

**СИНТЕЗ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
АРИЛ- И АРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

***C. H. Борисов, A. B. Карлин, E. A. Чернышев,
B. C. Фихтенгольц***

Из известных в настоящее время каучукоподобных полимеров наибольшей гибкостью цепи обладают кремнийорганические—полидиорганосилоксановые, температура стеклования которых достигает — 130°. Однако высокая однородность и регулярность структуры наиболее распространенного и легкодоступного синтетически полидиметилсилоксанового каучука приводит к тому, что поведение его резин при пониженных температурах определяется не температурой стеклования полимера, а его кристаллизуемостью.

Стремление получить каучукоподобные полимеры, «работоспособные» в более широком интервале температур, привело к модифицированию полидиметилсилоксанового каучука прежде всего путем замены части метильных радикалов другими, более «стериически-емкими» группами, затрудняющими процесс кристаллизации полимера. В литературе описаны главным образом эластомеры, содержащие метилфенилсилоксановые звенья [1]. При определенном содержании звеньев в полимере * резины на его основе сохраняют эластичность при температурах, близких к температуре стеклования каучука, сохраняя обычную для кремнийорганических резин термостойкость.

В то же время в литературе фактически отсутствуют сведения о каучукоподобных полимерах, содержащих другие ароматические или жирно-ароматические радикалы у кремния. Поэтому попытка получения кремнийорганических эластомеров, содержащих арильные или аралкильные группы в боковой цепи, представляла определенный интерес.

Экспериментальная часть **

Перечень использовавшихся нами мономеров, условия их получения и свойства приведены в табл. 1.

Низкомолекулярные силоксаны, содержащие арильные или аралкильные радикалы у атомов кремния, были получены путем совместного гидролиза смеси диметилдихлорсилана-ректификата (ДДС) и соответствующего мономера, взятых в заданном молярном соотношении (метод А) или же путем совместного гидролиза ДДС и мономера в молярном соотношении 1 : 1 в среде циклических диметилсилоксанов, взятых в расчете на определенное содержание звеньев $\text{CH}_3(\text{R})\text{SiO}$ в конечном продукте (метод Б). Гидролиз проводили водой, взятой в расчете на 10%-ную концентрацию HCl в водном слое.

Условия получения и свойства нейтральных продуктов гидролиза приведены в табл. 2.

При рассмотрении свойств диорганодихлорсиланов общей формулы $(\text{CH}_3)_2[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiCl}_2$, где $m =$ от 0 до 4, можно видеть, что введение метиленового мостика между ароматическим кольцом и атомом крем-

* По данным [2] оптимальная концентрация равна 7,5 мол. %.

** При участии И. А. Малышевой и Л. М. Чудесовой.

Таблица 1

Наименование и формула	Способ получения	Литература на соединение	Исходные мономеры						Элементарный состав, %							
			T. кип., °C (м.м.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Cl		Si		C		H		
						найдено	вычислено ¹	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Метилфенилдихлорси- лан $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	Кatalитическое фени- лирование метилдихлор- силана бензолом ²	[3]	203,5 (760)	1,5187	1,1776	49,24	49,36 49,22	37,10	37,10	14,78	14,69	—	—	—	—	
Метилбензилдихлорси- лан $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	Из метилтрихлорсила- на и хлористого бензила по реакции Гриньяра	—	214—215 (740)	1,5210	1,1636	53,74	53,93 53,46	34,06	34,57	13,31	13,69	4,80	4,91	46,61	46,83	
Метил- α -фенилэтилди- хлорсилан $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{SiCl}_2$	Кatalитическое при- соединение метилдихлор- силана к стиролу	[5, 6]	64 (2)	1,5183	1,1361	58,48	58,56 58,11	—	32,35	—	12,81	—	5,52	—	49,32	
Метил- β -фенилэтилди- хлорсилан $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	То же	[5, 6]	68 (2)	1,5120	1,1311	58,16	58,56 58,11	32,63	32,35	12,37	12,81	5,36	5,52	49,19	49,32	
Метил- γ -фенилпропил- дихлорсилан $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2—$ $—\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$	Кatalитическое при- соединение метилдихлор- силана к аллилбен- золу	[5, 6]	119,5 (9)	1,5102	1,1090	62,92	63,19 62,76	29,20	30,41	11,86	12,04	6,08	6,05	51,69	51,50	
Метил- δ -фенилбутил- дихлорсилан $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4]—$ $—\text{SiCl}_2$	Кatalитическое при- соединение метилдихлор- силана к γ -бутиенил- бензолу	[5, 6]	129—130 (10)	1,5067	1,0925	67,32	67,82 67,41	28,39	28,68	11,28	11,36	6,36	6,52	53,61	53,44	
Метил- α -нафтилди- хлорсилан $(\text{CH}_3)(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{SiCl}_2$	I. Высокотемператур- ное арилирование метил- дихлорсилана α -хлорнафталином	[6, 7]	138—139 (2)	1,6074	1,2832	64,93	66,39 66,02	28,50	29,40	11,50	11,65	4,11	4,18	54,92	54,78	
	II. Из метилтрихлор- силана и α -хлорнафта- лина по реакции Гри- ньяра	—	130—133 (1)	—	—	—	66,39 66,02	27,42	29,40	11,67	11,65	4,09	4,18	54,62	54,78	

¹ В числительных результатах, вычисленные по Денби — Уоррику, в знаменателе — по Фогелю [4].² Смесь химически очищенных образцов, полученных М. А. Клейнфельской (Москва).

ния вызывает увеличение показателя преломления. Удлинение мостика или его разветвление сопровождается монотонным падением величины n_D . Плотность соединений по мере увеличения значения m падает и аномалий в данном случае не наблюдается. При переходе от CH_2 к $\text{CH}(\text{CH}_3)$ и CH_2CH_2 значения n_D и d последовательно уменьшаются (см. табл. 1).

Таблица 2

Свойства продуктов совместного гидролиза

Индекс продукта	R в исходном мономере $(\text{CH}_3)_2\text{RSiCl}_2$	Взято для гидролиза, г	Метод гидролиза	Заданное содержание звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{RSiO}$, мол. %	УФ-спектр		n_D^{20}	d_4^{20}	n^{20° спуск			
					В-полоса							
					$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	Уд. коэффициент поглощени, α						
126	Фенил	430	Б	10	264	2,6	1,4218	0,9870	6,14			
178	Бензил	68,0	А	10	267	2,9	1,4252	0,9907	—			
275	α -Фенилэтил	26,7	Б	10	266,5	2,3	1,4246	0,9843	12,88			
190	β -Фенилэтил	87,8	А	10	262,5	1,7	1,4278	0,9900	—			
276	γ -Фенилпропил	31,0	А	10	261,5	1,8	1,4311	0,9895	96,1			
278	δ -Фенилбутил	13,9	А	10	262	1,6	1,4303	0,9865	—			
135	α -Нафтил, (I)	52,1	А	5	283	42	1,4273	0,9971	35,90*			
84/85	α -Нафтил, (II)	44,6	А	5	283	42	1,4305	0,9981	45,78**			

* Мол. вес ~600; OH-групп 0,48%.

** Мол. вес. ~620; OH-групп 0,73%.

При переходе от индивидуальных соединений, содержащих радикалы типа $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m$, к полимерным зависит между значениями физико-химических констант и длиной и строением мостика между ароматическим кольцом и атомом кремния меняется. Введение метиленовой группы сопровождается увеличением n_D и плотности силоксанов. При удлинении мостика ($m > 1$) происходит уменьшение плотности, но значение, равновесное плотности вещества $m = 0$, достигается лишь при $m = 4$. В то же время n_D при переходе от $m = 0$ к $m = 3$ монотонно растет. Разветвление мостика ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) вызывает снижение n_D и d как по отношению к силоксанам с $-\text{CH}_2-$ группировкой, так и к силоксанам с мостиком $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ между ароматическим кольцом и атомом кремния.

В связи с обнаруженными отклонениями физических констант бензилсодержащих хлорсиланов и силоксанов от общих закономерностей можно напомнить, что ранее была установлена повышенная реакционная способность бензилтриметилсилана в реакции нитрования соединений ряда $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$, что объяснялось сопряжением связи Si — C с ароматическим кольцом, находящимся в β -положении к атому кремния [8]. Это предположение нашло подтверждение при изучении бромирования соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(R)_n\text{Cl}_{3-n}$ [9].

УФ-спектры поглощения полисилоксанов, содержащих звенья $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]_m\text{SiO}$ (растворы в хлороформе), похожи на спектр бензола, но несколько сглажены по сравнению с последним, причем сглаживание спектра проявляется все больше по мере увеличения m (рис. 1).

Полисилоксан, содержащий бензильный радикал ($m = 1$), по своему спектру поглощения также отличается от всех остальных полисилоксанов. Максимум его полосы поглощения смешен в сторону более длинных волн и имеет больший удельный коэффициент поглощения α (см. табл. 2 и рис. 2). Это явление уже было ранее отмечено в слу-

чае силанов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ ($n = 0—2$) и трактовалось так же, как следствие сопряжения электронных оболочек атома кремния и ароматического кольца, находящегося по отношению к нему в β -положении [10, 11]. Наши данные показывают, что при замене группы $-\text{CH}_2-$ в бензильном радикале на $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ батохромный эффект сохраняется, хотя величина α становится меньше, чем в случае $m = 0$. Таким образом, разветвление не подавляет эффект сопряжения — решающее значение продолжает играть положение ароматического кольца к атому кремния.

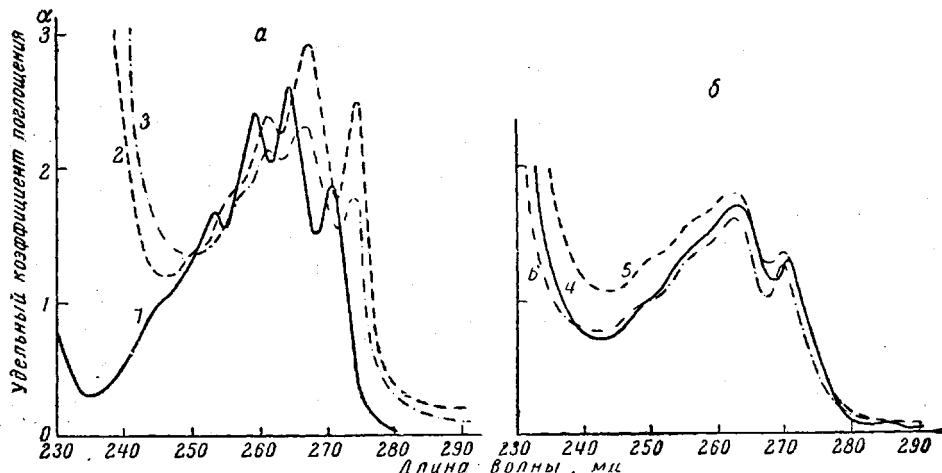


Рис. 1. Спектры поглощения полисилоксанов, содержащих звенья $(\text{CH}_3)\text{RSiO}$:
а: 1 — $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$; 2 — $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiO}$; 3 — $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{SiO}$; 5: 4 — $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2]\text{SiO}$; 6 — $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4]\text{SiO}$

При дальнейшем увеличении числа CH_2 -групп между ароматическим кольцом и атомом кремния ($m \geq 2$) наблюдается смещение максимума полосы поглощения в более коротковолновую область по сравнению с $m = 0$ и уменьшение величины α (см. табл. 2 и рис. 2). В последнем случае

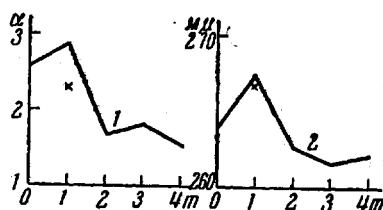


Рис. 2. Зависимость интенсивности (1) и положения максимума (2) полосы поглощения полисилоксанов, содержащих звенья $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiO}$ от m ; x — $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{SiO}$

наблюдается эффект чередования — α для полисилоксанов с нечетным m выше, чем для соседних полисилоксанов с четными m . Резкое батохромное смещение полосы поглощения и увеличение α вызывает замена фенильной группы у атома кремния на α -нафтильный радикал.

Полимеризацию продуктов согидролиза арил(аралкил)дихлорсиланов с диметилдихлорсиланом (индивидуальных продуктов гидролиза или их смесей с циклическими диметилсилоксанами) проводили концентрированной серной кислотой при комнатной температуре с последующим разбавлением кислоты водой [12]. Каучукоподобные полимеры отмывали от кислоты и высушивали.

Свойства эластомеров, содержащих звенья $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiO}$, и вулканизатов на их основе приведены в табл. 3—5.

Из табл. 3 можно сделать вывод, что увеличение содержания метилфенилсилоксана в исходной смеси силоксанов несколько

тормозит полимеризацию — содержание летучих в полимерах, подвергнутых нейтрализации и сушке, возрастает, а молекулярный вес уменьшается. В то же время прямой зависимости между количеством фенильных радикалов у кремния и гибкостью силоксановой цепи не наблюдается, хотя температура стеклования полимеров (T_c), содержащих 2–10 мол.% МФ-звеньев, как правило, ниже T_c полидиметилсилоксановых каучуков.

Таблица 3

Свойства эластомеров, содержащих звенья $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ ($m = 0$)

Образец каучука №*	Содержание МФ-звеньев в полимере, мол. % по УФ-спектру [13]	Содержание летучих (3 часа, 150°), %	Растворимость в бензole, %	Мол. вес, тысячи	T_c , °C	Показатели стандартных вулканизатов **							
						P , kG/cm^2	L , %	K_M			После старения (5 сут., 250°)		
								—65°	—70°	—75°	P	L	
193	2,2; 2,6	2,6	98,4	855	—	42	246	0,20	0,08	—	41	88	
194	4,3; 4,3	3,6	98,1	814	—125,5	40	243	0,93	0,71	0,10	39	93	
195	6,4	4,8	93,8	810	—122,5	38	220	—	0,99	0,89	43	97	
196	8,1; 8,3	4,9	96,9	771	—129	38	216	—	0,98	0,99	43	83	
191	9,5	5,2	97,1	670	—121	38	243	—	0,96	0,96	38	97	

* Масло 126; 2 вес. % H_2SO_4 , пятичасовое перемешивание. ** P — сопротивление разрыву; L — относительное удлинение; K_M — коэффициент морозостойкости при 100%-ном растяжении.

Изучить кинетику полимеризации низкомолекулярных аралкилсодержащих силоксанов мы не имели возможности. В то же время полученные нами результаты свидетельствуют о том, что синтез бензилсодержащих эластомеров не представляет особых трудностей. Однако увеличение длины алифатического мостика между фенильной группой и атомом кремния вызывает возрастающее торможение полимеризации. Данные табл. 4 и 5 показывают, что введение арильных радикалов затрудняет как начальное расщепление силоксановых циклов, так и последующий процесс формирования линейной цепи по схеме ступенчатой полимеризации [14]. Можно отметить, что разветвление мостика, т. е. замена $-\text{CH}_2-$ на $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, производит значительно больший эффект, чем удлинение мостика, т. е. замена $-\text{CH}_2-$ на $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Это, очевидно, связано с большим экранированием связи $\text{Si}—\text{O}$ группировкой $-(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5$, нежели $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что введение в полимер малых количеств бензил- или β -фенилэтилсилоксановых звеньев оказывается на низкотемпературных свойствах резин в большей степени, чем при введении аналогичных количеств метилфенильных звеньев. Большой эффект дает введение бензильных радикалов; удлинение мостика между фенильным радикалом и кремнием (т. е. введение β -фенилэтильной группы) приводит к худшим результатам. По мере увеличения содержания аралкильных радикалов в полимере термостабильность резин уменьшается, что следует отнести за счет алифатических мостиков, поскольку возрастание содержания метилфенильных звеньев в полимере не снижает термостабильности вулканизатов (табл. 3).

Введение в структуру эластомера звеньев $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiO}$ в количестве 1 мол.% при $m = 3; 4$ не является достаточным для придания вулканизатам морозостойкости при температурах ниже -60° , однако оказывает определенное влияние на кристаллизуемость полимера, что находит выражение в повышенных значениях коэффициента морозостойкости резин при -55 – -60° (табл. 5).

Таблица 4

Свойства эластомеров, содержащих звенья $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiO}$
($m=1; 2$)

Образец каучука, №	Задано звеньев, мол. %	H_2SO_4 , вес. %	Свойства полимера				Свойства стандартных вулканизатов										
			Продолжительность полимеризации, часы	содержание легучих, %	растворимость в бензине, %	T_c , °C	мол. вес, тысячи	P , kG/cm^2	K_M	Набухание за 3 суток, %	После старения						
											бензин	бензол					
<i>m = 1; Бензилсодержащие эластомеры (масло № 178)</i>																	
227	2,5		5 ¹	5,3	97,3	—125	711	43	180	0,95	0,34	127	102	41	125		
212			5 ¹	4,7	98,8		709	41	160	1,0	0,51	—	112	33	105		
235	5		6 ¹	6,2	95,8		711	38	123	(*)	—	—	—	21	30		
205			6 ¹	6,1	99,4	—123	803	37	150	1,0	1,0	121	118	32	90		
188	10		5	7,0	98,0		—	31	120	(*)	424	117	—	15	35		
<i>m = 2; а) α-Фенилэтилсодержащие эластомеры (масло № 275)</i>																	
300	1/2,5 ³		4,5	98,3	—	359	43	210	0,06 ⁴	0,04 ⁴	140	119	41	140	38	100	
299	2,5/5 ³		3,6	99,5	—126	277	35	230	0,06 ⁴	0,04 ⁴	164	—	—	25	135		
298	2,5/7,5 ³		6 ⁴	7,0													
297	5/10 ³		24 ⁴														
Некаучукоподобный полимер																	
<i>Жидкий полимер</i>																	
<i>m = 2; б) β-Фенилэтилсодержащие эластомеры (масло № 190)</i>																	
228	2,5		5 ¹	4,5	96,7	—126,7	758	33	365	0,67	0,03	201	180	33	215	40	120
213			6 ¹	5,1	98,6		600	30	350	0,74	Замер-	210	169	28	210	34	180
204	5,0		5 ¹	4,9	99,2	—123,5	688	30	155	1,0	1,0	131	117	28	115	29	90
236			6	5,1	96,6	—123,5	412	28	155	0,92	0,34	—	—	—	20	30	
239	7,5		3	15 ⁴													
238	10		4	18 ⁴													
Некаучукоподобные полимеры																	

¹ Выдержка после окончания перемешивания до введения воды — 18 час. ² Не определялся из-за низких значений L за скобкой — первоначально заданное содержание звеньев; при отсутствии тенденции к образованию эластомера (через 6 час.) производили разбавление смеси. ³ Первоначально — 2%. Дополнительные количества (1—2%) вводили после 6 час. перемешивания и 18 час. выдержки. ⁴ При — 55° 0,98—1,0. ⁵ При — 60° 0,63—0,66.

Таблица 5

Свойства эластомеров, содержащих звенья $(\text{CH}_3)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m]\text{SiO}$ ($m=3; 4$)

Образец каучука, №	Задано звеньев, мол. %	H_2SO_4 , вес. %	Продолжительность полимеризации, часы	Свойства полимера				P , kG/cm^2	L , %	K_M					
				содержание легучих, %	растворимость в бензине, %	состав, %				-55°	-60°	-65°	-70°		
<i>m = 3; γ-Фенилпропилсодержащие эластомеры (масло № 276)</i>															
322	1	3	6 ¹	2,7	Полная	297	35	233	0,95	0,85	0,07	0,04			
304	1/3 ³	2	20												
301	1/5 ³	3	18 ⁴												
Некаучукоподобные полимеры															
<i>m = 4; δ-Фенилбутилсодержащие эластомеры (масло № 278)</i>															
323	1	2	6 ¹	5,5	Полная	354	37	250	0,87	0,80	0,07	0,05			
354	1	3	6 ¹	—	—	—	—	26	150	—	—	—			
324	2	2	6 ¹												
Некаучукоподобный полимер															

¹ Сноски те же, что и к табл. 4;

В табл. 6 приводятся свойства каучукоподобных полимеров, содержащих α -нафтильные радикалы у атомов Si.

Получение эластомеров, содержащих более 3 мол.% метилнафтильсилоксановых звеньев, представляет заметные трудности, что следует отнести главным образом за счет торможения полимеризации стерически-ем-

кими нафтильными группами, хотя надо принимать во внимание и недостаточно высокую чистоту исходных мономеров.

Каучукоподобные полимеры пахнут нафталином. Значительная липкость затрудняет их переработку в резину. Несмотря на скромность полученных результатов, можно видеть, что введение в структуру силоксановых эластомеров малых количеств α -нафтильных радикалов оказывает более резкое влияние на морозостойкость вулканизатов, чем введение фенильных или бензильных групп. Увеличение содержания нафтильных групп в полимере вызывает увеличение набухания вулканизатов в бензole, независимо от степени структурированности полимера и величины относительного удлинения резины.

Таблица 6
Свойства эластомеров, содержащих звенья $(\text{CH}_3)(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{SiO}$

Образец каучука, №	Свойства полимера							Свойства вулканизата											
	Задано звеньев, мол. %	Продолжительность полимеризации, часы	растворимость в бензole, %	T_c , °C	рецепт резиновой смеси ¹	P , кГ/см ²	L , %	К _M			набухание за 3 суток, %	после термостарения			250°				
								-55°	-65°	-70°		бензин	бензол	P	L	продолжительность, сутки	температура, °C		
Мономер, полученный по Гриньяру (масло № 84/85); 5 суток																			
94	1	3,5	3,3	92,2	-115,5	Стандартный	35	180	1,0	-	-	142	126	33	85	1	300	27	75
95	2	3,5	4,4	54,8	-119,5	То же	32	170	1,0	-	-	147	136	30	80	1	300	29	75
87	5	10*	4,9	47,3	-118,3	*	20	145	(³)	146	143	21	20	-	-	-	-	-	-
Мономер, полученный высокотемпературным арилированием (масло № 135); 3 суток																			
142	1	2	4,2	95,6	-126 ⁴	Стандартный 3	36	200	-	0,38	0,09	144	127	33	90	10	200	26	180
							26	165	-	-	-	154	112	22	90	-	-	-	-
156	1	3,5	3,2	99,1 ⁵	-	3	29	155	-	0,34	0,04	150	127	22	85	10	200	26	132
141	1	4*	6,9	99,4 ⁵	-130,7 ⁷	Стандартный 3	37	165	0,99	0,66	(-60°)	131	116	31	85	3	225	37	130
							27	140	-	-	151	121	22	75	-	-	-	-	
117	2	3,5	3,8	95,9	-122,2	3	22	145	-	-	0,92	157	138	22	65	10	200	26	93
158	3	4	4,7	98,8 ⁶	-	3	19	155	-	-	1,0	152	147	18	55	10	200	20	85
559	5	5*	-	-	-	Некаучукоподобный полимер	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

¹ Рецепт 3 отличается от стандартного заменой окиси цинка 3 вес. ч. TiO_2 . * Каучукоподобный полимер был получен после увеличения количества H_2SO_4 до 6 вес. % и периодического перемешивания в течение 3 суток. ³ Не определяли из-за низких значений L . ⁴ Мол. вес 608 000. ⁵ Чилийское растворение. ⁶ 4 вес. % H_2SO_4 , во всех других случаях — 2 вес. %. ⁷ Мол. вес 489 000. * + выдержка 2 месяца.

Сопоставление полученных данных дает возможность расположить арильные и аралкильные радикалы у атома кремния по степени экранирования связей Si—O и, соответственно, по трудности получения высокомолекулярных полимеров методом каталитической полимеризации низкомолекулярных силоксанов, содержащих подобные радикалы, в следующий ориентировочный ряд: δ -фенилбутил, γ -фенилпропил $>$ α -фенилэтил $>$ α -нафтил $>$ β -фенилэтил $>$ бензил, фенил.

Несмотря на повышенную по сравнению с метилфенилсилоксановыми каучуками морозостойкость резин на основе бензил- и α -нафтилсодержащих эластомеров, недостаточная термостойкость бензилсодержащих каучуков и трудности получения нафтилсодержащих каучуков заставляют изыскивать иные источники и пути получения кремнийорганических эластомеров, обладающих широким температурным интервалом сохранения эластических свойств.

Выводы

1. Синтезированы не описанные в литературе низко- и высокомолекулярные силоксановые полимеры, содержащие у атома кремния бензильные α - и β -фенилэтильные, γ -фенилпропильные, δ -фенилбутильные и α -нафтильные радикалы.
2. По степени торможения полимеризации низкомолекулярных силоксанов арильные и аралкильные радикалы можно приближенно расположить в ряд: δ -фенилбутил, γ -фенилпропил $>$ α -фенилэтил $>$ α -нафтил $>$ β -фенилэтил $>$ бензил, фенил.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
Институт органической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий. Бюллетень по обмену опытом в пром-сти синт. каучука и синт. спирта, вып. 11, ГХИ, Л., 1958 г., стр. 27.
2. К. Е. Ролмантег, М. Й. Ниптер, Rubber World, 138, 95, 1958; J. Appl. Polymer Sci., 1, 3, 1959.
4. Е. П. Михеев, Г. Н. Мальнова и др., Сб. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 1, Л., ЦБТИ, 1958 г., стр. 85; Г. Н. Мальнова, Диссертация, Л., ГИПХ, 1960 г.
4. В. Ф. Миронов, Г. И. Нишишин, Сб. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 3, Л., ЦБТИ, 1958 г., стр. 72.
5. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая и др., Ж. общей химии, 30, 376, 1960.
6. М. Е. Долгая, Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан, Сб. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 1, Л., ЦБТИ, 1958 г., стр. 99.
7. Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 127, 808, 1959; 132, 1099, 1960; Ли Гуан-лиан, Диссертация, М., ИОХ, 1960 г.
8. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1424.
9. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1595.
10. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 455.
11. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1553; Ю. П. Егоров, Е. А. Чернышев, Физич. сборник, № 3/8, т. I, Львов, 1957 г., стр. 390, Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, Н. Г. Толстикова, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 445.
12. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, Авт. свид., 115674, 1958.
13. В. С. Фихтенгольц, Сб. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, в. 3, Л., ЦБТИ, 1958 г., стр. 27.
14. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.

SYNTHESIS OF ELASTOMERS FROM ARYL- AND ARALKYL-CONTAINING ORGANOSILICON COMPOUNDS

S. N. Borisov, A. V. Karlin, E. A. Chernyshev, V. S. Fikhtengolts

Summary

Low molecular siloxanes containing benzyl, α -and β -phenylethyl, γ -phenylpropyl δ -phenylbutyl and α -naphthyl radicals at the silicon atom have been synthesized and from them elastomers have been prepared. The properties of the elastomers, their UV spectra and the properties of rubbers made on their basis have been determined.