

РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

*М. Кучера, М. Елинек*

Анионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана (тетрамера) является примером последовательной полимеризации; при реакции тетрамера с активными центрами [1—4] происходит рост молекул полидиметилсилоксана. Активные центры сохраняются «живыми» в течение всей реакции и также по окончании процесса полимеризации. Прекращение роста цепи наступает лишь в особых случаях [5]. Одновременно с ростом и обрывом цепи на активных центрах может протекать (в присутствии определенных соединений) передача цепи — отрыв молекул катализатора от активного конца цепи. Освободившийся катализатор реагирует с соседней силоксановой связью с образованием нового активного центра.

Молекулярный вес полидиметилсилоксана, образующегося в среде без примесей, является обратно пропорциональным концентрации катализатора, взятого для полимеризации [2]. Требуемую степень полимеризации можно получить применением соответствующей концентрации катализатора или комбинированием определенного количества катализатора с реагентом, способным переносить активные центры. При выборе передатчика цепи необходимо учитывать природу группы, которая после передачи останется на конце силоксановой цепи. Концевые группы, способные реагировать между собой, вступают в реакцию конденсации, причем степень полимеризации повышается.

Из основных представлений о механизме полимеризации тетрамера [1—4] следует, что каждая молекула катализатора принимает участие в образовании активного центра. Деактивация активных центров наступает лишь в присутствии определенных соединений [5]. Результатом реакций передачи цепи (пока они протекают) может быть только уменьшение средней степени полимеризации. Авторами при полимеризации тетрамера в присутствии больших концентраций катализатора обычно обнаруживалась высшая степень полимеризации полидиметилсилоксана, что не соответствовало взятой концентрации катализатора.

Настоящая работа посвящена изучению факторов, определяющих молекулярный вес полидиметилсилоксана, получаемого методом анионной полимеризации. В основном исследовалось влияние некоторых соединений — передатчиков цепи и, кроме того, скорость конденсации силанольных групп в ходе полимеризации. Предложено объяснение несоответствия между ожидаемой и измеренной степенью полимеризации полидиметилсилоксана, полученного полимеризацией тетрамера с избытком катализатора. Было предложено уравнение для определения степени полимеризации полидиметилсилоксана.

Экспериментальная часть

**А п п а р а т у р а.** Полимеризацию проводили в дилатометре с мешалкой, помещенном в парафиновый термостат при температуре полимеризации; точность регулировки  $\pm 0,15^\circ$ . Вся аппаратура была подробно

описана ранее [2]. Вязкость полидиметилсилоксана измеряли вискозиметром Геплера типа ВН. Полимеры, вязкость которых измеряли вискозиметром Геплера, были изготовлены в аппаратуре, схема которой дана на рис. 1.

**Использованные материалы.** Тетрамер был получен ректификацией неочищенного продукта в колонне приблизительно с 20 теорет. тарелками. Чистоту тетрамера контролировали газовой хроматографией [8]; для работы была использована фракция с содержанием примесей меньше, чем 0,05 мол. %. Гексаметилдисилоксан был ректифицирован в колонне с ~ 10 теорет. тарелками. Для измерений брали среднюю фракцию с т. кип. 100, 4°,  $n_D^{20}$  1, 3770. Бензиловый спирт был также ректифицирован в колонне с ~ 10 теоретич. тарелками. Для измерений была взята фракция с т. кип. 102°/21 мм,  $n_D^{20} = 1,5390$ . Дифениламин был трижды перекристаллизован из метилового спирта; т. пл. 53,1°. Катализатор (KOH) — чистый для анализа. Вспомогательные реактивы (растворители) — метиловый спирт, толуол — были ректифицированы в колонне с ~ 10 теорет. тарелками. Азот (медицинский) применяли без последующих обработок.

**Ход работы.** Дозировка отдельных главных составляющих реагентов в dilatометр, выделение полимера и остальные операции в dilatометре с малыми количествами веществ уже были описаны ранее [2].

Большие дозы полимера (для измерения вязкости в вискозиметре Геплера) были получены в реакторах, вид которых дан на рис. 1. Полимер с низким молекулярным весом был приготовлен методом, практически не отличающимся (лишь количественно) от полимеризации в dilatометре. К 300 г тетрамера, очищенного от воздуха, прибавили 15 мм гексаметилдисилоксана и 0,03 г KOH. При непрерывном действии мешалки смесь выдерживали в парафиновом термостате при 150° в течение 130 мин. Входе полимеризации и по окончании ее до охлаждения полимера поддерживали постоянный ток азота над полимерным материалом, чтобы кислород не мог проникнуть к полимеру.

Другой образец полидиметилсилоксана, а именно низкомолекулярный силанолат калия, был получен кипячением смеси 100 г тетрамера, 200 г толуола и 5 г KOH с обратным холодильником в атмосфере азота в течение ~ 24 час. Перед употреблением этого полимера растворитель был отогнан при 80° в вакууме (0,1 мм).

Молекулярный вес полидиметилсилоксана измеряли вискозиметрически. Для вычисления его числовых величин было взято уравнение Хаггинса; значения констант определил Барри [6].

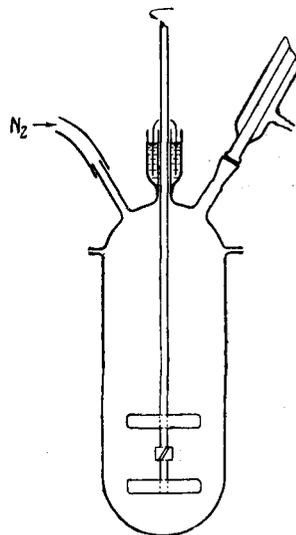
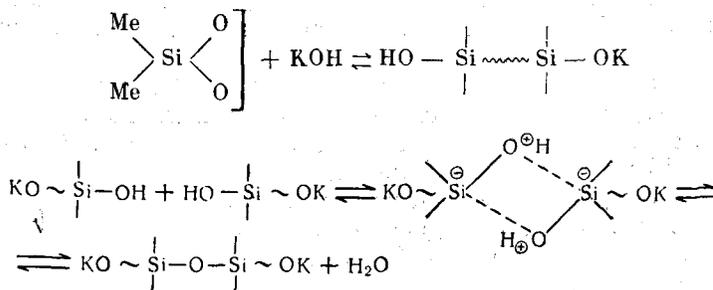


Рис. 1. Реактор для получения полидиметилсилоксана

## Результаты

Из основных представлений о механизме полимеризации тетрамера следует, что каждая молекула катализатора, реагируя с силоксановой связью, образует активный центр. Концентрация макромолекул в полимере определяется концентрацией катализатора. Если учитывать способность к конденсации двух силанольных концевых групп, то окончательная концентрация макромолекул должна была бы быть равной точно по-

ловине взятой концентрации катализатора:



Это предположение исполняется только при самых низких концентрациях KOH, как показано в табл. 1. С повышением концентрации катализатора падает значение отношения  $[N]/[C]$ .

Таблица 1

Зависимость степени полимеризации полидиметилсилоксана от концентрации KOH; концентрация макромолекул<sup>1</sup>  
 $[N] = ([M_0] - [M_r])/P_n$

Концентрация катализатора [C], ммоль кг <sup>-1</sup>	Средняя степень полимеризации <sup>2</sup> , $\frac{P_n}{10^{-2}}$	Концентрация макромолекул [N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C]}$	Концентрация катализатора [C], ммоль кг <sup>-1</sup>	Средняя степень полимеризации <sup>2</sup> , $\frac{P_n}{10^{-2}}$	Концентрация макромолекул [N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C]}$
1,78	34,00	0,85	1	71,2	4,42	6,47	0,18
3,56	16,80	1,68	0,92	89,0	5,26	5,27	0,12
8,90	10,54	2,72	0,62	106,8	2,72	10,5	0,2
17,80	7,82	3,66	0,40	142,4	4,60	6,2	0,08
26,7	6,90	4,15	0,32	356,0	4,42	6,5	0,04
35,6	4,60	6,20	0,34	890,0	1,70	16,8	0,04
53,4	4,08	6,97	0,26	890,0	1,35	21,1	0,05

<sup>1</sup>  $[M_0]$  — начальная концентрация тетрамера;  $[M]$  — равновесная концентрация тетрамера.

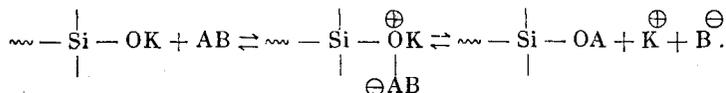
<sup>2</sup> Средняя степень полимеризации октаметилциклотетрасилоксана принята равной единице.

Соединения, способные содействовать передаче активного центра, могут реагировать двумя путями:

1) Передатчик реагирует как основание. Некоторые из атомов молекулы передатчика цепи, имеющие свободную электронную пару, образуют с  $-\text{Si}-$  в активном центре комплекс, при разложении которого освобождается KOH



2) Передатчик реагирует как кислота. Некоторые из атомов передатчика способны действовать подобно акцептору-



Анион  $\text{B}^{\ominus}$  инициирует дальнейший рост цепи.

Из множества соединений, способных к передаче цепи при полимеризации тетрамера, были использованы три: дифениламин, бензиловый спирт и гексаметилдисилоксан. Значения молекулярных весов полиди-

метилсилоксана, полученного полимеризацией тетрамера при разных концентрациях дифениламина, бензилового спирта и гексаметилдисилоксана, показаны в табл. 2, 3 и 4. Концентрация катализатора при всех этих измерениях была одинакова, а именно 1,78 ммоль кг<sup>-1</sup>.

Таблица 2

Зависимость степени полимеризации полидиметилсилоксана от концентрации дифениламина. [C] = 1,78 ммоль кг<sup>-1</sup>

Концентрация передатчика цепи [X], ммоль кг <sup>-1</sup>	Средняя степень полимеризации, $\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	Концентрация макромолекулы [N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C] + [X]}$
0,00	34,00	0,85	0,95
0,70	27,90	1,02	0,82
1,78	16,80	1,70	0,96
3,56	9,85	2,90	1,09
9,80	4,60	6,20	1,07

Таблица 3

Зависимость степени полимеризации полидиметилсилоксана от концентрации бензилового спирта<sup>1</sup>. [C] = 1,78 ммоль кг<sup>-1</sup>

[X], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	[N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C] + [X]}$	[X], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	[N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C] + [X]}$
0,00	34,00	0,85	0,95	35,60	2,21	13,00	0,69
1,78	14,50	1,98	1,10	53,40	1,70	16,80	0,61
3,56	13,60	2,10	0,79	71,20	1,36	21,00	0,58
5,34	10,20	2,80	0,79	89,00	1,02	28,00	0,62
8,90	7,14	4,00	0,75	106,80	0,85	33,60	0,62
17,8	4,25	6,70	0,68				

<sup>1</sup> Обозначения см. табл. 1 и 2

Таблица 4

Зависимость степени полимеризации полидиметилсилоксана от концентрации гексаметилдисилоксана<sup>1</sup>

[X], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	[N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C] + 2[X]}$	[X], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	[N], ммоль кг <sup>-1</sup>	$\frac{2[N]}{[C] + 2[X]}$
0,00	34,0	0,85	0,95	71,2	9,35	3,06	0,042
1,78	32,2	0,89	0,33	89,0	6,46	4,42	0,049
3,56	32,0	0,89	0,24	106,8	5,44	5,25	0,049
5,34	31,0	0,92	0,15	133,5	5,27	5,42	0,040
8,90	28,2	1,01	0,10	142,4	3,91	7,30	0,051
17,80	21,3	1,34	0,072	178,0	4,25	6,72	0,038
35,60	16,7	1,67	0,046				
53,40	10,7	2,67	0,049				

<sup>1</sup> Обозначения см. табл. 1 и 2.

Как уже было сказано, одним из факторов, имеющих влияние на конечную степень полимеризации, является способность одного или двух концов макромолекул конденсироваться с концевыми группами соседних цепей. Ни один из этих трех указанных передатчиков непосредственно не образует таких концевых групп, которые могли бы (при условиях измерений) соединяться между собой с образованием более высокомолекулярных полимеров. Поэтому конденсацию силанольных концевых групп изучали при полимеризации тетрамера как безводного, так и насыщенного

водой. Рис. 2 показывает зависимость концентрации макромолекул  $[N]$  от конверсии и времени.

Концентрация макромолекул и конверсия со временем убывают. В системах, содержащих малое количество  $H_2O$  (молярное отношение вода: активные центры  $\sim 0,5:1$ ), вода как передатчик не подходит, и наблюдаю-

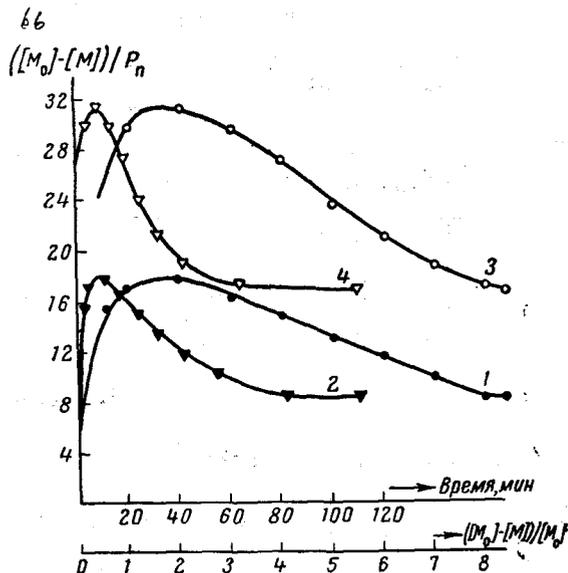


Рис. 2. Зависимость концентрации макромолекул в полимерной системе от конверсии (времени). 1,78 ммоль КОН/кг, 150°

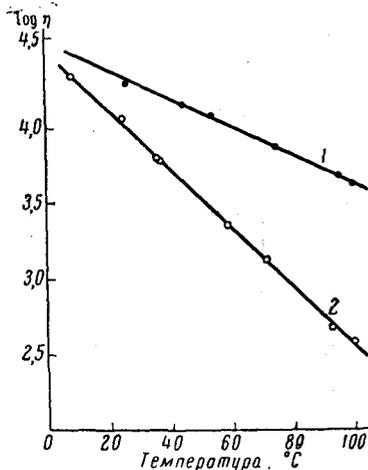
1 — зависимость концентрации макромолекул от конверсии при полимеризации сухого тетрамера; 2 — зависимость концентрации макромолекул от времени при полимеризации сухого тетрамера; 3 — зависимость концентрации макромолекул от конверсии при полимеризации тетрамера, насыщенного водой; 4 — зависимость концентрации макромолекул от времени при полимеризации тетрамера, насыщенного водой;

щаяся степень полимеризации отвечает макромолекулам, оканчивающимся активными центрами на обоих концах. Если же вода присутствует в избытке, то она уже действует как передатчик; окончательная степень полимеризации определяется равновесным состоянием между силанольными группами и свободной  $H_2O$ . Довольно малый избыток воды (подобно употребленному при измерении, см. рис. 2, кривая 2) приводит к равновесию, при котором макромолекулы оканчиваются активным центром и силанольной группой.

Полимеры, полученные при избытке катализатора, имеют значительно более вы-

Рис. 3. Зависимость вязкости двух различных полидиметилсилоксанов от температуры:

1 — полимер, макромолекулы которого оканчиваются в основном триметилсилильными группами; 2 — полимер, приготовленный при избытке КОН



сокие молекулярные веса (вычисленные по величине характеристической вязкости  $[\eta]$ ), чем ожидалось. Причина этого явления изучалась сравнением изменений вязкости в зависимости от температуры у полимера, полученного при избытке катализатора, и у полидиметилсилоксана, полученного при помощи 1,78 ммоль КОН и такого избытка гексаметилдисилоксана, чтобы молекулярные веса полученного полимера были приблизительно одинаковы. С изменением температуры вязкость полимера, полученного при избытке катализатора, падает значительно быстрее; макромолекулы полимера оканчиваются в основном триметилсилильными группами (рис. 3).

### Обсуждение результатов

Зависимость молекулярного веса полидиметилсилоксана от концентрации катализатора имеет гиперболический характер. В эмпирическом выражении уравнения для  $\bar{P}_n$  (выведенного из этой гиперболы)

$$\bar{P}_n = \frac{58,2^3}{[C]^{3/4}} + 170$$

$[C]$  имеет экспонент, равный  $3/4$ . Этому, однако, не соответствуют представления о механизме анионной полимеризации тетрамера, подтвержден-

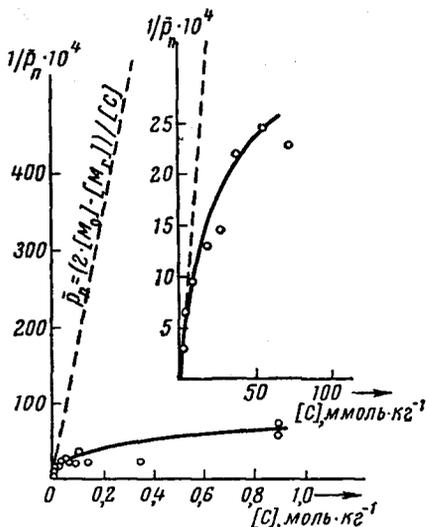


Рис. 4

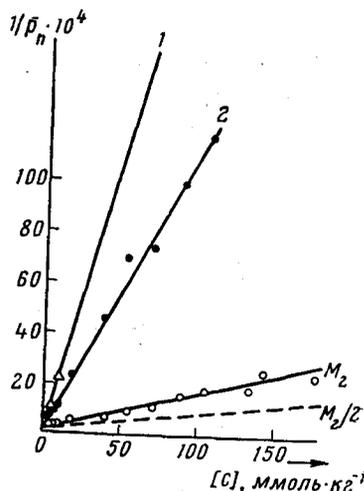


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $1/P_n$  от  $[C]$

Рис. 5. Зависимость обратного значения степени полимеризации от концентрации передатчика цепи.  $[KOH] = 1,78$  ммоль/кг

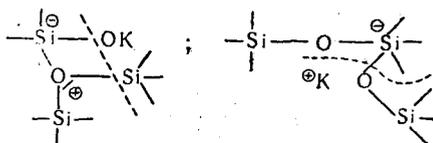
1 — прямая, рассчитанная из уравнения  $P_n = ([M_0] - [M]) / ([C] + [X])$ ; треугольник обозначает зависимость  $1/P_n$  от концентрации дифениламина; 2 —  $[X]$  — бензиловый спирт,  $M_2$  —  $[X]$  — гексаметилдвिसилоксан (реагирующая молекула образует две концевые группы; для значения  $M$  необходимо учитывать половинное значение углового коэффициента прямой)

ные измеренными значениями концентрации макромолекул в области обычно используемых концентраций катализатора (до 7 ммоль KOH/кг, что отвечает 0,04 вес. % KOH, считая на тетрамер). На рис. 4 приведена зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[C]$ .

При низких концентрациях KOH степень полимеризации полидиметилсилоксана обратно пропорциональна  $[C]$ , что согласуется с гипотезой о том, что каждая молекула катализатора образует активный центр. Касательная кривой  $1/\bar{P}_n$  от  $[C]$ , выходящая из начала координат, показывает «теоретическую зависимость»  $1/\bar{P}_n$  от значения  $[C]$ . Отклонение измеренных значений от «теоретических» при высших концентрациях  $[C]$  является значительным, и ее характер свидетельствует о том, что это нельзя объяснить падением активностей.

Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[X]$  (концентрации передатчика цепи) имеет линейный характер. Она дана на рис. 5. Угловым коэффициентом прямых определяет использование молекул передатчика. Необходимо помнить, что молекула  $M_2$  гексаметилдвिसилоксана имеет две концевые группы. Роль гексаметилсилоксана является очень интересной.  $M_2$  может в одно и то

же время реагировать с активным центром и как основание и как кислота.



По-видимому, более правдоподобным является последний случай. Пространственные препятствия являются одной из главных причин малой реакционной способности  $M_2$ . Другой причиной является большая электронная плотность (по сравнению со звеном  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) на Si, а так как к нему присоединен только один электроотрицательный атом кислорода, то действие Si как акцептора ослабляется.

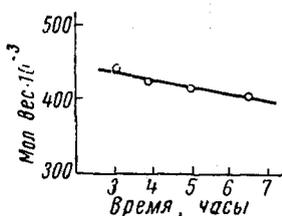


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса от времени при нагревании равновесной смеси полимер — тетрамер в присутствии избытка  $M_2$ . Температура  $150^\circ$

Было бы логичным предположение о том, что весь гексаметилдисилоксан, введенный в систему, не успевает (по приведенным выше причинам) прореагировать. Молекулярный вес полимера будет в таком случае понижаться и по достижении равновесия между линейными и циклическими полидиметилсилоксанами, независимо от того, будет ли реакционная смесь далее нагреваться при полимеризационных температурах. Доказательством послужила полимеризация смеси тетрамера в присутствии  $1,78$  ммоль KOH/кг и  $35,6$  ммоль  $M_2$ /кг. После достижения равновесия реакционную смесь выдерживали несколько часов при температуре полимеризации. Результаты измерения приведены на рис. 6. Понижение значений молекулярных весов является хотя и однозначным, но весьма медленным.

Способность активного центра реагировать с молекулой передатчика цепи зависит от основности передатчика. У исследованных соединений основность уменьшается в ряду дифениламин > бензиловый спирт > гексаметилдисилоксан. Об использовании молекул передатчика цепи можно судить по изменению значения выражения  $2[N]/([C] + [X])$  в табл. 2—4. Идеальному случаю соответствует

$$\frac{2[N]}{[C] + [X]} = 1,$$

концентрация макромолекул должна равняться половине суммы концевых групп. В образовании одной концевой группы принимает участие (в данном случае) 1 молекула катализатора или передатчика.

В некоторых случаях равенство  $[C] + [X] = 2[N]$  не соблюдается, в особенности тогда, когда некоторые из концевых групп могут реагировать друг с другом, но лишь в том случае, когда активность передатчика меньше единицы. Для первого случая обозначим обычное соотношение  $([C] + [X])/[N] = \alpha$ . При низких концентрациях  $[C]$

$$\frac{\alpha}{\bar{P}_n} = \frac{[C]}{[M_0] - [M]}$$

для  $\bar{P}_n$  в присутствии передатчика цепи

$$\frac{\alpha}{\bar{P}_n} = \frac{[C]}{[M_0] - [M]} + k \frac{[X]}{[M_0] - [M]} \quad (1)$$

Из приведенного уравнения вытекает

$$\frac{\alpha [N]}{[C] + k[X]} = 1.$$

Из экспериментально полученных величин выражения  $\alpha[N]/([C] + k[X])$ , значения которых для разных  $[X]$  приведены в табл. 2—4 (для  $\alpha = 2$ ), можно вычислить  $k$ .

Значения констант передачи цепи  $k$  можно определить также из частного углового коэффициента прямой (рис. 5), экспериментально определенного и выведенного из выражения (1) (для  $k=1$ ).

Оба значения, отнесенные к  $1/\bar{P}_n$ , хорошо согласуются между собой. Измеренные величины приведены в табл. 5.

Для средней степени полимеризации  $\bar{P}_n$  действительно следующее уравнение:

$$\bar{P}_n = \alpha \frac{[M_0] - [M]}{[C] + \sum_k k_k [X]_k} \quad (2)$$

Коэффициент  $\alpha$  определяет качество концевых групп отдельных макромолекул полидиметилсилоксана и способность этих групп к конденсации. Для полимерной системы, содержащей малое количество воды (измерялось при концентрации воды, не превышающей  $[C]$  приблизительно в степени первого порядка), значение  $\alpha$  можно найти из рис. 2.  $1 \leq \alpha \leq 2$  для сухого тетрамера, для  $[M_r] \alpha = 2$ ;  $1/2 \leq \alpha \leq 1$  для системы с передатчиком цепи, образующим концевые группы, способные конденсироваться. Для  $[X]$ , не превышающего  $[C]$  после достижения равновесия  $\alpha = 1$ ;  $\alpha \leq 1$  для передатчиков, образующих концевые группы, не способные конденсироваться. Для  $[X] > [C]$  по достижении равновесия  $\alpha = 1$ .

Как вытекает из уравнения (2), значение  $\bar{P}_n$  зависит от разницы  $[M_0] - [M]$ ; при равновесии, однако, член  $[M]$  принимает значение  $[M_r]$ . Так как  $[M_r]$  зависит от температуры полимеризации, то  $\bar{P}_n$  обязательно должна зависеть от температуры. Изменение  $[M_r]$  с изменением температуры, однако, незначительно, и поэтому зависимость  $\bar{P}_n$  от температуры не была найдена ранее [2].

При полимеризации в отсутствие передатчиков цепи выражение для  $1/\bar{P}_n$  переходит в выражение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{[C]}{2([M_0] - [M])},$$

что является уравнением касательной к кривой (рис. 4), показывающей зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[C]$ .

Отклонение экспериментально найденной зависимости  $1/\bar{P}_n$  от  $[C]$ , рассчитанной при высших концентрациях катализатора, может быть обусловлено действием некоторых из приведенных ниже процессов:

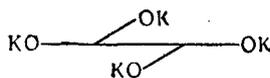
Таблица 5

Константы передачи цепи

Передатчик цепи	$k_k$
Дифениламин	1
Бензиловый спирт	0,26
Гексаметилдисилоксан	0,018

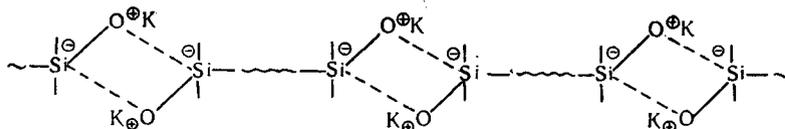
а) Катализатор не использован количественно. При данной концентрации катализатора активные центры образует лишь часть введенного количества [C]. Эта гипотеза не объясняет значительных изменений вязкости с изменением температуры для полимера, приготовленного в присутствии избытка катализатора (рис. 3).

б) Высокая концентрация КОН ведет к расщеплению — Si — C — связей, и возникает разветвленный полимер. Однако макромолекула не оканчивается лишь двумя активными центрами, но несколькими



У разветвленных полимеров изменение вязкости с температурой происходит быстрее, чем в случае линейных.

в) На активных центрах возникают более стабильные комплексы:



При каждой температуре образуется равновесие между свободными — Si — ОК концами и активными центрами, связанными между собой в комплексы. С повышением температуры возрастает количество свободных активных центров и уменьшается молекулярный вес, что проявляется в резком понижении вязкости.

### Выводы

Исследовались некоторые факторы, определяющие молекулярный вес полидиметилсилоксана, получающегося анионной полимеризацией. Степень полимеризации полидиметилсилоксана является функцией концентрации взятого катализатора, концентрации передатчика цепи, способности концевых групп макромолекулы конденсироваться с другим концом цепи и в малой степени также функцией температуры полимеризации. Изучалась скорость конденсации силанольных групп при конденсации, рассчитаны константы передачи цепи для дифениламина, бензилового спирта и гексаметилдисилоксана. Выведено уравнение для  $\bar{P}_n$ .

Научно-исследовательский институт;  
макромолекулярной химии  
г. Брно

Поступила в редакцию  
15 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
2. M. Kučera, M. Jelínek, Collection, 25, 536, 1960.
3. M. Kučera, Collection, 25, 547, 1960.
4. K. Veselý, M. Kučera, Доклад на Симпозиуме по макромолекулярной химии, Висбаден, ФРГ, 1959.
5. M. Kučera, M. Jelínek, J. Láňíková, K. Veselý, Доклад на Симпозиуме по макромолекулярной химии, М., СССР, 1960.
6. A. J. Barry, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
7. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 82, 521, 1960.
8. K. Otto, Chemický průmysl, 10, 476, 1960.

CHAIN TRANSFER IN THE ANIONIC POLYMERIZATION  
OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

*M. Kučera, M. Jelínek*

S u m m a r y

Factors controlling the molecular weight of polydimethylsiloxane produced by anionic polymerization have been studied. The degree of polymerization of polydimethylsiloxane depends on the concentration of the polymerization catalyst, on the concentration of the chain transfer agents and on the ability of the end groups of the macromolecules to undergo condensation with the end groups of other chains, and to a smaller extent also upon the polymerization temperature. The rate of condensation of the silanol end group during polymerization has been studied and rate constants of chain transfer with diphenylamine, benzyl alcohol and hexamethyldisiloxane have been determined. An equation for  $\bar{P}_n$  has been derived.

---