

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

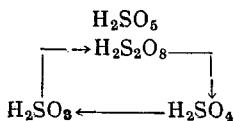
№ 1

1961

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНОВ ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. III

*B. H. Грубер, K. B. Нельсон, N. B. Козлова,
T. A. Михайлова, L. C. Мухина*

В предыдущих сообщениях [1,2] были изложены результаты исследований, показавших, что катализическая полимеризация диметилполисилоксанов циклического строения (в присутствии катализаторов кислотного характера — FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с добавкой H_2SO_4 , конц. H_2SO_4) до каучукоподобного состояния является следствием окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой, по-видимому, образуются активные центры, начинающие цепи. Для концентрированной H_2SO_4 предложена следующая схема:



Было произведено количественное определение содержания восстановленной и перекисной форм катализатора в полимеризующемся силиконо-вом масле. Для каждого опыта брали 300 г силиконового масла и 6 г (2 вес. %) конц. H_2SO_4 . Через определенные промежутки времени отбирали пробы полимеризующейся массы, в которых определяли содержание H_2SO_3 (восстановленная форма катализатора) и H_2SO_2 (перекисная форма катализатора). Содержание H_2SO_3 определяли титрованием пробы 0,01 н. раствором йода в КJ в присутствии крахмала [3]. Содержание H_2SO_5 (кислота Каро) определяли по методу, предложенному Каштановым и Олешуком [4]. Согласно этому методу определение производили так: к пробе, содержащей H_2SO_5 , добавляли из бюретки определенное количество титрованного раствора H_2SO_3 , после чего пробу оставляли на 20 мин. Обратным титрованием избыточной H_2SO_3 , не вступившей в реакцию с H_2SO_5 , устанавливали количество последней в титруемой пробе. Перед титрованием все пробы встряхивали с 25 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды, в плотно закрытых колбах, для наиболее полного извлечения H_2SO_3 и H_2SO_5 .

Результаты количественных определений, графически изображенные на рис. 1, а и б, показывают, что восстановленная и перекисная формы катализатора сосуществуют в полимеризующейся массе, очевидно, за счет непрерывной их регенерации. Как видно из характера кривых на рис. 1, а и б, содержание восстановленной формы катализатора уменьшается во времени, а содержание перекисной формы возрастает. Это обстоятельство, по-видимому, иллюстрирует наличие макростадий, существование которых в окислительно-восстановительных процессах установлено работами Эмануэля с сотрудниками [5].

Одновременно с пробами для определения содержания восстановленной и перекисной форм катализатора было отобрано несколько проб для определения соотношения между циклическими и линейными силокса-

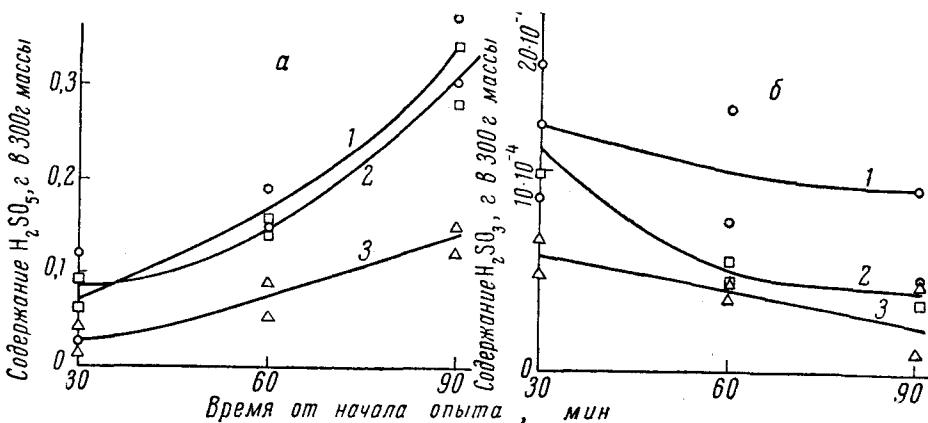


Рис. 1. Изменение содержания в ходе полимеризации диметилполисилоксанов:
а — перекисной формы катализатора (H_2SO_5); б — восстановленной формы катализатора (H_2SO_3).

Кривые, относящиеся к одному и тому же опыту, имеют одинаковую нумерацию

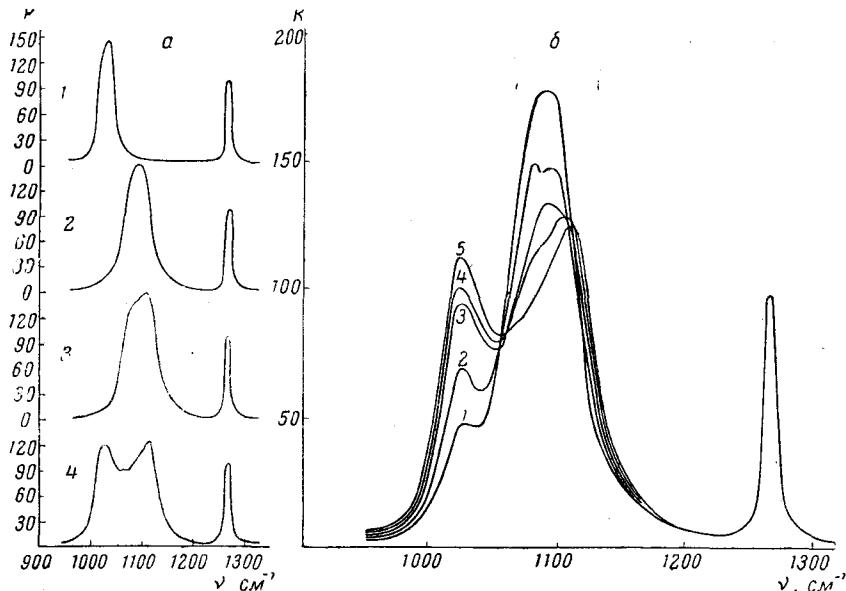


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а — циклических низкомолекулярных силоксанов и силиконового каучука; б — полисилоксанов на разных стадиях полимеризации:

а: 1 — тример; 2 — тетramer; 3 — пентамер; 4 — высокомолекулярный линейный силиконовый каучук; б: 1 — через 0,5 часа после начала процесса; 2 — через 1,5 часа; 3 — через 2,5 часа; 4 — после разбавления водой; 5 — после процесса «вызревания» каучука

нами. Определение этого соотношения в ходе процесса полимеризации силоксанов проводили при помощи ИК-спектров поглощения. С этой целью нами были изучены прежде всего спектры специально синтезированных циклических силоксанов (тримера, тетрамера и пентамера), а также спектр линейного полисилоксана (рис. 2, а). Работу проводили на ИК-спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl . Спектры полисилоксанов измеряли в растворах в четыреххлористом углероде.

В спектре циклического тримера имеется интенсивная полоса 1020 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\text{Si} - \text{O}$; в тетрамере она смещена

ется в коротковолновую область и лежит при 1090 см^{-1} . Полоса циклического пентамера 1100 см^{-1} представляет собой дублет. Раздвоение этого дублета возрастает с увеличением числа звеньев в кольце [6,7] и в линейном полисилоксане наблюдаются два максимума равной интенсивности при 1025 и 1110 см^{-1} . Таким образом, по положению в спектре и интенсивности полос валентных Si—O колебаний можно следить за изменением относительного содержания циклических и линейных форм в ходе процесса полимеризации силоксанов.

На рис. 2, б приведены кривые поглощения полисилоксанов, образующихся на разных стадиях процесса. Пробы отбирали в начале, в середине и в конце процесса и, как следует из вышеизложенного (см. рис. 1, а), соответствовали различному содержанию в них перекисной формы катализатора. Кроме того, были получены ИК-спектры полисилоксанов после отмычки катализатора водой и после процесса вызревания.

Из рассмотрения кривых рис. 2, б следует, что максимум 1025 см^{-1} , соответствующий содержанию линейных полисилоксанов, закономерно увеличивается в ходе процесса полимеризации и одновременно интенсивность максимума 1090 см^{-1} , обусловленного циклическими формами, уменьшается, а положение его смещается до 1110 см^{-1} . Дальнейшее перераспределение интенсивностей происходит в спектрах образцов полисилоксанов после отмычки катализатора водой и после стадии вызревания. При этом интенсивность максимума 1025 см^{-1} практически достигает интенсивности полосы 1110 см^{-1} (рис. 2, а, кривая 5), т. е. соответствует спектру линейного полисилоксана.

Таким образом, полученные нами данные из анализа ИК-спектров приводят к заключению, что в рассматриваемом типе каталитической полимеризации существует прямая зависимость между содержанием перекисной формы катализатора и количеством силоксанов линейной структуры.

Выводы

1. Закисная (H_2SO_3) и перекисная (H_2SO_5) формы катализатора (конц. H_2SO_4) сосуществуют в полимеризующейся смеси диметилполисилоксанов циклического строения, очевидно, в результате непрерывной их регенерации в ходе окислительно-восстановительного процесса, которому подвергается катализатор.

2. В ходе полимеризации содержание восстановленной формы катализатора (H_2SO_3) уменьшается, а содержание перекисной формы (H_2SO_5) увеличивается, что позволяет предположить наличие макростадий в процессе каталитической полимеризации диметилполисилоксанов циклического строения.

3. Установлена прямая зависимость между содержанием в полимеризующейся смеси диметилполисилоксанов перекисной формы катализатора (H_2SO_5) и количеством образовавшихся диметилполисилоксанов линейной структуры.

Поступила в редакцию
7 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
2. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 2, 84, 1960.
3. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книтович, Ю. В. Морачевского, ГНТИ, Л., 1956, стр. 923.
4. Л. И. Каштанов, О. Н. Олещук, Ж. общ. химии, 6, 1112, 1936.
5. Н. М. Эмануэль, Природа, 1959, № 1, стр. 46.
6. N. Wright, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
7. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1949, 124.

**MECHANISM OF THE CATALYTIC POLYMERIZATION
OF CYCLIC DIMETHYLPOLYSILOXANES. III**

*V. N. Gruber, K. V. Nelson, N. V. Kozlova,
T. A. Mikhaltova, L. S. Mukhina*

S u m m a r y

By quantitative determination of the reduced (H_2SO_3) and peroxide (H_2SO_5) forms of the catalyst (H_2SO_4) it has been shown that both forms coexist in the course of the polymerization of cyclic dimethylpolysiloxanes, evidently as a result of their continuous regeneration during the oxidation-reduction process. With increasing content of linear siloxanes in the polymerizing mass the content of the reduced form decreases and that of the peroxide form increases. IR spectroscopic studies have revealed a direct relation between the content of the peroxide form of the catalyst and the amount of siloxanes of linear structure.