

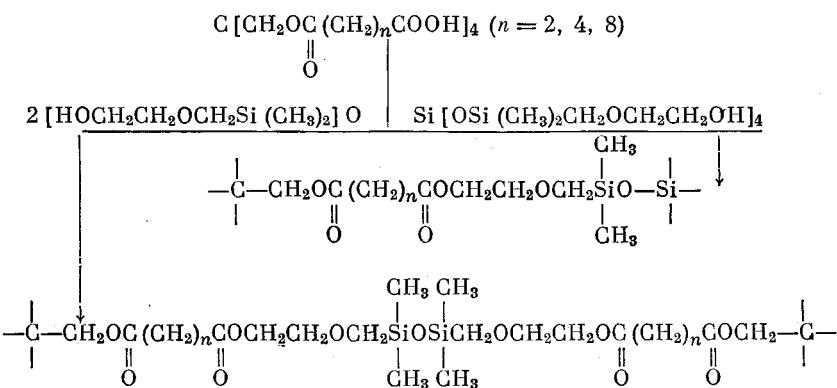
УДК 541.64+678.84

**О КОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭФИРОКИСЛОТ
С ДИ- И ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ**

К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов

При исследовании конденсации тетрафункциональных эфирикислот общей формулы $C[CH_2OC(O)(CH_2)_nCOOH]_4$, где $n = 2, 4, 8$, с гликолями [1] и трехатомными кремнийорганическими спиртами общей формулы $RSi(OSi(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2OH)_3$ [2] были отмечены некоторые характерные особенности, связанные со строением разветвляющихся единиц.

В настоящей работе изучалась конденсация тетрафункциональных эфирикислот с двухатомными [3] и четырехатомными кремнийорганическими спиртами, которая может быть выражена общей схемой:



При конденсации тетрафункциональных эфирикислот с двухатомными кремнийорганическими спиртами узловыми атомами образующейся полимерной сетки являются только атомы углерода, а с четырехатомными кремнийорганическими спиртами — атомы углерода и кремния.

При конденсации *bis*-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с эфирикислотами скорость нарастания удельной вязкости уменьшается с увеличением ответвления в эфирикислоте (рис. 1, ср. кривую 3 с 1 и 2). При конденсации тех же эфирикислот с четырехатомным спиртом вязкость возрастает значительно быстрее, однако наблюдается та же закономерность: увеличение n в эфирикислоте приводит к понижению скорости нарастания вязкости (ср. кривую 6 с 5 и 4).

На рис. 2 представлено изменение кислотных чисел продуктов реакции. Конденсация к началу желирования продуктов успевает пройти глубже в том случае, когда расстояние между узловыми атомами в растущей полимерной сетке наибольшее. Например, завершенность конденсации ди-

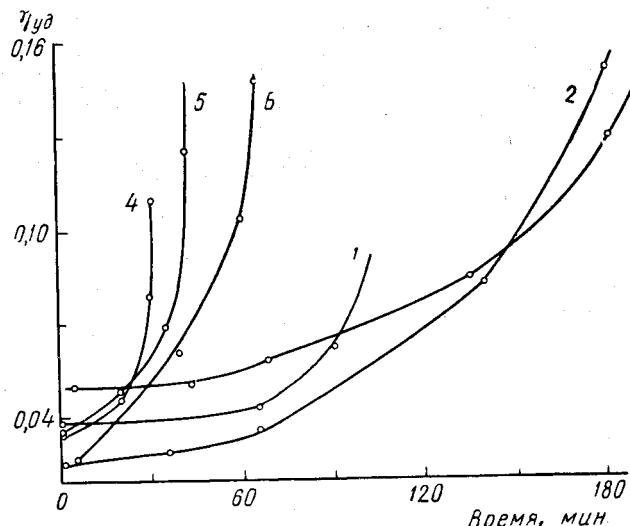


Рис. 1. Изменение удельной вязкости продуктов в ходе конденсации бис-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с тетрасукцинатом пентаэритрита (1), тетраадипинатом пентаэритрита (2) и тетрасебацинатом пентаэритрита (3) и тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилсилокси) силана с тетрасукцинатом пентаэритрита (4), тетраадипинатом пентаэритрита (5) и тетрасебацинатом пентаэритрита (6)

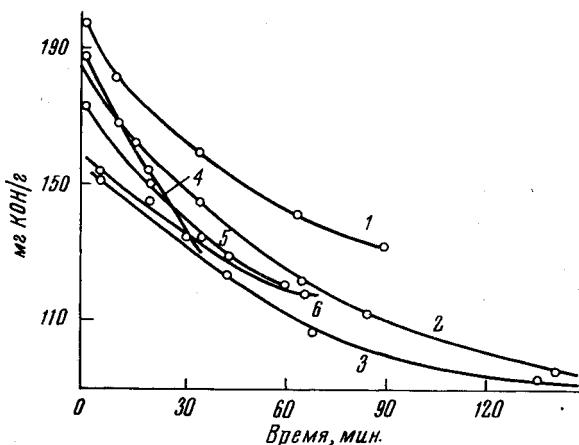


Рис. 2. Изменение кислотных чисел продуктов в ходе конденсаций бис-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с тетрасукцинатом пентаэритрита (1), тетраадипинатом пентаэритрита (2) и тетрасебацинатом пентаэритрита (3) и тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилсилокси) силана с тетрасукцинатом пентаэритрита (4), тетраадипинатом пентаэритрита (5) и тетрасебацинатом пентаэритрита (6)

функционального кремнийорганического спирта с тетрасукцинатом пентаэритрита к точке желирования полимеров составляла 21 %, с тетраадипинатом пентаэритрита — 40 %, с тетрасебацинатом пентаэритрита — 46 %.

Исследование конденсации бис-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилсилокси) силана с тетраадипинатом пентаэритрита, тетрасебацинатом пентаэритрита и тетрасукцинатом пентаэритрита показало, что процессы для указанных соединений находятся в соответствии с реакцией второго порядка (рис. 3). Константы скоп-

ростей поликонденсации, вычисленные по изменению кислотных чисел с применением уравнения бимолекулярной необратимой реакции $k = p / (ta(1 - p))$, где k — константа скорости, p — завершенность реакции к моменту времени t , a — исходная концентрация карбоксильных групп, приведены в табл. 1.

Согласно статистическим расчетам Флори [4], в случае конденсации тетрафункциональных разветвляющих единиц с дифункциональными соединениями при эквивалентном соотношении реагентов структурирование (желирование) полимеров должно проходить при критическом коэффициенте разветвления $\alpha_{kp} = 1 / (f - 1) = 0,33$ и при критической завершенности реакции $p_{kp} = \sqrt{a} = 57,5\%$. При сравнении полученных данных завершенности реакции перед структурированием полимеров найдено, что даже наибольшая глубина реакции для конденсации тетрасебацинатом пентаэритрита с бис-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксаном (46%) значительно ниже расчетной. Аналогичные результаты найдены нами и для

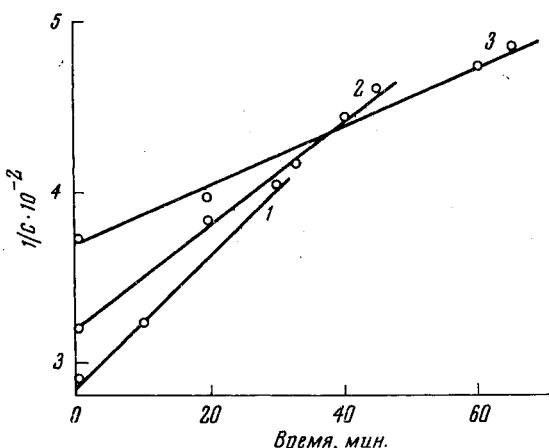


Рис. 3. Зависимость обратной концентрации карбоксильных групп в смеси от времени при конденсации тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилсилокси) силана с тетрасукцинатом пентаэритрита (1), тетраадипинатом пентаэритрита (2) и тетрасебацинатом пентаэритрита (3)

всего, когда эфирослата имеет наименьшую функциональность спирта равна 4 (кривая 1), и медленнее всего, когда эфирослата имеет наибольшую функциональность спирта равна 2 (кривая 5).

случаев конденсации тетрафункциональных эфирослотов с тетрафункциональными кремнийорганическими спиртами. По Флори, для таких систем $\alpha_{kp} = 0,33$ и $p_{kp} = \sqrt{a} = 33\%$. Максимальная величина завершенности для конденсации такого типа найдена лишь около 22%.

Исследование процесса структурирования полимера после точки желирования по выходу гель-фракции показало, что здесь также наблюдаются закономерные изменения в зависимости от природы исходной эфирослотов и кремнийорганического спирта.

Как можно видеть из рис. 4, 90%-ный выход гель-фракции достигается быстрее

Таблица 1

Константы скоростей поликонденсации кремнийорганических спиртов с олигомерными эфирослотовами до точки гелеобразования

Исходные реагенты	$k, \text{мин}^{-1}$ $(\text{экв}/\text{г})^{-1}$
бис-(оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксан + тетрасукцинат пентаэритрита	1,65
То же + тетраадипинат пентаэритрита	1,59
То же + тетрасебацинат пентаэритрита	1,50
тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилсилокси) силан + тетрасукцинат пентаэритрита	3,49
То же + тетраадипинат пентаэритрита	2,58
То же + тетрасебацинат пентаэритрита	1,69

Исследование растворимой части полимера до образования 90% гель-фракции показало, что она имеет постоянное кислотное число, которое соответствует кислотному числу системы перед точкой желирования. Это наблюдалось для всех изученных нами систем.

При расчете скоростей структурирования полимеров по образованию гель-фракции найдено, что они соответствуют реакции второго порядка. Вычисленные значения констант скоростей реакции образования гель-фракции приведены в табл. 2.

Согласно данным, приведенным в таблицах и на рис. 4, можно видеть, что с увеличением расстояния карбоксильной группы от центрального атома в эфирокислоте и уменьшением функциональности спирта скорость конденсации до точки желирования, а также скорость структурообразования полимеров понижаются.

Изучение термомеханических свойств полимеров показало закономерные изменения как для конденсации эфирокислот с дифункциональными, так и с тетрафункциональными кремнийорганическими спиртами. До точки желирования продукты конденсации характеризуются кривыми 1 и 2 на рис. 5, а, или кривой 1 на рис. 5, б; у них не наблюдается области, соответствующей высокоэластическому состоянию, и они ведут себя как жидкости. По мере развития процесса образования сетчатой структуры наблюдается значительное изменение термомеханических свойств полимера. При невысокой степени структурирования (40% гель-фракции в полимере) наблюдается область высокоэластического состояния в интервале температур $-30 - +300^\circ$ при высокой степени деформации полимера ($\epsilon \approx 65\%$). С увеличением содержания гель-фракции в полимере до 75% ϵ падает до 35%; область темпе-

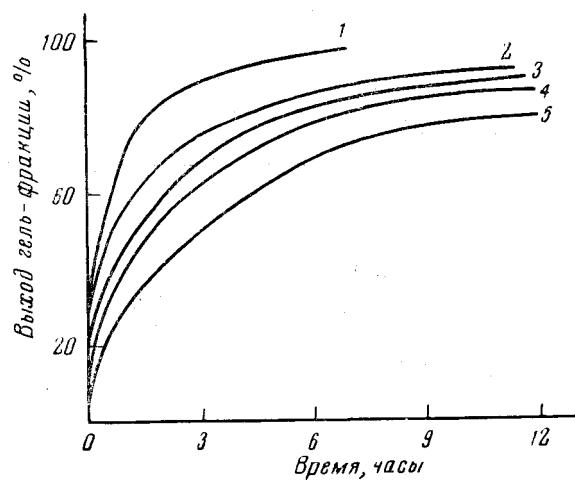


Рис. 4. Выход гель-фракции в ходе конденсации тетракис-(оксизтоксиметилдиметилсилокси) силана с тетраадипинатом пентаэритрита (1) и тетрасебацинатом пентаэритрита (2) и бис-(оксизтоксиметил)-тетраметилдисилоксана с тетрасукцинатом пентаэритрита (3), тетраадипинатом пентаэритрита (4) и тетрасебацинатом пентаэритрита (5)

Таблица 2
Константы скоростей образования гель-фракции в конденсациях кремнийорганических спиртов с олигомерными эфирокислотами

Исходные реагенты	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$ (отн. доли)
бис-(Оксизтоксиметил) тетраметилдисилоксан + тетрасукцинат пентаэритрита	1,3
То же + тетраадипинат пентаэритрита	0,7
То же + тетрасебацинат пентаэритрита	0,6
тетракис-(Оксизтоксиметилдиметилсилокси) силан + тетраадипинат пентаэритрита	5,4
То же + тетрасебацинат пентаэритрита	1,5

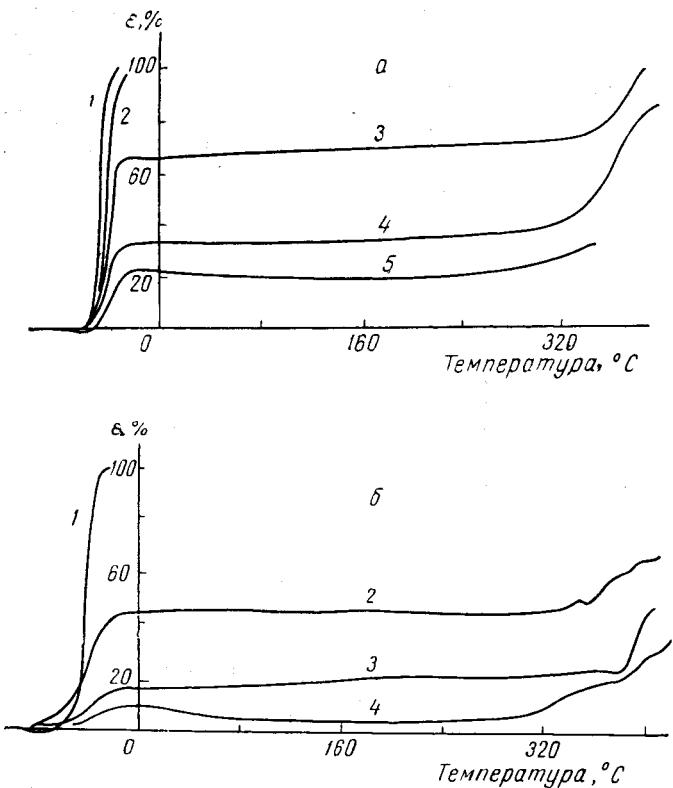


Рис. 5. Термомеханические кривые продуктов конденсации:
а — бис-(окситоксиметил)тетраметилдисилоксана с тетраадипинатом пентаэритрита, б — тетракис-(окситоксиметилдиметилсилокси)силана с тетраадипинатом пентаэритрита на разных стадиях.

а: 1 — исходная смесь, 2 — полимеры при завершенности реакции (по COOH) на 40%, 3 — полимеры, содержащие 40% гель-фракции, 4 — 75% гель-фракции и 5 — 90% гель-фракции; б: 1 — полимеры при завершенности реакции (по COOH) на 20%, 2 — полимеры, содержащие 20% гель-фракции, 3 — 75% гель-фракции и 4 — 90% гель-фракции

ратур высокоеэластического состояния при этом не изменяется. При 90%ном содержании гель-фракции ε падает до 20%. Эти изменения характеризуют дальнейшее развитие сетчатой структуры.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие соединения: тетрасукцинат пентаэритрита (I), кислотное число 430, эфирное число 430; тетраадипинат пентаэритрита (II), кислотное число 345, эфирное число 346; тетрасебацинат пентаэритрита (III), кислотное число 255, эфирное число 254. Эфиросмолы получены по методике, описанной ранее [1], бис-(Окситоксиметил)-тетраметилдисилоксан (IV) [3], т. кип. 133/2 мм, n_D^{20} 1,4425. тетракис-(Окситоксиметилдиметилсилокси)силан [5] (V), содержание OH 10,65%; n_D^{20} 1,4500.

Конденсацию III (10,56 г) с IV (6,48 г) проводили при 160° в токе сухого азота в колбе, снабженной термометром, мешалкой и прямым холодильником. Реакцию контролировали по кислотным числам титрованием 0,05 н. спиртовыми растворами KOH и HCl и по возрастанию вязкости (удельная вязкость 1%-ных растворов в смеси спирт — толуол 1:1). Полученные данные приведены на рис. 1 и 2. Точка желирования соответствовала полимеру, который нерастворим в кипящих растворителях. После начала желирования полимеров перемешивание прекращали, и дальнейший ход конденсации контролировали по возрастанию содержания гель-фракций. Периодически отбираемые пробы экстрагировали абсолютным спиртом в аппарате Соксле-

та с рабочим объемом 30 мл. Гель-фракцию высушивали до постоянного веса в вакууме (1—2 мм) при 50—60°, а экстрагированную фракцию контролировали по кислотному числу. Выход гель-фракции представлен на рис. 3. Кислотные числа растворимой фракции в ходе конденсации после точки желирования (мг KOH/g): 78 (30 мин.), 85 (4 час.), 92 (7 час.). Кислотное число продуктов конденсации накануне точки желирования составляло 82.

Конденсацию II (14,48 г) с IV (12,61 г) проводили и контролировали аналогично. Полученные данные представлены на рис. 4, 2 и в табл. 1, 2. Термомеханические кривые продуктов приведены на рис. 5, а. Кислотные числа растворимой фракции после точки желирования: 92 (0,5 часа), 91 (1,3 часа), 88 (4,5 часа).

Конденсацию I (6,92 г) с IV (7,29 г) проводили в тех же условиях. Кислотные числа растворимой фракции: 149 (45 мин.), 153 (2 часа), 151 (4 часа 30 мин.), 157 (5 час. 10 мин.).

Конденсацию III (7,67 г) с V (5,50 г) проводили аналогично. Кислотные числа растворимой фракции: 119 (0,5 часа), 114 (1 час.), 123 (3,5 часа).

Конденсацию II (7,82 г) с V (7,50 г) проводили так же. Кислотные числа растворимой фракции: 133 (0,2 часа), 128 (0,5 часа), 133 (1 час), 137 (1,5 часа).

Конденсацию I (3,27 г) с V (3,82 г) проводили и контролировали аналогично. Кислотное число растворимой фракции $\sim 140 \text{ мг KOH/g}$.

Выводы

1. Изучались некоторые кинетические закономерности конденсации эфирикислот общей формулы $C[\text{CH}_2\text{OC(O)(CH}_2)_n\text{COOH}]_4$, где $n = 2, 4, 8$, с бис-(оксиэтиоксиметил)тетраметилсилоксаном и тетракис-(оксиэтиоксиметилдиметилсилокси) силаном. Рассчитаны константы скоростей полиэтерификации и образования гель-фракции.

2. Установлено, что скорости конденсации до точки желирования полимеров, а также после начала гелеобразования обратно пропорциональны длине ответвления в эфирикислоте и прямо пропорциональны функциональности кремнийорганического спирта.

3. Найдено, что степень завершенности конденсации к точке желирования полимеров возрастает с увеличением длины ответвления в эфирикислоте.

4. Найдено, что растворимая фракция полимера после точки желирования сохраняет постоянное кислотное число, которое соответствует кислотному числу системы накануне точки желирования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Пласт. массы, 1965, № 2, 22.
2. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., 7, 534, 1965.
3. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, 127, 1213, 1959.
4. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, 161, 5, 1965.

CONDENSATION OF TETRAFUNCTIONAL ESTEROACIDS WITH DI- AND TETRAFUNCTIONAL ORGANO-SILICON ALKOHOLS

K. A. Andrianov, V. N. Emel'yanov

Summary

It was studied the kinetics of tridimentional condensation of esteroacids of the general formula $C[\text{CH}_2\text{OC(O)(CH}_2)_n\text{COOH}]_4$ were $n = 2,4,8$ with bis-(oxyethoxymethyl) tetramethyldisiloxane and tetra-bis-(oxyethacymethyldimethylsiloxy)silane. The rate constants of polyetherification and gel-fraction formation after were calculated.

It was found that the rate of condensation up to the gelation point and after the beginning of gelation are reciprocal to the length of branching in the esteroacid and proportional to functionality of the organo-silicon alkohol. The degree of completion of the condensation at the gel-point increases with length of branching in the esteroacid and the soluble fraction after gel-point has constant acidic number corresponding to one of the system just before the jel-point.