

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

*B. H. Грубер, Л. С. Мухина*

В предыдущем сообщении [1] указывалось, что в основе катализитической полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения до каучукоподобного состояния (силоксановый каучук) лежит окислительно-восстановительный процесс, претерпеваемый катализатором (конц.  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ ), и были предложены схемы предполагаемых окислительно-восстановительных систем, представляющих собой собственно катализаторы.

На примере полимеризации циклических диметилполисилоксанов (с конц.  $H_2SO_4$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  в качестве катализаторов) удалось установить, что направленное воздействие на окислительно-восстановительную систему, образованную катализатором (закисная, окисная и перекисная формы), приводит к соответствующему изменению скорости полимеризации. В условиях, благоприятствующих окислению восстановленной формы ( $H_2SO_3$ ), созданных за счет введения небольших добавок соединений металлов переменной валентности, наблюдалось значительное увеличение скорости полимеризации циклических силоксанов. Введение добавок, тормозящих реакцию окисления  $H_2SO_3$  (таких, как этиловый спирт и глицерин) привело к значительному уменьшению скорости полимеризации циклических силоксанов. Влияние указанных выше ускоряющих и замедляющих добавок на цепную реакцию окисления  $H_2SO_3$  и ее солей подробно изучено ранее [2].

В качестве ускоряющих добавок нами применялись  $CuSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $MnSO_4$  в виде кристаллогидратов и частично обезвоженных солей, а также  $KMnO_4$ , свежеосажденный  $Fe(OH)_3$  и нафтенат окисного железа. Вес добавки во всех опытах составлял 0,01 г на 150 г полимеризующегося силиконового масла.

Опыты проведены с двумя катализаторами — конц.  $H_2SO_4$  (2% от веса масла) и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  (2% от веса масла) с небольшой добавкой  $H_2SO_4$ .

Как показали опыты, введение указанных добавок привело к увеличению скорости полимеризации циклических диметилполисилоксанов в 2—3 раза, что позволило проводить полимеризацию в присутствии  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  при комнатной температуре. Необходимо отметить, что в отсутствие ускоряющих добавок полимеризация в присутствии  $Al_2(SO_4)_3 \times 2H_2O$  проводится при 90—100° [3].

Как видно из табл. 1, образцы силоксанового каучука, полученные с ускоряющими добавками, полностью отвечали требованиям существующих ТУ на силоксановый каучук<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Приготовление вулканизатов по стандартному методу для СКТ и стандартные испытания производились В. Н. Карцевым, М. М. Фомичевой и Л. И. Шебалиной; содержание летучих и молекулярный вес каучука определены М. И. Вишниковской, которым авторы приносят свою благодарность.

Таблица 1

**Физико-механические показатели образцов каучука, полученных в присутствии добавок солей металлов переменной валентности при комнатной температуре<sup>1</sup>**  
 (0,01 г добавки на 150 г силиконового масла)

Образец, №	Добавка	Мол. вес	Содержание летучих, %	Сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение	Остаточное удлинение, %	Коэффициент морозостойкости при -55°	Показатели теплового старения (72 час., 200°)			Продолжительность испытаний, часы
								сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup>	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	
	CRT	400 700 000	≤7	≥38	≥225	≤4	≥0,5	≥38	≥180	-	-
<b>Катализатор <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>											
154	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	509 000	5,46	41	250	2	0,69	46	205	2	4,5—5
155	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	502 000	5,40	42	247	2	0,66	44	210	2	
158	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	517 000	4,70	41	232	2	0,62	45	193	2	
159	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	491 000	4,10	43	253	2	0,66	46	200	2	
160	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	425 000	3,78	43	265	2	0,66	44	200	2	
161	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	474 000	3,58	46	230	2	0,60	44	195	0	
162	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	574 000	4,70	42	325	4	0,60	43	225	2	
163	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	518 000	6,60	41	257	2	0,67	41	200	2	5
<b>Катализатор <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>											
A <sub>1</sub>	$\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x < 5$ )	684 000	5,7	46	310	5	0,68	47	210	0	2
E <sub>2</sub>	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	567 000	5,6	43	295	4	0,70	43	200	0	2
B <sub>1</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x < 9$ )	492 000	5,9	41	300	4	0,69	45	213	0	2—2,5
B <sub>2</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x > 9$ )	474 000	5,5	42	320	4	0,61	42	227	0	2—2,5
F <sub>1</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	412 000	5,81	42	305	4	0,65	42	205	0	2—2,5
F <sub>2</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	504 000	5,30	42	283	4	0,63	45	213	0	2—2,5
D <sub>1</sub>	$\text{Fe SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x > 7$ )	483 000	5,81	42	272	4	0,61	44	210	2	2,25
F <sub>3</sub>	$\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x < 7$ )	518 000	6,70	42	280	4	0,64	44	200	2	2,25
E <sub>2</sub>	$\text{Fe O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	630 000	1,80	39	235	2	0,69	40	215	1	2,25
X <sub>1</sub>	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	518 000	2,20	42	280	4	0,64	41	215	2	2,25
Z <sub>1</sub>	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $x < 5$ )	518 000	3,50	46	275	4	0,74	43	220	2	2—2,5
I <sub>1</sub>	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	576 000	3,60	48	265	4	0,69	42	210	2	2—2,5
I <sub>2</sub>	$\text{KMnO}_4$	636 000	2,92	42	250	2	0,70	40	212	2	1,5
I <sub>3</sub>	$\text{MnO}_4$	572 000	4,20	43	270	2	0,70	42	210	2	1,5
199	$\text{eF}(\text{OH})_3$	311 000	2,52	42—43	340—337	0	0,76	41	232	2	2
206	афгенат окисного железа	460 500	3,00	40—45	275—295	2	0,78	47	212	0	1,5

<sup>1</sup> Все полученные каучуки полностью растворимы в бензоле; реакция водной вытяжки нейтральная.

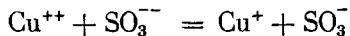
Таблица 2

Физико-механические показатели образцов каучука, полученных в присутствии 2%  $H_2SO_4$  и отрицательных катализаторов<sup>1</sup>

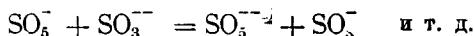
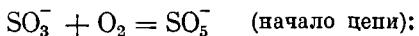
№	Отрицательный катализатор 06paeu.	Кол-во отрицательного катализатора, мл	Мол. вес	Содержание легучих, %	Сопротивление разрыву, $\kappa_f/cm^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Показатели теплового старения			Продолжительность полимеризации, часы
								Коэффициент морозостойкости при $-35^\circ$	Показатели теплового старения (72 час., 200°)	Показатели теплового старения (72 час., 200°)	
СКГ											
116	$C_2H_5OH$	0,5	400—700 000	$\leq 7$	$\geq 38$	$\geq 225$	$\leq 4$	$\geq 0,5$	$\geq 180$	$\geq 96$	
117	Глицерин	0,5	550 000	7,15	35	255	4	0,60	185	2	144
260	$C_2H_5OH$	1,0	584 000	7,90	36	285	4	0,53	242	2	6
			332 800	2,94	40—39	255—230	2—1	0,78	225	1	

<sup>1</sup> Все полученные каучуки полностью растворимы в бензоле; реакция водной вытяжки нейтральная.

Ускоряющее действие ионов меди на окисление  $H_2SO_3$  Семенов [4] объясняет тем, что перемена валентности иона меди на единицу является причиной образования свободного радикала, начинающего цепь превращений:



(ион-радикал);



Ион кислоты Каро  $SO_3^{--}$ , реагируя с ионом  $SO_3^-$ , дает два иона  $SO_4^{--}$  [4]. Механизм ускоряющего действия  $Fe^{+++}$  и  $Mn^{++}$  на процесс окисления  $H_2SO_3$  рассмотрен в упомянутых выше работах [2].

Каталитическая полимеризация диметилполисилоксанов циклического строения, проводившаяся в присутствии 2% конц.  $H_2SO_4$ , сильно замедлилась при добавлении глицерина и этилового спирта. Образец 116 (0,5 мл этилового спирта на 150 г масла) приобрел каучукоподобную консистенцию через 96 час., вместо 24 час. в отсутствие спирта (включая период вызревания). Образец 117 (0,5 мл глицерина на 150 г масла) превратился в каучукоподобный полимер лишь за 144 часа. Образцы 116 и 117 отличались повышенным содержанием летучих — 7,15 и 7,90%, соответственно, что можно видеть из табл. 2.

Проведенные опыты показали, что между действием ускоряющих и тормозящих добавок на процесс окисления  $H_2SO_3$  (восстановленная форма катализатора) и на процесс полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения существует определенный параллелизм. С точки зрения характера процесса представляют интерес опыт 260, полученный со 150 г силиконового масла, 2% конц.  $H_2SO_4$  и добавкой этилового спирта в количестве 1 мл (т. е. в два раза больше, чем в образце 116). В отличие от образца 116 спирт в образце 260 добавлен не одновременно с катализатором, а через 1 час после подачи катализатора. Несмотря на то, что количество спирта в образце 260 было вдвое большим, чем в 116, ка-

чукоподобный полимер в этом случае образовался через 6 час. после начала опыта (включая первый час работы без спирта). Физико-механические показатели образца 260 приведены в табл. 2.

Такой ход полимеризации циклических диметилполисилоксанов, при котором отрицательная добавка, значительно замедляющая процесс вначале (когда, по-видимому, количество цепей невелико), не в состоянии затормозить реакцию через некоторое время после ее начала, дает известное основание для предположения о «вырожденно»-цепном характере окислительно-восстановительного каталитического процесса, лежащего в основе полимеризации. Эта разновидность цепной реакции открыта Семеновым 30 лет назад [5].

Как удалось установить, каталитическая полимеризация циклических диметилполисилоксанов угнетается стенками узких сосудов. При помощи серии опытов, проведенных в стеклянных ампулах, имеющих внутренний диаметр  $\sim 2,5$  см и высоту  $\sim 20$  см, было показано, что полимеризация силиконового масла в присутствии катализаторов  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с добавкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взятыми в количестве 2 вес. % каждый, не привела к образованию каучукоподобного полимера за весьма длительный срок.

Опыты производились следующим образом: в ампулы загружали силиконовое масло и катализатор, после чего ампулы запаивали (с сохранением внутри некоторого объема воздуха) и помещали в горизонтальном положении в энергично работающий аппарат для перемешивания с поступательно-возвратным движением на 5—6 час. Как показали визуальные наблюдения, содержимое всех ампул в течение 7—9 мес. сохранило значительную текучесть и способность за 20—30 мин. принимать форму сосуда, помещенного наклонно или горизонтально, т. е. не достигло каучукоподобного состояния.

Экспериментальные данные, показавшие, что полимеризация диметилполисилоксанов в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализаторов ускоряется введением положительных добавок и замедляется введением отрицательных добавок, а также угнетается стенками узких сосудов, позволяют предположить, что окислительно-восстановительный процесс, лежащий в основе полимеризации (взаимодействие между зakisной, окисной и перекисной формами катализатора), в свете учения Семенова [6], имеет цепной характер.

### Выводы

1. Полимеризация смеси диметилполисилоксанов циклического строения, в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализаторов: а) ускоряется введением незначительных добавок солей металлов переменной валентности ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ); б) замедляется при введении глицерина и спирта; в) угнетается стенками узких сосудов

2. Отмеченные выше особенности позволяют предположить, что окислительно-восстановительный процесс, лежащий в основе полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения (взаимодействие между зakisной, окисной и перекисной формами катализатора), имеет цепной характер.

Поступила в редакцию  
7 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Губер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
2. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М.—Л., 1953, стр. 300; М. К. Гродзовский, Ж. физ. химии, 6, 478, 1935; Л. И. Кастанов, В. П. Рыжов, Ж. общ. химии, 6, 732, 1936; Л. И. Кастанов, В. П. Рыжов, Ж. химич. пром-сти, 13, 1225, 1936; М. Талина, Ж. физ. химии, 9, 421, 1937; У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., 1948, стр. 253 и далее; S. L. Bigelow, Ztschr. phys. Chemie, 26, 493, 1898.

- 
3. И. К. Ставицкий, Химич. наука и пром-сть, 2, 331, 1957.
  4. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 693, 1951.
  5. Н. М. Эмануэль, Природа, 1959, стр. 46.
  6. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934, стр. 541 и далее.

## MECHANISM OF THE CATALYTIC POLYMERIZATION OF CYCLIC DIMETHYLPOLYSILOXANES. II

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

### S u m m a r y

Directed influence on  $H_2SO_3$  (reduced form of catalyst) oxidation causes a corresponding change in the polymerization rate of cyclic dimethylpolysiloxanes. The polymerization of the latter in the presence of conc.  $H_2SO_4$  and  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  as catalysts is accelerated by adding negligible amounts of compounds of varying valency metals ( $CuSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $MnSO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $Fe(OH_3)$  and ferric naphthenates) and is retarded in the presence of additions of glycerin and ethyl alcohol. The parallelism in the action of accelerating and retarding additions on the oxidation of  $H_2SO_3$  and on the polymerization of cyclic dimethylsiloxanes leads to the assumption that the catalytic oxidation-reduction process underlying the polymerization is of a chain nature.

---