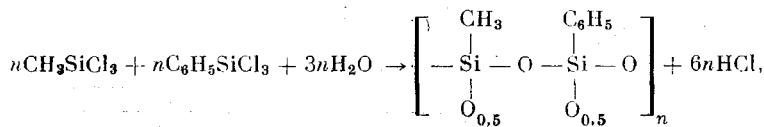


ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ПОЛИАЛЮМОЭТИЛСИЛОКСАНОВ

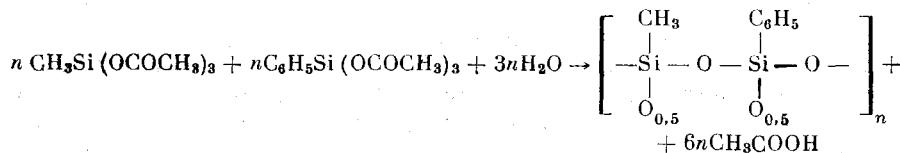
**К. А. Андрианов, А. А. Жданов**

При изучении свойств полиалюмооргансилоксанов нами было установлено, что полиалюмооргансилоксаны обладают способностью сокращать время полимеризации полиорганосилоксанных полимеров, полученных из трифункциональных и ди- и трифункциональных мономеров. Однако до последнего времени механизм взаимодействия этих двух типов полимеров оставался недостаточно выясненным.

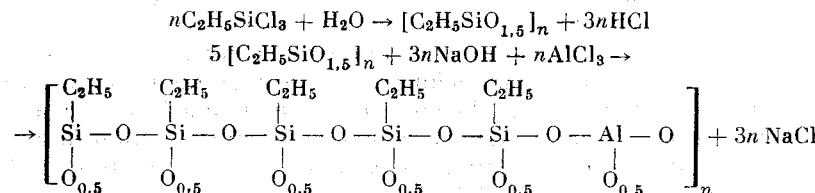
С целью выяснения закономерностей процесса полимеризации полиорганосилоксанов при действии на них полиалюмооргансилоксанов нами были поставлены исследования по изучению времени полимеризации полиорганосилоксанов в зависимости от количества введенного полиалюмооргансилоксана. Для исследования были взяты полимеры, полученные совместным гидролизом метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана (полимер 1-X) по реакции:



а также полимеры, полученные совместным гидролизом метилтриацетоксисилана и фенилтриацетоксисилана (полимер 1-A) по уравнению:



В качестве катализатора был использован полиалюмоэтилсилоксан А-16, полученный по ранее описанной методике [1] по реакции:



Характеристики использованных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Состав полимеров, %

Поли- мер	С		Н		Si		Al		ОН
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найде- но	Вычис- лено	Найде- но
1-X	41,14	42,84	4,76	4,11	27,25	28,59	—	—	8,46
	41,29		4,86		27,06				9,01
1-A	41,64		4,50		26,22		28,59	—	4,21
	41,86	42,84	4,64	4,11	26,28				4,25
A-16	29,86		6,59		23,71		29,23	8,53	6,21
	30,04	25,02	6,58	5,25	23,91			8,26	6,30

Для определения времени полимеризации к 50%-ному раствору полимера в бензole добавляли 5%-ный раствор полиалюмоэтилсилоксана и после тщательного перемешивания для приготовленных смесей определяли время перехода в неплавкое состояние на полимеризационной платине при 150°.

На рис. 1, а приведена зависимость времени полимеризации полимера 1-X от количества введенного полимера A-16. Из приводимых данных

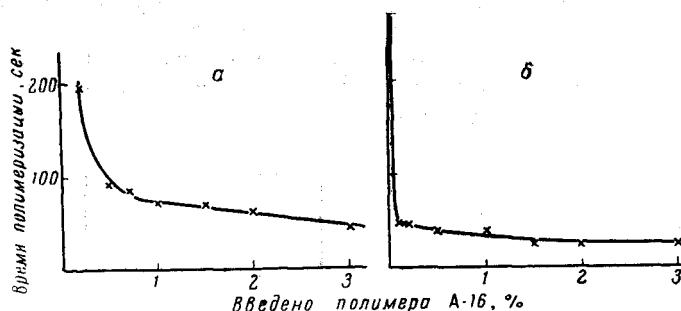


Рис. 1. Зависимость времени полимеризации от количества введенного полимера A-16: а — полимера 1-X; б — полимера 1-A]

видно, что время полимеризации полимера 1-X резко сокращается уже в присутствии 0,5% полимера A-16. Аналогичное явление наблюдается и при введении полимера A-16 в полимер 1-A, как это видно из рис. 1, б.

Для выяснения механизма взаимодействия полиалюмоэтилсилоксана с кремнийорганическими полимерами мы исследовали время полимеризации композиций, содержащих 99% полимера 1-X или 1-A, 1% полимера A-16 и переменное количество диметиланилина и пиридинина. На рис. 2, а приведена зависимость времени полимеризации смеси, содержащей 99% полимера 1-X, 1% полимера A-16 и переменное количество диметиланилина. Из рассмотрения полученных данных можно видеть, что первоначально при введении до 0,5% диметиланилина время полимеризации резко возрастает, а затем при дальнейшем увеличении количества диметиланилина начинает снижаться. Аналогичный ход кривой наблюдается во всех исследованных случаях при введении пиридинина или диметиланилина в смеси, содержащие 99% полимера 1-X или 1-A и 1% полимера A-16, как это можно видеть на рис. 2, б, 3, а и б.

При исследовании времени полимеризации полимеров 1-X и 1-A в зависимости от количества введенного третичного амина мы установили, что

время полимеризации указанных полимеров также сокращается с увеличением количества введенного амина, как это можно видеть на рис. 4, а и б и 5, а и б. Из приводимых данных следует, что при совместном действии двух катализаторов — третичного амина и полиалюмогидрилсилоксана — не происходит аддитивного сложения их каталитического действия, а наблюдается обратный процесс подавления каталитического действия одного катализатора другим. Эти данные указывают на то, что между вводимыми катализаторами проис-

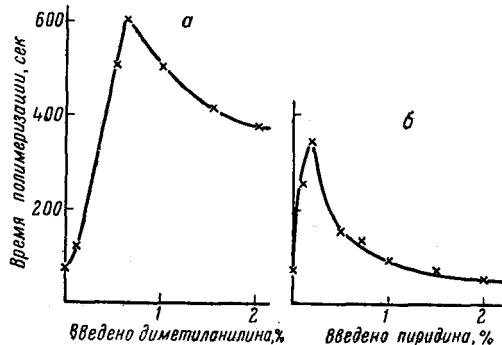


Рис. 2, а, б

Рис. 2. Зависимость времени полимеризации смеси 99% полимера 1-X и 1% полимера A-16 от количества введенного: а — диметиланилина, б — пиридина

Рис. 3. Зависимость времени полимеризации смеси 99% полимера 1-A и 1% полимера A-16 от количества введенного: а — диметиланилина, б — пиридина

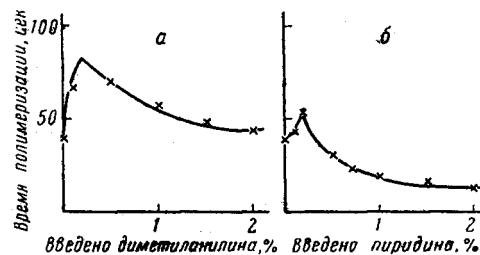


Рис. 3, а, б

ходит химическое взаимодействие, в результате которого активность обоих катализаторов снижается.

Для оценки положения максимума на кривых рис. 2, а и б и 3, а и б мы вычислили молекулярное отношение третичного амина к алюминию в исследованных смесях для точек, соответствующих максимальному значению времени полимеризации.

Результаты этих вычислений приведены в табл. 2.

Из приводимых данных следует, что во всех случаях (за исключением первого опыта) максимальное время полимеризации соответствует при

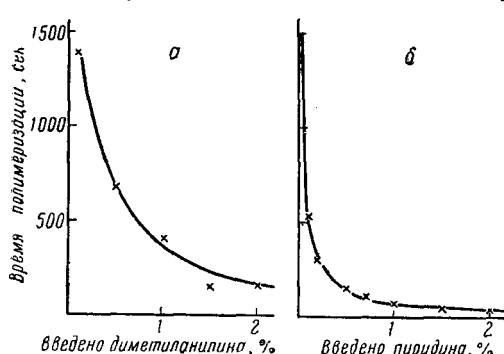


Рис. 4, а, б

Рис. 4. Зависимость времени полимеризации полимера 1-X от количества введенного: а — диметиланилина, б — пиридина

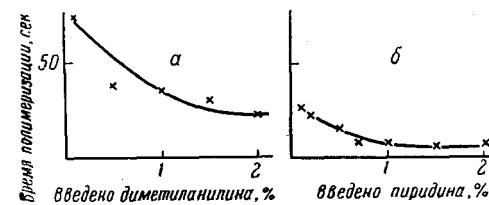


Рис. 5, а, б

Рис. 5. Зависимость времени полимеризации полимера 1-A от количества введенного: а — диметиланилина, б — пиридина

мерно эквимолекулярному соотношению между количеством введенного амина и алюминием, находящимся в составе полимера. Эти данные позволяют нам предположить следующий механизм взаимодействия полиалюмогидрилсилоксана с кремнийорганическими полимерами.

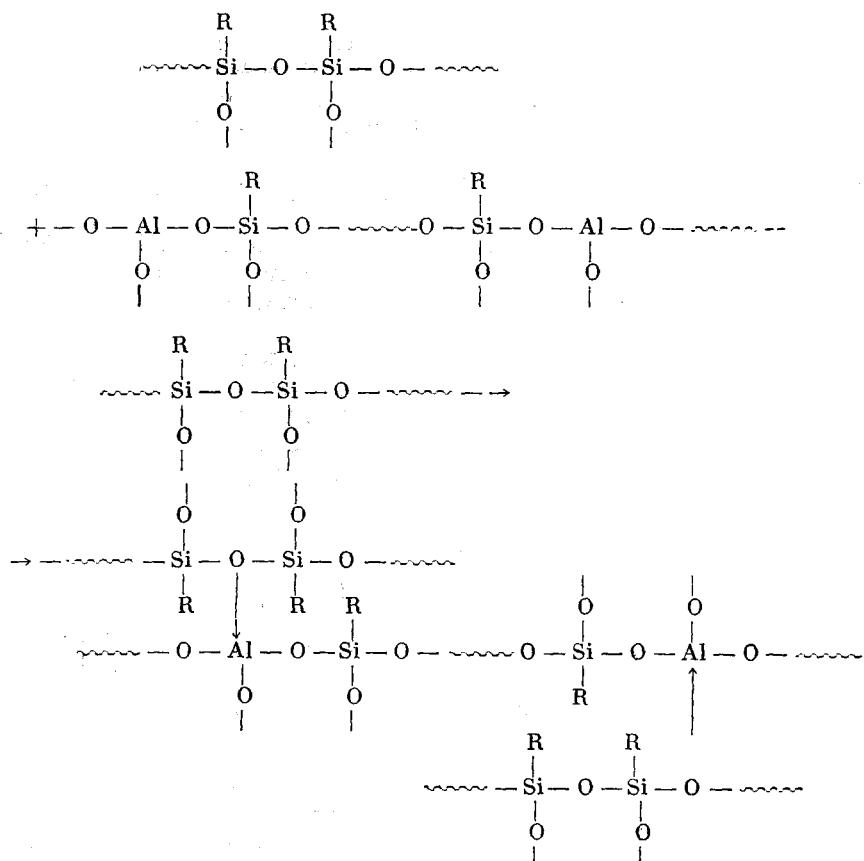
Атом алюминия, находящийся в составе полимерной цепи, обладает координационной ненасыщенностью и способен образовывать комплек-

Таблица 2

Отношение третичный амин : Al при максимальной продолжительности полимеризации

Тип исследуемой смеси	Число молей Al, находящихся в 100 г смеси	Число молей амина, соответствующее максимальному времени полимеризации	Молекулярное отношение амина к Al
99% 1-X+1% A-16+ди-метиланилин (рис. 2, а)	0,00311	0,00479	1,540
9% 1-X+1% A-16+пиридин (рис. 2, б)	0,00311	0,00303	0,974
99% 1-A+1% A-16+ди-метиланилин (рис. 3, а)	0,00311	0,00289	0,929
99% 1-A+1% A-16+пиридин (рис. 3, б)	0,00311	0,00291	0,936

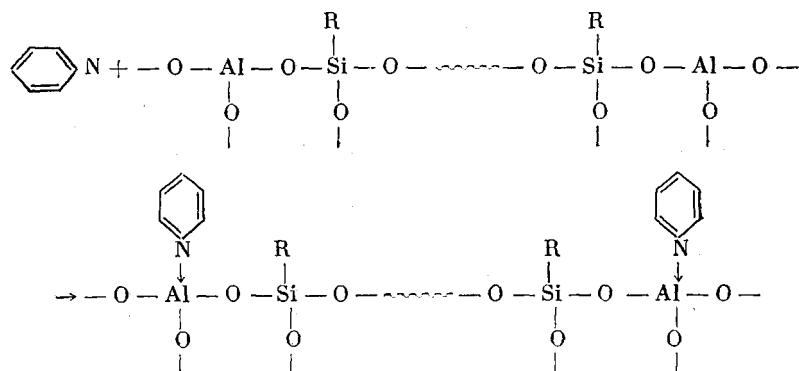
сы за счет неподеленной электронной пары кислородного атома, находящегося в цепи кремнийорганического полимера по схеме:



Образование таких координационных связей вызывает структурирование кремнийорганического полимера и переход в неплавкое состояние.

В присутствии электронодонорного комплексообразователя, способного образовывать донорноакцепторную связь с алюминием, процесс структурирования подавляется, так как в этом случае атом алюминия образует устойчивые комплексы с введенным соединением, например,

по схеме:



При эквивалентном отношении амина к алюминию эффект торможения полимеризации достигает максимального значения, как это видно из рис. 2, а и б, 3, а и б табл. 2.

При дальнейшем увеличении количества амина эффект сокращения времени полимеризации проявляется уже в результате действия избытка амина, не связанного полиалюмоэтилсилоксаном.

### Экспериментальная часть

**П о л и м е р 1-Х.** Смесь 105,7 г (0,5 моля) фенилтрихлорсилана и 74,7 г (0,5 моля) метилтрихлорсилана растворяли в 200 мл эфира и вводили при перемешивании при 12—15° в 750 мл воды. По окончании гидролиза водный слой отделили, проэкстрагировали 50 мл эфира, объединенный органический слой промыли до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, высушили сульфатом натрия, отогнали эфир и сушили в вакууме при 40—55° до постоянного веса. Получили 91,5 г (93% теоретического) хрупкого бесцветного полимера, растворимого в бензole и спирте.

**П о л и м е р 1-А.** Смесь 141,1 г (0,5 моля) фенилтриацетоксисилана и 110,1 г (0,5 моля) метилтриацетоксисилана растворили в 250 мл эфира, в полученный раствор ввели 18 г (1 моль) воды, перемешивали 30 мин. и всю смесь ввели в 520 мл воды. Через 10 мин. отделили органический слой, водный слой проэкстрагировали эфиром (2 раза по 60 мл), объединенный органический слой промыли до нейтральной реакции, высушили сульфатом натрия, отогнали эфир и сушили в вакууме при 40—55°. Выход бесцветного хрупкого полимера, растворимого в бензole и спирте, 72% теоретического.

**П о л и м е р А-16.** Смесь 163,5 г (1 моль) этилтрихлорсилана и 82 г толуола вводили при перемешивании в смесь 82 г бутанола и 327 мл воды при 15°. После окончания гидролиза органический слой отделили, промыли до нейтральной реакции NaOH в спирте из расчета 0,6 моля NaOH на 1 моль взятого в реакцию этилтрихлорсилана. После введения щелочи смесь нагревали 30 мин. при 70° и затем добавили к ней 10%-ный раствор хлористого алюминия в спирте из расчета 0,2 моля хлористого алюминия на 1 моль введенного в реакцию этилтрихлорсилана. После введения хлористого алюминия смесь перемешивали 1 час при 70°, промыли водой до отсутствия хлора, высушили и отогнали растворитель в вакууме, после чего полученный полимер сушили в вакууме при 70° до постоянного веса. Получили 87 г (95% теоретического) светло-желтого хрупкого полимера.

Элементарный состав всех синтезированных полимеров приведен в табл. 1.

**Определение времени полимеризации.** К навеске 50%-ного раствора полимера в бензоле добавляли рассчитанное количество полимера А-16 и диметиламилина в зависимости от состава смеси. Полимер А-16 и амины вводили в виде 1%- или 5%-ного раствора в бензоле. У тщательно перемешанной смеси определяли время желатинизации на плитке при 150°, причем каждое определение представляло собой среднее из пяти отдельно приготовленных проб. Полученные данные изображены на рис. 1—5.

### Выводы

Исследован процесс полимеризации полиорганосилоксанов под действием полиалюмоэтилсилоксанов. Установлено, что этот процесс обусловливается образованием координационных связей между атомом алюминия в цепи полиалюмоэтилсилоксана и кислородным атомом в цепи полиорганосилоксана.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Э. А. А с н о в и ч, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.

### INVESTIGATION OF THE POLYALUMOETHYLSILOXANE CATALYZED POLYMERIZATION OF POLYORGANOSILOXANES

*K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov*

#### Summary

It has been established that in the polymerization of polyorganosiloxanes under the influence of polyalumoethylsiloxanes coordination bonds are formed between aluminum atoms of the polyalumoethylsiloxane chain and oxygen atoms of the polyorganosiloxane.