

Изобретение относится к резиновой промышленности, а именно к силиконовым каучукам.

Силиконовые каучуки имеют главную молекулярную цепь, построенную из чередующихся атомов кремния и кислорода, а различные группы, составляющие органическую часть молекулы, расположены в боковых ответвлениях, связанных с атомами кремния. Для этих каучуков характерно широкое молекулярно-массовое распределение, благодаря чему резина из силиконового каучука имеет высокие эластичные свойства, но низкую прочность и долговечность, что определяет ее применение.

Известен способ получения силиконового каучука путем полимеризации циклосилоксанов при повышенной температуре в присутствии катализатора [Белозеров Н.В. Технология резины. М., Химия, 1979, с. 155].

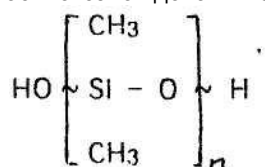
Недостатком известного способа является то, что полимеризация циклосилоксанов приводит к получению каучука с широким молекулярно-массовым распределением, что является причиной пониженных физико-механических свойств вулканизатов.

Наиболее близким известным решением аналогичной задачи является способ получения силиконового каучука, в частности полидиметилсиликонового каучука, путем полимеризации циклосилоксанов при повышенной температуре в присутствии силанолата калия в качестве катализатора в течение 2-4 часов и последующей нейтрализацией белой сажей [Карлин А.В. и др. Силиконовые каучуки. Тематический обзор. М., Изд. ЦНИИ ТЭ нефтехим, 1970, с. 30-31].

Однако при полимеризации циклосилоксанов, как и в вышеупомянутом способе-аналоге, образуется каучук с широким молекулярно-массовым распределением.

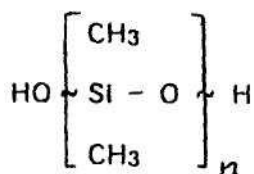
В основу настоящего изобретения поставлена задача получения силиконового каучука путем изменения условий полимеризации циклосилоксанов введением дополнительного вещества, благодаря чему изменяется молекулярно-массовое распределение в сторону его сужения и повышаются физико-механические свойства вулканизатов, за счет чего расширяется область их применения.

Поставленная задача решена тем, что в способе получения силиконового каучука путем полимеризации циклосилоксанов при повышенных температурах в присутствии силанолата калия в качестве катализатора в течение 2-4 часов и последующей нейтрализации белой сажей, согласно изобретению, при полимеризации циклосилоксанов дополнительно вводят  $\alpha$ ,  $\omega$ -силаны формулы



где  $n = 3-7$ ,

при отношении  $\alpha$ ,  $\omega$ -силанов к циклосилоксанам 1:4-1:3, при этом полимеризацию осуществляют при температуре 140-150°C. Согласно изобретению, при полимеризации циклосилоксанов дополнительно вводят  $\alpha$ ,  $\omega$ -силаны формулы



где  $n = 3-7$ , при отношении  $\alpha$ ,  $\omega$ -силанов к циклосилоксанам 1:4-1:3, при этом полимеризацию осуществляют при температуре 140-150°C.

Силиконовые каучуки получают ионной полимеризацией циклосилоксанов следующего состава, %:

Гексаметилциклотрисилоксан 1-2

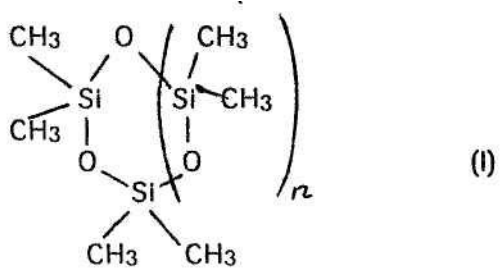
Октаметилциклотетрасилоксан 85

Декаметилциклогексасилоксан 13-14

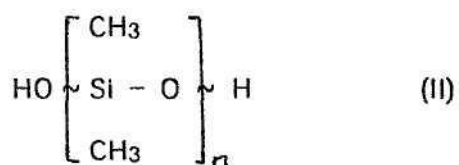
Процесс синтеза в этом случае состоит из параллельных реакций, а именно: полимеризации циклов и поликонденсации диметилсиландиолов с выделением воды. Первая реакция является быстрой, однако выделенная при конденсации вода тормозит ее за счет передачи цепи, следствием чего является выравнивание значений молекулярной массы полимера и получение макромолекулы со значительно меньшим молекулярно-массовым распределением.

Изготовление резиновых смесей и испытания вулканизатов проводят по стандартной методике (ТУ 38,103675-89. Каучуки синтетические высокомолекулярные диметилсиликоновые СКТВ и СКТВ-1).

Указанный состав мономеров определяется условиями их синтеза.



	Состав, мас. %
$n = 1$	1,8
$n = 2$	65,8
$n = 3$	12,6
$n = 4$	1,4
	<hr/>
	81,6



$n = 3$	0,5
$n = 4$	14,6
$n = 5$	2,9
$n = 6$	0,4
	<hr/>
	18,4

Линейные продукты (II) представляют собой раскрытые циклы (I).

При содержании циклических мономеров 71% и линейных 29% полученный каучук обладает недостаточной молекулярной массой, что не обеспечивает вулканизатам необходимый уровень физико-механических свойств (см. таблицу).

Снижение доли линейных мономеров в смеси менее 11% приводит к получению полимера, очевидно, с широким молекулярно-массовым распределением и последствие - снижение физико-механических показателей вулканизатов (см. таблицу).

Физико-механические свойства вулканизатов резин на основе силиконовых каучуков

Показатели	Вулканизаты резин					
	Прототип СКТВ	Содержание силиконов, %				
		7	11	18	29	35
Молекулярная масса, тыс. усл. ед.	420–720	330–350	380–410	440–465	430–470	440–460
Содержание метил-винил- силоксановых звеньев, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Содержание летучих ком- понентов, %	3	0,5	0,4	0,8	1,0	0,8
Условная прочность при растяжении, МПа						
нормальные условия	5,9	5,6	6,5	6,4	6,2	5,7
72 ч x 250°C	3,0	3,1	3,7	3,9	3,6	2,8
Относительное удлинение, % нормальные условия	400	310	440	470	460	340
72 ч x 250°C	210	210	245	270	280	215
Твердость по Шору А, усл. ед., в пределах	40–60	40–50	40–50	50–60	50–60	40–50