖХП, № 6, 10, 1946.
129. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, М. А. Каменская, Авт. свид. №58544, 1938.
130. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ЖХП, № 11, 329, 1950.
131. К. А. Андрианов, ДАН, СССР, 82, 909, 1952.
132. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 75, 707, 1950.
133. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 80, 761, 1951.
134. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, № 4, 635, 1952.
135. А. Д. Петров, Г. И. Никишик, Изв. АН СССР, ОХН, 1128, 1952.
136. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 820, 1951; ДАН СССР, 84, 515, 1952; 89, 73, 1953.
137. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, 73, 323, 1950.

138. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, 77, 815, 1951.
139. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 564, 1952.
140. А. Д. Петров, П. С. Санин, ЖОХ, 22, 1124, 1952.
141. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН СССР, 86, 737, 1952.
142. F.S. Kipping, A. Hunter, Proc. Chem. Soc., 21, 65, 1905; C., 1930, 1905.
143. A. Ladenburg, Ann., 203, 241, 1880.
144. R. Sauer, J. Chem. Educ., 21, 303, 1944.
145. E. I. Graue, A. C. S. official reports, Chem. and Eng. News, 24, 1233, 1946.
146. A. C. S. official reports, Chem. Eng. News, 30, 4517, 1952.
147. А. П. Крашкова, ЖОХ, 20, 1415, 1950.
148. М. Г. Воробьев, В. Н. Долгов, Уч. зап. ЛГУ им. А. А. Жданова, № 155, 80, 1952.
149. А. В. Топчиев, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 490, 1953; № 4, 665, 1953.
150. L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc., 77, 770, 1955.
151. А. П. Крашков, В. А. Борк, Л. В. Мышляева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1954.
152. Справочник химика, П, Госхимиздат, 1951.
153. А. П. Крашков, Л. В. Анисимова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 35, 1947.
154. А. П. Крашков, Г. С. Петров, ЖХП, № 8, 10, 1944.
155. Г. Ф. Якимович, Кан. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
156. А. П. Крашков, С. С. Вильберг, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 40, 1947.
157. А. П. Крашков, ЖОХ, 17, 81, 1947.
158. Г. С. Петров, А. П. Крашков, А. Д. Саско, Авт. свид. № 67925, 9/4, 1946.

159. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 36, 1948; 15, 75, 137, 1949.
160. А. П. Крешков, Л. В. Анисимова, Авт. свид. № 72873, 5/II 1948.
161. А. П. Крешков, А. А. Латышев, Авт. свид. № 75516, 24/III 1948.
162. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, Я. А. Гурвич, Авт. свид. № 75517, 24/III 1948.
163. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, С. И. Малков, Б. Д. Нессонов, Авт. свид. № 77000, 29/VII 1948.
164. А. П. Крешков, Г. С. Петров, А. Д. Савинко, ЖПХ, 22, 747, 1949.
165. А. П. Крешков, ЖПХ, 23, 545, 1950.
166. А. П. Крешков, А. Н. Чивикова, Г. Д. Нессонова, В. А. Матвеев, М. Л. Дарашевский, труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 17, 15, 1952.
167. А. П. Крешков, А. Н. Чивикова, ЖПХ, 27, 1128, 1954.
168. А. М. Самсонова, Уч. зап. ЛГУ им. А. А. Жданова, 40, 51, 1939.
169. C. Friedel, J. Crafts, Ann. Chim. phys., 9, 5, 1886.
170. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Авт. свид. № 87648, 1950.
171. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, ЖПХ, 24, 93, 1951.
172. Е. С. Хотинский, В. Сереженков, Вест., 41, 2946, 1908.
173. А. В. Топчигин, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, 80, 897, 1951.
174. A. W. Tortschijew, J. prakt. Chem., 2, 31, 1955.
175. Corning Glass Works, Америк. пат. № 2386452, 1945.
176. H. W. Post, C. H. Hofrichter, J. Org. Chem, 5, 572, 1940.
177. K. K. Mc Gregor, E. L. Warrick, Америк. пат. № 2380057, 1945.
178. W. Melzer, Ber., 41, 3390, 1908.
179. Corning Glass Works, Амер. пат. № 2386441, 1945.

180. R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1707, 1949.
181. Corning Glass Works, Amer. pat. № 2384384, 1945.
182. W. H. Daudt, Amer. pat. № 2390518, 1945.
183. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kert, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 70, 432, 1948.
184. H. J. Emeleus, S. R. Robinson, J. Chem. Soc., 1947, 1592.
185. Corning Glass Works, Amer. pat. № 2380057, 1945.
186. H. W. Post. The Chemistry of Aliphatic Orthoesters, Нью Йорк, 1943.
187. H. S. Booth, W. F. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 68, 3655, 1946.
188. L. O. Rockway, R. L. Livingston, J. Amer. Chem. Soc., 66, 94, 1944.
189. W. F. Gilliam, H. A. Liebhafer, A. F. Winslow, J. Amer. Chem. Soc., 63, 801, 1941.
190. G. Martin, Ber., 46, 2442, 1913.
191. W. J. Patnode, D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
192. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 356, 1946.
193. General Electric Co, Amer. pat. № 2258218, 1941.
194. Plax Corp, Amer. pat. № 2405019, 1946.
195. W. F. Gilliam, R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1793, 1944.
196. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, J. Cold, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 69, 980, 1947.
197. J. F. Hyde, R. C. de Long, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1194, 1941.
198. D. T. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1545, 1945.
199. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 20, 15, 1904.
200. К. А. Андрианов, Д. А. Кочкин, Авт. свид. № 71050, 1948.
201. Ю. Г. Мамедалиев, И. А. Шихиев, Х. М. Алиева, Д. А.

Ахмедзаде, ДАН АЗ ССР, 6, 365, 1950; Ю. Г. Мамедялиев, Л. С. Мустафаев, ДАН АЗ ССР, 8, 153, 1952.

202. R. A. Benkeser, R. G. Severson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1424, 1951.

203. H. Gilman, T. C. Wu, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4031, 1951.

204. R. A. Benkeser, H. Landestman, D. J. Foster, J. Amer. Chem. Soc., 74, 648, 1952.

205. C. Friedel, J. Crafts, Ann. chim. phys., 19, 337, 1870.

206. A. Polis, Ber., 18, 1542, 1885.

207. A. Polis, Ber., 19, 1012, 1024, 1886.

208. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 79, 449, 1901.

209. A. Bygden, Ber., 44, 2642, 19151.

210. A. Bygden, Z. phys. Chem., 90, 296, 1915.

211. A. Bygden, Inaugural Diss., Uppsala, Швеция, 1916; C. A., 14, 1974, 1920.

212. К. А. Кочешков, В. А. Засосов, Докл. на заседании ВХО им. Д. И. Менделеева, 1936.

213. К. А. Кочешков, В. А. Засосов, Изв. АН СССР, ОХН, №1, 151, 1948.

214. К. А. Кочешков, Г. В. Талаласва, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 1, ч. I—V, Изв. АН СССР, 36, 113, 1949.

215. H. Gilman, R. N. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1675, 1946.

216. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 209, 1907.

217. N. W. Cusa, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1933, 1040; 1932, 2206.

218. F. S. Kipping, F. M. Hackford, J. Chem. Soc., 99, 138, 1911.

219. K. W. Palmer, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1930, 1020.

220. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 123, 2590, 1923.

221. G. Grüttner, E. Krause, Ber., 50, 1559, 1917.
222. G. Grüttner, M. Cauer, Ber., 51, 1283, 1918.
223. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, 7, 2007, 1937.
224. Г. В. Медокс, ЖОХ, 8, 291, 1938.
225. Е. М. Сошественская, ЖОХ, 8, 294, 1938.
226. Е. М. Сошественская, ЖОХ, 10, 1689, 1940.
227. Е. М. Сошественская, ЖОХ, 22, 1122, 1952.
228. С. А. Краус, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 56, 195, 1934.
229. J. Gierut, F. Sowa, J. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc., 58, 897, 1936.
230. А. Д. Петров, С. И. Садыкзале, ДАН СССР, 85, 345, 1952.
231. П. С. Санин, ЖОХ, 23, 986, 1953.
232. В. Ф. Миронов, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
233. T. Alfrey, F. J. Hohn, H. Mark, J. Polym. Sci., 1, 102, 1946.
234. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. D. DiGiorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, J. Amer. Chem. Soc., 68, 475, 1946.
235. P. A. DiGiorgio, W. A. Strong, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1380, 1946.
236. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 70, 434, 1948.
237. П. П. Шорыгин, Избр. труды. Изд. АН СССР, 1950.
238. F. Taurke, Ber., 38, 1861, 1905.
239. И. Я. Гурецкий, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1951.
240. H. A. Cook., Англ. пат. № 671553; С.А. 47, 4009, 1953.
241. H. A. Glark, A. F. Gordon, G. W. Young, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3798, 1951.
242. Т. И. чернышева, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева,

1953.

243. H. Gilman, T. Wu., J. Org. Chem., 75, 752, 1953.

244. H. Gilman, T. C. Wu, H. A. Hartzfeld, G. A. Guter, A. G. Smith, F. S. Goodman, S. H. Eidt, J. Amer. Chem. Soc., 74, 561, 1952.

245. L. Sommer, N. Merans, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5153, 9511.

246. H. Gilman, R. A. Benkeser, C. G. Brannen, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4640, 1951.

247. H. Gilman, A. Brook, L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3757, 1953.

248. H. Gilman, R. N. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1499, 1947.

249. H. Gilman, N. R. Smart, J. org. Chem., 15, 720, 1950.

250. О. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495, 1937.

251. А. В. Толчнев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, 78, 295, 1951.

252. А. В. Толчнев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыкова, ДАН СССР, 78, 497.

253. А. В. Толчнев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 82, 927, 1952.

254. И. И. Штеттер, Авт. свид. № 44934, 1935; С. 1, 4502, 1936.

255. C. Burkhard, R. Krieble, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2687, 1947.

256. A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2916, 1947.

257. F. S. Peake, W. H. Nebergall, V. T. Chen, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1527, 1952.

* 258. Лития. Сборник переводов, под ред. О. С. Сергеевой, Изд. ИЛ, 1954.

259. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Amer. Chem. Soc.,

68, 73, 1946.

260. O. Ruff, C. Albert, Ber., 38, 53, 1905.

261. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 62, 761, 1940.

262. C. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1703, 1944.

263. А. П. Крещков, Г. Д. Нессонова, ЖОХ, 19, 660, 1949.

264. H. C. Mieler, R. S. Schreiber, Amer. пат. № 2379831, 1945.

265. А. Я. Якубович, В. А. Гинзбург, Авт. свид. № 716114, 1946.

266. W. Diltney, F. Eduardoff, Ber., 37, 1139, 1904.

267. З. М. Манулкин, Ф. Якубова, ЖОХ, 10, 1300, 1940.

268. А. Н. Несмеянов, ЖРФХО, 61, 1393, 1929.

269. А. Н. Несмеянов, Э. И. Кан, ЖРФХО, 61, 1407, 1929.

270. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, ЖОХ, 1, 19, 1931.

271. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ЖОХ, 1, 598, 1931.

272. А. Н. Несмеянов, Е. М. Торопова, ЖОХ, 4, 664, 1934.

273. А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Глушнев, Н. Ф. Елифанский, А. И. Флегонтов, ЖОХ, 4, 713, 1934.

274. И. Т. Эскин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, 116, 1942.

275. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, 416, 1944.

276. А. Н. Несмеянов, О. А. Раутов, Изв. АН СССР, 316, 1948.

277. Под редакцией А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. Синтетические методы в области металлоорганических соединений. Изд. АН СССР, 1945 и др.

278. Corning Glass Works, Amer. пат. № 2371050, 1945.

279. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Ind. Eng. Chem., 39, 1401, 1947.

280. Б. Н. Долгов, Ber., 62, 1220, 1929.

281. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 68, 481, 1946.

282. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. № 78468, 1949.

283. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. № 87646, 1949.
284. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Авт. свид. № 77730, 1950.
285. Г. В. Моцарев, Канд. дисс. ИОХ, АН СССР, 1950.
286. E. Flood, L. Horvitz, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2538, 1933.
287. E. L. Niedzielski, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3519, 1940.
288. R. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1810, 1945.
289. General Electric Co, Амер. пат. № 2258219, 1941.
290. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 68, 488, 1946.
291. Mc Bridge, Beachell, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2532, 1948.
292. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 717, 1907.
293. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 453, 1908.
294. R. A. Banks, P. E. Brumfield, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4770, 1951.
295. Ю. Н. Волянов, А. М. Реутт, ЖОХ, 10, 1600, 1940.
296. З. М. Манулкин, Бюлл. ВХО, № 8-9, 31, 1941.
297. З. М. Манулкин, ЖОХ, 16, 235, 1948.
298. З. М. Манулкин, ЖОХ, 18, 299, 1948.
299. З. М. Манулкин, ЖОХ, 20, 2094, 1950.
300. З. М. Манулкин, Бюлл. ВХО, № 2, 36, 1951.
301. F. S. Kipping, W. E. Evison, J. Chem. Soc., 1931, 2774.
302. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН СССР, 88, 87, 1953.
303. М. Г. Воронков, В. Н. Долгов, Н. А. Дмитриева, ДАН СССР, 84, 959, 1952.
304. В. А. Борк, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.
305. А. П. Крешков, В. А. Борк, ЖАХ, 6, 78, 1951.
306. R. O. Sauer, Амер. пат. № 2381139, 1945.
307. F. S. Kipping, J. T. Abrams, J. Chem. Soc., 1944, 81.
308. E. G. Rochow, Амер. пат. № 2258219, 1941.
309. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Cold, R. E. Van Strien,

J. Amer. Chem. Soc., 69, 1551, 1947.

310. R. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2291, 1946.

311. C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc., 71, 963, 1949.

312. C. A. Burkhard, Amer. pat. № 2554976, 1951.

313. J. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4142, 1948.

314. J. L. Speier, B. T. Daubter, R. R. McGregor, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1474, 1949.

315. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 50, 1947.

316. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2282, 1946.

317. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихисв, И. А. Кочкин, Изв. АН СССР, № 5, 941, 1953.

318. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихисв, И. А. Кочкин, ДАН СССР, 93, 681, 1953.

319. К. А. Андрианов. Кремнеорганические полимерные соединения, ч. 1 и 2. Госэнергонедат, 1946.

320. E. Konrad, O. Bachle, R. Signer, App., 474, 276, 1929.

321. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 12, 37, 1880.

322. А. М. Бутлеров. Заметка о метамерии и полимерии в рядах минеральных ангидридов. Труды 2-го съезда русских естествоиспытателей, 1, 143, 1870.

323. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. Горнонефтеиздат, 1934.

324. E. A. Flood, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1735, 1933.

325. К. А. Андрианов, А. С. Павлов, ДАН СССР, 88, 811, 1953.

326. H. G. Fletcher, C. S. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2922, 1949.

327. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН СССР, 82, 906, 1952.

328. H. Frisch, I. Martin, H. Mark, Monatsh. Ch., 84, 250, 1953.

329. Н. Frisch, I. Martin, H. Mark, РЖХ, N 28835, 130, 1954.
330. К. А. Андрианов, ВМС, № 5, 18, 1946.
331. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, Д. А. Гамбарова, А. Л. Карпова, Электр., № 4, 39, 1946.
332. В. В. Коршак. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1953.
333. А. П. Крешков, Стекло и керамика, № 2, 14, 1948.
334. А. П. Крешков. Труды сессии ВНИТО о достижениях советской науки в области силикатной промышленности за 30 лет. 22. Промстройиздат, 1949.
335. А. П. Крешков, М. А. Каменская, Амер. тех. и пром., 22, 724, 1945.
336. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., 68, 867, 1946.
337. C. B. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 68, 354, 1946.
338. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. F. Hyde, C. C. Currie, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2284, 1946.
339. A. J. Barry, J. Applied Phys., 17, 1020, 1946.
340. W. I. Patnode, F. C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2272, 1945.
341. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 68, 156, 1946.
342. R. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1115, 1948.
343. S. L. Bass, T. A. Kauppi, Proc. Inst. Radio Eng., 33, 441, 1945.
344. British Thomson Houston Co. Англ. пат. № 592018, 1947.
345. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1877, 1946.
346. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Вязленская, ДАН СССР, 89, 65, 1953.
347. M. L. Huggins, J. Phys. Chem., 42, 439, 1939; J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
348. G. M. Konkle, R. R. Selfridge, P. C. Servais, Ind. Eng.

Chem., 39, 1410, 1947.

349. A. C. Glime, N. A. Duke, C. M. Doede, C. A., 47, 12867, 1953.

350. Marsden, Rubber Age, 59, 691, 1946.

351. Servais, Rubber Age, 58, 579, 1946.

352. Chipman, Schmidt, Konkle, Rudder Age, 65, 545, 1949.

353. D. W. Lancaster, C. A., 47, 1968, 1953.

354. M. G. Noble, C. A. 47, 1968, 1953.

355. W. B. Spencer, W. B. Davis, F. L. Kilbourne, J. C. Montemrose, Ind. Eng. Chem., 45, 1297, 1953.

356. S. Nitsche, W. Dietz, H. Kallas, Z. Elektrotech., 74, 71, 1953; PXX, Ref. №9795, 3652, 1953.

357. Dow Eng. Corp, Pat. №149914, 1953; PXX № 9740, 3639, 1953.

358. Anthoine Roger, Sci. et technique, PXX, N 11829, 333, 1954.

359. S. L. Bass, M. J. Hunter, T. A. Kauppi, Trans. Electrochem. Soc., 90, 255, 1946.

360. General Electric Co, "Silicone Rubber", 1944.

361. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, Ind. Eng. Chem., 39, 1395, 1949.

362. D. F. Wilcock, Gen. Elec. Rev., 49, 28, 1946.

363. V. C. Fitzsimmons, D. L. Pickett, R. O. Molitz, W. A. Zisman, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 68, 361, 1946.

364. Lab, Praxis, 5, № 2, 23, 1953; PXX, N 13807, 315, 1954.

365. N. N. Dumitrescu, Rev. chim., 4, № 3, 30, 1953; PXX, 15444, 274, 1954.

366. A. Ebert, Techn. Rundschau, 45, №9, 9, 1953; PXX, 24554, 273, 1954.

367. Wireless World, 59, № 5, 199, 1953; PXX, 29834, № 11, 286, 1954.

368. В. Гавличек, Electrotechnic, 8, № 4, 79, 1953; PXX, N

29836, 286, 1954.

369. К. А. Андрианов. Электроизоляционные материалы. ГЗИ, 1940.

370. W. I. Renwick, I. R. Reed, РЖХ, N 17380, 302, 1954.

371. Techn. Rundschau, 45, № 17, 9, 1953; РЖХ, 33414, 303, 1954.

372. A. Baugh. Mining, Elect. and Mech. Eng., 33, № 392, 371, 1953; РЖХ, 33425, № 13, 304, 1954.

373. G. Genin. Sci. et vie, № 490, 2, 1953; РЖХ, 35212, 297, 1954.

374. Kiyoshi Abe, Minoru Toyoda, Minory Tabana, C. A., 46, 8899, 10677, 1952; C. A., 47, 1425, 1953.

375. Australas Manufacturer, 38, № 1947, 54, 1953; РЖХ, 29897, 286, 1954.

376. R. Schwarz, W. Kuchen, Ber., 86, 1144, 1953.

377. E. Larsson, Ber., 86, 1382, 1953.

378. O. K. Johansson, Амер. пат. № 2463974, 1949; C. A., 43, 4518, 1949.

379. M. J. Hunter, Амер. пат. № 2532622, 1950; C. A., 45, 1768, 1951; Англ. пат. № 672302, 1952; C. A. 46, 8371, 1952.

380. J. L. Speier, Амер. пат. № 2611777, 1952; C. A., 4127, 1952.

381. D. B. Hatcher, R. H. Buanel, Амер. пат. № 2624720, 1953, C. A., 47, 3613, 1953.

382. M. A. Glasser, E. Miller; Prod. Eng., 24, № 3, 167, 1953; РЖХ N 26111, 279, 1954.

383. Dew Corning Ltd; Англ. пат. № 685542, 1953; РЖХ, 22764, 293, 1954.

384. И. П. Досев, Г. С. Петров. Химия искусственных смол. Госхимиздат, 1951.

385. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Синтетические смолы для лаков. Госхимиздат, 1953.

386. А. П. Крешков, А. Д. Саенко. Заявка о выд. авт. свид.,

Справка № 175523.

387. А. П. Крешков, С. И. Малков, В. А. Матвеев, Г. Д. Нессонова, Б. Д. Нессонов, Вестн. инж. и техн., № 6, 278, 1952.

388. А. Н. Крешков, Ю. С. Волков, В. А. Матвеев, Г. Д. Нессонова, Б. Д. Нессонов и А. Д. Саенко, Авт. свид. 221, 1953.

389. N. S. Greiner, Амер. пат. № 2558828, 1952; С. А., 46, 5290, 1952.

390. Dow Corning Corp, Франц. пат. № 977495, 1951; С. А., 47, 4128, 1953.

391. D. Cannegieter, С. А., 47, 8387, 1953.

392. P. J. Chevalier, Амер. пат. № 2685084, 1953; С. А., 47, 8413, 1953.

393. Н. J. Ваксу, Амер. пат. № 2645588, 1953; С. А., 47, 1953.

394. С. С. Munger, С. А., 43, 421, 1949.

395. Е. Л. Быкова, Манд. дисс., 1950.

396. М. М. Sofford, Амер. пат. № 2454750, 1949.

397. В. W. Nordlander, Амер. пат. № 2439669, 1948; С. А., 42, 7101, 1948.

398. R. L. Poskitt, G. S. Irby, Амер. пат. № 2467853, 1949; С. А., 43, 6867, 1949.

399. N. D. Cheronic, С. А., 43, 8185, 1949.

400. Chem. Eng. News., 31, 2074, 1953.

401. Dow Chem. Ltd, Англ. пат. № 691821, 1953; ФЖХ, 19148, 311, 1954.

402. Н. А. Суверовская, Труды НИИ МХП СССР, 166, 1948.

403. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952.

404. В. А. Михайченко, ЖПХ, 19, 12, 1946.

405. П. П. Будников, ЖПХ, 20, 1697, 1949.

406. А. П. Крешков, М. Л. Дарашкович, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 19, I, 1954.

407. В. А. Арбузов, Т. Г. Павша, ДАН СССР, 84, 507, 1952.

408. Н. А. Торопов, А. И. Борисенко и П. В. Широкова, Изв. АН СССР, 1, 65, 1953.
409. В. А. Михальченко, ЖПХ, 25, 803, 1952.
410. П. Н. Григорьев, Химический анализ строительных материалов, Госхимиздат, 1932.
411. Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948.
412. И. Д. Абрамсон, ДАН 53, 339, 1946.
413. А. П. Крешков, И. Д. Абрамсон, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 142, 1948.
414. А. П. Крешков, ДАН СССР, 59, 723, 1946.
415. А. П. Крешков, А. М. Владимиров, ДАН СССР, 65, 185, 1949.
416. И. И. Китайгородский, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 20, 1948.
417. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностноактивными добавками, Промстройиздат, 1953.
418. С. А. Ямаков, С. А. Смирнов, Справочник по изоляционным материалам для радиопромышленности, под редак. Г. И. Скнави, ГЭИ, 1947.
419. Л. В. Мышляева, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948.
420. И. Д. Юдин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, т. 1, 169, изд. АН СССР, 1940.
421. W. I. Patnode, Амер. пат. № 2306222, 1942.
422. S. L. Vase, J. F. Hyde, R. R. Mc Gregor, J. Cer. Soc., 32, 66, 1946.
423. F. J. Norton, Gen. Elec. Rev., 47, 6, 1944.
424. General Elec. Co., Амер. пат. № 2258218, —19, —20, —21, 1941; № 2386259 1945; № 2412470, 1946.
425. E. G. Rochow, Chem. Eng. News, 23, 612, 1945.
426. R. F. Horrell, Plastics, 4, 50, 1946.
427. R. T. Field, J. Applied Phys., 17, 318, 1946.

428. O. K. Johansson, J. J. Torok, Proc. Inst Radio Eng., 34, 296, 1946.

429. C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, C. W. Pedlow, Ind. Eng. Chem., 39, 1368, 1947.

430. M. J. Hunter, M. S. Gordon, A. J. Barry, J. F. Hyde, R. D. Heidenreich, Ind. Eng. Chem., 39, 1389, 1947; R. A. J. Boschaert, Cement, 6, 276 [1954], РЖХ, 14585, 307, 1955.

431. М. Г. Воронков, В. Н. Долгов, Природа, № 5, 22, 1954.

432. D. L. Loughborough, E. C. Haas, J. Aeronaut. Sci, 13, 126, 1946.

433. В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт, Цемент, № 4, 1941.

434. Ю. М. Бутт, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 46, 1948.

435. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, ДАН СССР, 60, 1551, 1948.

436. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, ДАН СССР, 66, 443, 1949.

437. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, ЖГХ, 22, 653, 1949.

438. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, ДАН СССР, 77, 453, 1951.

439. Ю. М. Бутт, Г. М. Беркович, Цемент, № 6, 15, 1952.

440. П. А. Робиндер, Г. И. Логинев, Вест. АН СССР, № 10, 1951.

441. М. И. Хигерович, Гидрофобный цемент и его применение в строительстве, Промстройиздат, 1951.

442. С. В. Шестоперов, Т. Ю. Любимова, Ф. М. Иванов, ДАН СССР, 70, 1950.

443. С. В. Шестоперов, Ф. М. Иванов, Т. Ю. Любимова, Цемент № 6, 1952.

444. В. Ф. Журавлев, В. А. Тихонов, ЖГХ, 25, 1256, 1952.

445. В. Г. Скрамтаев, Новые виды цементов, их производство и применение, Промстройиздат, 1951.

446. Неметаллические нефтехранилища, под ред. В. С. Шасцова, Л., 1935.

447. М. О. Юшкевич, Гипс в строительстве г. Москвы, Сб. матери-

алов. Моск. научно-техн. сов. по жил-гражд. стр-ву, стройматериалам и проектноисследовательским работам. Изд. -во «Московская правда», 1952.

448. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Г. С. Непорент, Н. В. Суйковская. Просветление оптики. Гостехиздат, 1946.

449. Журн. Знание—сила, № 7, 24, 1954.

450. М. Г. Варюков, Природа, № 1, 44 (1953).

451. Нем. пат. Siemens und Halske 128253, 13/V-1900.

452. С. Е. Arntzen, K. D. Rowley, Materials and Methods, 35, 82, 1953.

453. Ind. Ceram., N 459, 327, 1954; РЖХ, 23144, 301, 1956.

454. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Siliceony, Прага, 1954.

