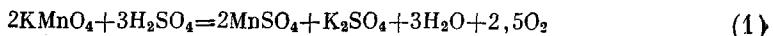


**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНОВ
ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. IV**

B. N. Грубер, Л. С. Мухина

Как было показано ранее [1—3], катализитическая полимеризация диметилполисилоксанов циклического строения, проводимая с целью получения силоксанового каучука, является, по-видимому, следствием окислительно-восстановительного цепного процесса, претерпеваемого катализатором (FeCl_3 , конц. H_2SO_4). Подтверждением этой точки зрения является полимеризация смеси диметилполисилоксанов циклического строения (силиконовое масло) в присутствии катализатора, представляющего собой широко известную окислительно-восстановительную систему:



Применение этой системы для полимеризации силиконового масла позволило получить каучукоподобный полимер (силоксановый каучук) в течение короткого промежутка времени (1—2 часа), при комнатной температуре.

Опыты по полимеризации проводили так: в колбу, снабженную энергично работающей мешалкой, загружали силиконовое масло, после чего через боковой тубус подавали KMnO_4 и затем конц. H_2SO_4 . Количества компонентов указаны в таблице, в которой представлены физико-механические свойства полученных образцов каучука и вулканизатов, приготовленных из них по стандартному методу для СКТ¹.

Вскоре после подачи KMnO_4 и H_2SO_4 силиконовое масло приобрело слабо-розовую окраску, по-видимому, свидетельствующую об образовании двухвалентного марганца (как известно, розовая окраска присуща Mn^{++}). Затем было отмечено появление мелкодисперсных частиц двуокиси марганца бурого цвета, которые остались в образцах каучука после отмычки их от катализатора и сушки в виде равномерно распределенных включений. Как видно из данных таблицы, наличие MnO_2 не ухудшило свойств силоксановых полимеров.

Существенным преимуществом данного катализатора является возможность получения в результате полимеризации готового каучука, не нуждающегося в периоде «вызревания», что значительно сокращает продолжительность цикла. Период «вызревания», при полимеризации в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора, составляет ~70 час., а при полимеризации в присутствии конц. H_2SO_4 — 48 час.

В окислительно-восстановительной системе, примененной нами в качестве катализатора, протекают достаточно сложные процессы, для которых уравнение реакции (1) изображает лишь состав исходных и конечных продуктов. На основании визуальных наблюдений можно заключить, что в условиях полимеризации циклических силоксанов происходит не

¹ Вулканизаты приготовлены и испытаны В. Н. Карцевым, М. М. Фомичевой и Л. И. Шебалиной, за что авторы приносят им благодарность

Физико-механические свойства образцов каучука и вулканизатов

Каждый образец каучука получен полимеризацией 150 г силиконового масла в присутствии KMnO_4 (3,22 г) и конц. H_2SO_4 (3 г)^{1,2}

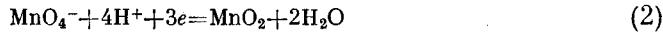
Мол. вес. (400—700 000)	Содержание летучих, % (≤ 7)	Сопротивление разрыву, $\text{kG}/\text{см}^2$ (≥ 38)	Относительное удлинение, %, (≥ 225)	Остаточное упругое удлинение, %, (≤ 4)	Коэффициент морозостойкости при -55° ($\geq 0,5$)	После теплового старения (72 часа при 200°)			Продолжительность полимеризации, часы
						относительное удлинение, % (≥ 180)	остаточное удлинение, %	сопротивление разрыву, $\text{kG}/\text{см}$ (≥ 38)	
723 000	4,20	42	270	2	0,76 и 0,11 при -60°	210	0	42	1,25
699 000	2,50	48	280	2	0,79 и 0,32 при -60°	233	2	44	1,5
318 000	2,80	43	245	2	0,79 и 0,22 при -60°	223	2	45	2,0
689 000	4,86	45	285	2	0,76	230	2	46	2,0
803 000	4,48	43	250	2	0,77	210	2	41	2,0
742 000	5,20	41	230	2	0,74	210	0	47	1,17
567 000	4,42	43	215	2	0,75	200	2	45	1,17
669 000	4,60	41	215	2	0,80	200	2	48	1,17

¹ В скобках в названии каждой графы приведены показатели, которым должен отвечать стандартный каучук СКТ по ТУ.

² Все полученные каучуки полностью растворимы в бензole.

только восстановление Mn^{7+} до Mn^{2+} , но и образование MnO_2 , которое может происходить двумя путями:

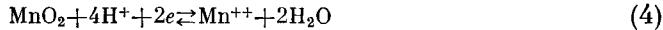
при восстановлении MnO_4^- по уравнению [4]



и при взаимодействии аниона MnO_4^- с ионом двухвалентного марганца, образовавшимся в ходе реакции [4]



Вследствие расходования H_2SO_4 в условиях взаимодействия с KMnO_4 по реакции (1) возможен и третий путь образования MnO_2 по реакции



в направлении справа налево.

Из уравнения (4) следует, что уменьшение концентрации ионов H^+ ведет к смещению равновесия в сторону образования MnO_2 [5]. Однако как бы ни был сложен процесс, происходящий с KMnO_4 в условиях полимеризации, окислительно-восстановительный характер его не подлежит сомнению.

Тот факт, что при помощи широкой известной окислительно-восстановительной системы, взятой в качестве катализатора, удалось получить серию образцов силоксанового каучука, обладающих всеми свойствами, присущими этому виду полимеров, является подтверждением окислительно-восстановительного характера каталитического процесса, составляющего основу полимеризации циклических силоксанов.

Выводы

1. Окислительно-восстановительная система, образуемая перманганатом калия в сернокислой среде, является весьма активным катализатором, вызывающим полимеризацию диметилполисилоксанов циклического строения. Образцы диметилсилоксановых эластомеров, полученные в

присутствии этого катализатора при комнатной температуре за 1—2 часа, не нуждались в периоде «выревивания».

2. Образцы диметилсиликсановых эластомеров, полученные в присутствии $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, обладают всеми свойствами, присущими этому виду полимеров, полученных в присутствии других катализаторов.

3. Возможность получения высокомолекулярного линейного диметилсиликсанового полимера из смеси диметилполисиликсанов циклического строения в присутствии окислительно-восстановительной системы, образуемой KMnO_4 и продуктами его восстановления в сернокислой среде, подтверждает окислительно-восстановительный характер каталитического процесса, лежащего в основе полимеризации циклических силоксанов.

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., 3, 84, 1960.
3. В. Н. Грубер, К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Т. А. Михайлова, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 89, 1960.
4. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Госхимиздат, М., 1956, стр. 540 и 562.
5. В. Н. Алексеев, Количественный анализ, Госхимиздат, М., 1958, стр. 371.

MECHANISM OF THE CATALYTIC POLYMERIZATION OF CYCLIC DIMETHYLPOLYSILOXANES. IV

V. N. Gruber, L. S. Mukhina

S u m m a r y

The well known oxidation-reduction system: $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2.5\text{O}_2$ employed as catalyst caused the polymerization of cyclic dimethylpolysiloxanes, leading to the formation of a rubber-like polymer (siloxane rubber). This confirms the earlier view that the catalytic polymerization of cyclic dimethylsiloxanes is brought about by oxidation-reduction reactions undergone by the catalysts (conc. H_2SO_4 , FeCl_3).