

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНОВ  
ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. I**

***В. Н. Грубер, Л. С. Мухина***

Проведено исследование, позволившее установить, что схема механизма каталитической полимеризации низкомолекулярных диметилполисилоксанов циклического строения до высокомолекулярных соединений линейной структуры, предложенная Петнодом и Вилькоком [1], не отражает истинного характера указанного процесса. Утверждение данных авторов о том, что причиной, вызывающей полимеризацию диметилполисилоксанов, является дегидратирующая способность концентрированной серной кислоты, должно быть отвергнуто. Опробование в условиях указанной реакции фосфорного ангидрида и хлората магния («ангидрона»), т. е. веществ, обладающих более ярко выраженным дегидратирующим действием, чем серная кислота, не привело к образованию высокомолекулярного соединения. Между тем, дегидратирующая способность этих соединений значительно превосходит таковую для серной кислоты, о чем можно судить по величине остаточной упругости водяного пара.

| Вещество                               | Упругость вод. пара,<br>мм рт. ст. |
|--|------------------------------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 0,00001                            |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>     | 0,0001                             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) | 0,001                              |

Наглядное представление о характере процесса каталитической полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения дают опыты с йодом, в основу которых положена известная реакция:



В силиконовое масло (смесь циклических диметилполисилоксанов), находящееся в колбе, вносили кристаллик йода, после чего содержимое колбы перемешивали до полного растворения йода; силиконовое масло приобретало при этом слабо-розовую окраску. После этого в колбу вносили катализатор — концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в количестве 2% от веса масла) и перемешивание продолжали до момента произвольной остановки механической мешалки из-за увеличения вязкости полимеризующейся массы. Интенсивность окраски при этом несколько уменьшалась, а при выдерживании массы на воздухе («дозревание» каучука) окраска исчезала совсем.

Эти опыты показали, что в ходе полимеризации циклических диметилполисилоксанов происходит восстановление концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в данном случае восстановленная форма катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) взаимодействует с йодом по уравнению, приведенному выше. Восстановление катализатора наблюдалось также в случае полимеризации циклических диметилполисилоксанов в присутствии FeCl<sub>3</sub>.

Содержание восстановленной формы катализатора мы определяли количественно путем титрования соответствующими растворами — 0,01 н. раствором йода для катализаторов  $H_2SO_4$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  [2] и 0,01 н. раствором  $KMnO_4$  для  $FeCl_3$  [3]. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

## Содержание восстановленной формы катализатора в полимеризующемся силиконовом масле

| Опыт № | Проба № | Время от начала опыта, мин. | Колич. 0,01 н. раствора йода, мл на 5 мл пробы | 5 мл пробы содержат, г |                                | Количество активнодействующей $H_2SO_4$ в 150 г масла |                         |
|--------|---------|-----------------------------|--|------------------------|--------------------------------|---|-------------------------|
|        |         |                             |  | $H_2SO_4$              | то же в пересчете на $H_2SO_4$ | в г   | % от исходной $H_2SO_4$ |

Катализатор — конц.  $H_2SO_4$  (3 г на 150 г масла или 2 вес. %)  
 $SO_3^{--} + I_2 + H_2O = SO_4^{--} + 2I^- + 2H^-$

|   |   |     |      |                      |                      |                     |       |
|---|---|-----|------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 1 | 1 | 30  | 0,24 | $9,84 \cdot 10^{-5}$ | $1,17 \cdot 10^{-4}$ | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,117 |
|   | 2 | 60  | 0,19 | $7,79 \cdot 10^{-5}$ | $9,30 \cdot 10^{-5}$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,093 |
|   | 3 | 90  | 0,10 | $4,10 \cdot 10^{-5}$ | $4,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,048 |
|   | 4 | 120 | 0,10 | $4,10 \cdot 10^{-5}$ | $4,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,048 |
| 2 | 1 | 15  | 0,17 | $6,70 \cdot 10^{-5}$ | $8,30 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,083 |
|   | 2 | 30  | 0,18 | $7,40 \cdot 10^{-5}$ | $8,80 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,088 |
|   | 3 | 45  | 0,19 | $7,80 \cdot 10^{-5}$ | $9,30 \cdot 10^{-5}$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,093 |
|   | 4 | 60  | 0,16 | $6,50 \cdot 10^{-5}$ | $7,80 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,078 |
|   | 5 | 90  | 0,18 | $7,40 \cdot 10^{-5}$ | $8,80 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,088 |
|   | 6 | 120 | 0,03 | $1,20 \cdot 10^{-5}$ | $1,40 \cdot 10^{-5}$ | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,014 |

Катализатор —  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 0,07\%$  (0,105 г) конц.  $H_2SO_4$

|   |   |     |      |                     |                     |        |      |
|---|---|-----|------|---------------------|---------------------|--------|------|
| 1 | 1 | 60  | 0,10 | $4,1 \cdot 10^{-5}$ | $4,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,0014 | 1,40 |
|   | 2 | 120 | 0,11 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | $5,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,0016 | 1,53 |
|   | 3 | 180 | 0,13 | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,0019 | 1,80 |
| 2 | 1 | 60  | 0,08 | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,0012 | 1,11 |
|   | 2 | 120 | 0,14 | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $6,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,0020 | 1,95 |
|   | 3 | 180 | 0,09 | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,0013 | 1,26 |
|   | 4 | 240 | 0,10 | $4,1 \cdot 10^{-5}$ | $4,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,0014 | 1,39 |
|   | 5 | 260 | 0,18 | $7,4 \cdot 10^{-5}$ | $8,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,0026 | 2,51 |

Таблица 2

## Содержание восстановленной формы катализатора в полимеризующемся силиконовом масле

| Опыт № | Проба № | Время от начала опыта, мин. | Колич. 0,01 н. раствора $KMnO_4$ , мл на 5 мл пробы | 5 мл пробы содержат, г |                               | Количество активнодействующего $FeCl_3$ в 150 г масла |                |
|--------|---------|-----------------------------|---|------------------------|-------------------------------|---|----------------|
|        |         |                             |   | $FeCl_3$               | то же в пересчете на $FeCl_3$ | г   | % от исходного |

Катализатор — безводн.  $FeCl_3$  (3 г на 150 г масла или 2 вес. %),  
 $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl = 5FeCl_3 + KCl + MnCl_2 + 4H_2O$

|   |   |     |      |                     |                     |       |       |
|---|---|-----|------|---------------------|---------------------|-------|-------|
| 1 | 1 | 30  | 0,76 | $9,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,037 | 1,23  |
|   | 2 | 60  | 0,40 | $5,1 \cdot 10^{-4}$ | $6,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,019 | 0,64  |
|   | 3 | 90  | 0,22 | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,010 | 0,35  |
|   | 4 | 120 | 0,28 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,013 | 0,45  |
| 2 | 1 | 15  | 0,25 | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,021 | 0,405 |
|   | 2 | 30  | 0,29 | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | $4,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,014 | 0,470 |
|   | 3 | 45  | 0,28 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,013 | 0,451 |
|   | 4 | 60  | 0,26 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,012 | 0,421 |
|   | 5 | 90  | 0,15 | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,007 | 0,240 |
|   | 6 | 120 | 0,10 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,161 |

Как уже указано выше, количественное определение восстановленной формы катализатора было произведено не только для реакции полимеризации в присутствии концентрированной  $H_2SO_4$ , впервые примененной для этой цели Петнодом и Вилькоком [1]<sup>1</sup>, но также и для полимеризации с двухводным сернокислым алюминием с добавкой концентрированной  $H_2SO_4$  в количестве 0,05—0,12 вес.%, предложенным в качестве катализатора Ставицким и Неймарк [5].

Как видно из последней графы таблицы, количество активно действующего катализатора, определенное по содержанию восстановленной формы, составляет лишь незначительную часть от общего количества заданного катализатора, не превышая: 0,117 вес.% для  $H_2SO_4$  (от 3 г); 2,51 вес.% для  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  (от 0,105 г заданной свободной  $H_2SO_4$ ) и 1,23 вес.% для безводного  $FeCl_3$  (от 3 г).

Можно также полагать, что в силу сложности элементарного акта катализической полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения, включающего в себя раскрытие циклов и рост линейной цепи, не все количество активно действующего катализатора участвует во всех стадиях данного процесса.

Известно, что величина молекулярного веса линейного диметилполисилоксана, образовавшегося в процессе катализической полимеризации, находится в обратной зависимости от количества катализатора. С этой точки зрения количества активно действующих катализаторов, определенные методом титрования, приближают нас к объяснению возможности образования в исследованных условиях силиконовых полимеров с величиной мол. веса 400 000—800 000, что весьма трудно объяснить, если считать, что активно все количество заданного катализатора (2% от веса силиконового масла).

Создание благоприятных условий для окисления восстановленной формы катализатора путем продувки полимеризующейся массы осущенными кислородом позволило в 2—3 раза увеличить скорость полимеризации [6], а также проводить полимеризацию в присутствии  $FeCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  при комнатной температуре, тогда как обычно для полимеризации с этими катализаторами требуется повышенная температура: 120° [7] и 95—110° [4, 5] соответственно.

Полученные данные позволили заключить, что катализическая полимеризация диметилполисилоксанов циклического строения до каучукоподобного полимера линейной структуры с катализаторами, имеющими кислотный характер, является следствием окислительно-восстановительного процесса, которому подвергается катализатор. Аналогичное заключение можно вывести из рассмотрения свойств соединений, предложенных в литературе в качестве катализаторов: концентрированной  $H_2SO_4$  [1, 5],  $FeCl_3$  [7],  $HClO_4$  [8],  $SbCl_5$  [9]. Все эти вещества представляют собой соединения элементов переменной валентности ( $S$ ,  $Fe$ ,  $Cl$ ,  $Sb$ ), способных образовывать в ходе окислительно-восстановительного процесса перекисные соединения, обладающие большой активностью ( $S$ ,  $Fe$ ,  $Cl$ ) [10], или менять степень валентности, как, например,  $Sb$  ( $Sb^{V} \rightleftharpoons Sb^{III}$ ) [11]. Сопоставление полученных экспериментальных данных со свойствами катализаторов, предложенных в литературе, позволяет, как нам кажется, сделать заключение о том, что собственно катализатором полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения является окислительно-восстановительная система, образующаяся в каждом отдельном случае из высшей окисленной формы элемента переменной валентности и восстановленной формы. Опыты по полимеризации силиконового масла с катализаторами конц.  $H_2SO_4$ , безводн.  $FeCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 0,07$  вес.%. конц.  $H_2SO_4$ , проведенные в аргоне, подтверждают это положение.

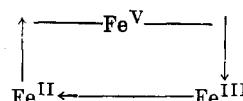
<sup>1</sup> Петнодом и Вилькоком в этом случае был получен маслоподобный полимер с мол. весом 2700. Метод получения каучукоподобного силиконового полимера, с конц.  $H_2SO_4$  в качестве катализатора, разработан Ставицким и Неймарк [4].

Как известно, концентрированная  $H_2SO_4$  является довольно сильным окислителем [12]. Окислительные свойства концентрированной  $H_2SO_4$  сообщают содержащиеся в ней высшие перекисные соединения ( $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$ ). В применявшейся нами концентрированной реактивной  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) содержание высших перекисных соединений, определенное по методу, предложенному Каштановым и Олещук [13], составляло (в пересчете на  $H_2SO_5$ ) 0,0085 г в 1 г исходной  $H_2SO_4$ <sup>1</sup>.

Опыты в аргоне проводили следующим образом: в колбу, снабженную мешалкой, затвором из силиконового масла и защитными склянками со щелочным раствором пирогаллола на линии входа и выхода аргона (до и после реакционной колбы) помещали определенное количество силиконового масла, после чего всю систему и масло продували аргоном в течение 40 мин. Затем, при работающей мешалке, через боковой тубус вводили катализатор в количестве 2 вес. % от взятого масла. В опыте с конц.  $H_2SO_4$  через 2 часа был получен каучукоподобный полимер, а в опытах с  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 0,07$  вес. %  $H_2SO_4$  и  $FeCl_3$  в течение 5 час. не было обнаружено видимых признаков загустевания силиконового масла. Эти результаты могут быть объяснены следующим образом: концентрированная  $H_2SO_4$ , вводимая в качестве катализатора, содержит в своем составе высшие перекисные соединения в количестве, достаточном для образования окислительно-восстановительной системы, способной осуществить полимеризацию за 2 часа. Добавка серной кислоты, вводимая одновременно с  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ , будучи незначительна сама по себе (в нашем случае 0,07 вес. % от веса масла или 0,105 г), содержит ничтожно малое количество перекисных соединений, которых недостаточно для образования энергичной окислительно-восстановительной системы, способной осуществить полимеризацию за короткий срок (5—6 час.).

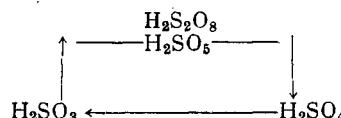
При проведении полимеризации с  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4$  на воздухе перекисные соединения серы образуются в ходе окисления восстановленной формы катализатора —  $H_2SO_3$  за счет кислорода воздуха. При проведении опыта в аргоне возможность образования перекисных соединений за счет контакта с кислородом исключается. Следствием этого должна явиться весьма малая скорость реакции полимеризации, что и подтверждается экспериментально.

Перекисные соединения железа образуются в ходе окисления восстановленной формы по схеме, предложенной Маншо [14, 15]:



Исключая контакт с кислородом, мы тем самым исключаем возможность протекания окислительного процесса, следствием которого является образование высшего перекисного соединения железа. В результате отсутствия условий для протекания окислительно-восстановительного процесса полимеризация в данном случае не идет. Здесь уместно напомнить, что полимеризация в присутствии  $FeCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  при продувке кислородом проходила в короткий срок (3 и 5 час. соответственно) при комнатной температуре.

Подтверждением того, что в основе катализитической полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения при применении  $H_2SO_4$  в качестве катализатора лежит окислительно-восстановительная реакция



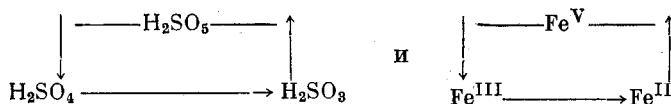
<sup>1</sup> Определение перекисных соединений произведено Михайловой.

является опыт, проведенный в аргоне в присутствии 2 вес. % конц.  $H_2SO_4$  и глицерина. Для опыта было взято 100 г силиконового масла, 2 г конц.  $H_2SO_4$  и 0,5 мл глицерина; полимеризация в этом случае не прошла. Известно, что добавкой антиокислителей, которым в данном случае является глицерин, окисление  $H_2SO_3$  может быть сведено почти на нет [16]. Добавкой глицерина мы приостановили процесс полимеризации. Это, как нам кажется, является достаточно убедительным фактом, подтверждающим положение о том, что в основе процесса полимеризации лежит окисительно-восстановительный процесс, претерпеваемый катализатором.

### Выводы

1. Катализаторы кислотного характера, применяемые для полимеризации смеси диметилполисилоксанов циклического строения (силиконовое масло) до каучукоподобного полимера линейной структуры (конц.  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$  и др.), в ходе полимеризации подвергаются окисительно-восстановительному процессу.

2. Можно полагать, что собственно катализатором является окисительно-восстановительная система, образующаяся из высшего окисного соединения элемента переменной валентности (S, Fe и др.) и восстановленной формы, например,



3. Окисительно-восстановительный процесс, которому подвергается катализатор, вызывает раскрытие циклов и рост линейной диметилполисилоксановой цепи (собственно полимеризацию).

4. Создание благоприятных условий для окисления восстановленной формы катализатора путем продувки полимеризующейся массы кислородом приводит к значительному увеличению скорости полимеризации и позволяет проводить процесс в присутствии  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 0,07\% H_2SO_4$  и  $FeCl_3$  при комнатной температуре.

5. Проведение опытов в аргоне, в случае применения  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  и  $FeCl_3$ , исключает возможность окисления восстановленной формы катализатора, в результате чего полимеризация не идет. В случае применения концентрированной  $H_2SO_4$ , взятой в количестве 2 вес. % от веса масла, полимеризация в аргоне происходит за счет перекисных соединений, содержащихся в самой  $H_2SO_4$ .

6. Полученные результаты позволили заключить, что механизм процесса полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения, предложенный Петнодом и Виллоком [1], не соответствует истинному характеру этого процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
5 V 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Patnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
2. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., 1956 г., стр. 923.
3. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Количественный анализ. М., 1956 г. стр. 558 и 568.
4. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, Труды ВНИИСК им. акад. С. В. Лебедева за 1950/51 г., стр. 48; И. К. Ставицкий, Б. С. Неймарк, отчет ВНИИСК за 1955 г. № 010130.
5. И. К. Ставицкий, Б. С. Неймарк, Авт. свид. № 1496, 1952 г.

6. В. Н. Грубер, М. М. Фомичева, Л. С. Мухина, Авт. свид. № 116350, 1958 г.
7. Англ. пат. 658640, 1951, Chem. Abstrs **46**, 4848, 1952.
8. D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2998, 1955.
9. D. Scott, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2294, 1946.
10. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. проф. М. С. Позина, ГНТИ, М.—Л., 1951 г., стр. 323, 325—332, 324.
11. Там же, стр. 323.
12. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ГНТИ, М., Л., 1953 г., стр. 289.
13. Л. И. Кастанов, О. Н. Олещук, Ж. общ. хим. **6**, 1112, 1936.
14. W. Schilow, Chemiker. Ztg. № 50, 512, 1913.
15. W. Manchot, I. Herzog, Z. anorgan und Chem. allgem. **27**, 404, 1901.
16. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ГНТИ, М., Л., 1953, стр. 300.

**ON THE MECHANISM OF CATALYTIC POLYMERIZATION OF CYCLIC  
DIMETHYLSILOXANES**

**V. N. Gruber, L. S. Mukhina**

S u m m a r y

It has been shown that at the basis of the catalytic polymerization of dimethylpolysiloxanes of cyclic structure by catalysts of acid character (conc.  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  -  $2H_2O$ ) lies an oxidation-reduction process which the catalyst undergoes.

It appears that the catalysts proper are the oxidation-reduction systems formed in each particular case by the lower and higher oxide and peroxide forms of the catalyst.

A schematic diagram is presented of the oxidation-reduction systems for concentrated  $H_2SO_4$  and  $FeCl_3$ .

Establishment of favorable conditions for oxidizing the reduced forms of the catalyst by passing oxygen through the polymerizing mass considerably increases the polymerization rate.

The mechanism of polymerization proposed by Petnode and Wilcock does not reflect the true character of the process.