

УДК 541.64

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ
ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОМЕРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов

Олигомерное направление в синтезе трехмерных конденсационных полимеров, основные принципы которого были изложены в [1—3], характеризуется в последнее время интенсивным расширением. Для получения разветвленных органических и элементоорганических олигомеров с функциональными группами на концах ответвлений предложены различные методы: гетерофункциональной конденсации [1, 4], перегидрификации [5, 6], ступенчатой полимеризации [7], гидридного перемещения [8] и др. Что касается методов синтеза полимеров из таких олигомеров, то все исследования в этой области сводятся, в основном, к технологическим вопросам, характерным для каждого отдельного класса олигомеров. Никаких теоретических рассмотрений, связанных с особенностями олигомерного направления в области трехмерной конденсации, до сих пор не проводилось.

В наиболее распространенных теориях трехмерных полимерных процессов, в том числе в теории Флори [9], вопросы, отражающие влияние структуры и природы исходных соединений на гелеобразование, не рассматривались. Однако позднее, путем статистического анализа полимерных процессов было установлено, что структура исходных мономеров, в частности, степень симметрии расположения функциональных групп в молекуле, значительно влияет на параметры процесса гелеобразования [10]. К сожалению, эти статистические выкладки относились к частному случаю и не были подтверждены экспериментально.

В настоящей работе изучались некоторые закономерности трехмерной поликонденсации разветвленных олигомеров и, в частности, влияние строения и химической природы исходных олигомерных соединений на степень завершенности реакции и величину коэффициента разветвления в момент гелеобразования полимеров. В качестве исходных компонентов были использованы олигомерные эфирикислоты [11] общей формулы $C(CH_2OC \cdot \cdot O)(CH_2)_nCOOH$ (где $n = 2, 4, 8$), трех- и четырехатомные кремний-органические спирты [12], различные гликоли и диамины [13].

Исследованные нами различные типы трехмерных конденсаций олигомеров приведены в таблице. Наряду с найденными значениями завершенности конденсации в точке гелеобразования (P_{kp}) и критического коэффициента разветвления (α_{kp}) в таблице приведены значения, рассчитанные согласно теории Флори.

Для типа трехмерных конденсаций $A_4 + B_2$, т. е. конденсации тетрафункциональных компонентов с дифункциональными, критическая завершенность конденсации была рассчитана по формуле $P_{kp}^2 = \alpha_{kp}$, где $\alpha_{kp} = 1 / (f - 1) = 33$ при функциональности разветвляющей единицы $f = 4$, для типа конденсаций $A_4 + B_4$ — по формуле $P_{kp} = \alpha_{kp}$, где

Степень завершенности реакций и коэффициенты разветвления в точке гелеобразования полимеров для конденсаций тетрафункциональных олигомерных эфирокислот с различными спиртами и диаминами

Тип конденсации	№№ п/п	Компоненты конденсации	Завершенность конденсации P_{kp} , %		Коэффициент разветвления, α_{kp}	
			найдено	вычислено по Флори	найдено	вычислено по Флори
A ₄ + B ₂	1	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH](I) + HOCH ₂ CH ₂ OH	20	57,5	0,04	0,33
То же	2	I + HO(CH ₂) ₄ OH	25	57,5	0,06	0,33
» »	3	I + HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	27	57,5	0,07	0,33
» »	4	I + HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	33	57,5	0,10	0,33
» »	5	I + HO(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H CH ₃	35	57,5	0,12	0,33
» »	6	I + HO(CH ₂ CH ₂ O) _x H (мол. вес. 600)	44	57,5	0,19	0,33
» »	7	I + HO(CH ₂ CH ₂ O) _x H (мол. вес. 1000)	54	57,5	0,29	0,33
» »	8	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₂ COOH] ₄ + O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₂ (II)	21	57,5	0,04	0,33
» »	9	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH] ₄ + II	40	57,5	0,16	0,33
» »	10	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₈ COOH] ₄ + II	46	57,5	0,21	0,33
» »	11	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH] ₄ + O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ NH] ₂ (III)	40	57,5	0,16	0,33
» »	12	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₈ COOH] ₄ + III 	45	57,5	0,20	0,33
A ₄ + B ₃	13	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₃ COOH] ₄ + C ₆ H ₅ Si(OSi(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH) ₃ (IV)	35	41	0,35	0,41
То же	14	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH] ₄ + IV	36	41	0,36	0,41
» »	15	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₈ COOH] ₄ + IV	40	41	0,40	0,41
» »	16	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH] ₄ + C ₂ H ₅ Si(OSi(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH) ₃ (V)	21	41	0,21	0,41
» »	17	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₈ COOH] ₄ + V	39	41	0,39	0,41
A ₄ + B ₄	18	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₂ COOH] ₄ + Si[OSi(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₄ (VI)	20	33	0,20	0,33
То же	19	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₄ COOH] ₄ + VI	23	33	0,23	0,33
» »	20	C[CH ₂ OC(O)(CH ₂) ₈ COOH] ₄ + VI	24	33	0,24	0,33

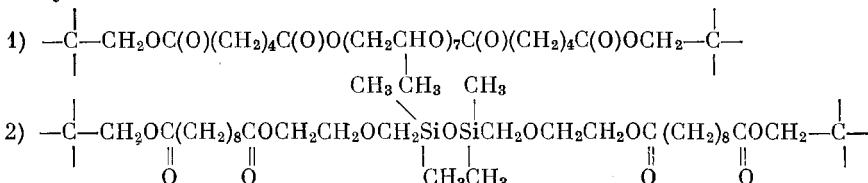
$\alpha_{kp} = 0,33$; для конденсаций типа $A_4 + B_3$ — по формуле $P_{kp} = \alpha_{kp}$, где $\alpha_{kp} = 1 / (f_{cp} - 1)$; f_{cp} — среднеарифметическая величина функциональности в системе из тетрафункциональной и трифункциональной разветвляющих единиц, равная 3,4.

При рассмотрении группы конденсаций типа $A_4 + B_2$ можно видеть, что при постоянной разветвляющей единице — тетраадицинате пентаэритрита — завершенность конденсации в точке гелеобразования закономерно увеличивается с ростом цепи дифункционального компонента — гликоля. От первого члена ряда (этиленгликоля) до последнего (полиэтиленгликоля с мол. весом 1000) завершенность конденсации к точке гелеобразования возросла более чем в два раза.

Такое же увеличение завершенности конденсации в точке гелеобразования можно наблюдать, если увеличивать длину ответвления в эфирокислоте при одном и том же дифункциональном компоненте. Так, в ряду конденсаций *бис*-(оксиэтоксиметил) тетраметилдисилоксана с эфирокислотами (см. таблицу, № 8—10) наименьшая завершенность реакции наблюдалась при конденсации с тетрасукцинатом пентаэритрита, большая — при конденсации с тетраадипинатом пентаэритрита, и наибольшая в этом ряду конденсаций — с тетрасебацинатом пентаэритрита, имеющим наиболее длинные ответвления.

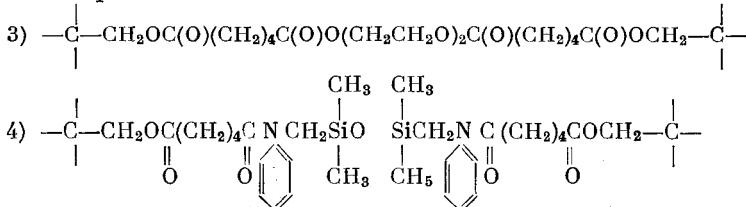
Исследованные конденсации типа $A_4 + B_3$ и $A_4 + B_4$ подтверждают найденные зависимости: при одном постоянном компоненте конденсации (трехатомном или четырехатомном кремнийорганическом спирте) степень завершенности реакции в точке гелеобразования полимеров увеличивается с ростом длины ответвления в эфирокислотах.

Влияние химической природы исходных компонентов на завершенность реакции в точке гелеобразования можно проследить при сравнении следующих реакций: 1) конденсации тетраадипината пентаэритрита с гептазопропиленгликолем (таблица, № 5) и 2) конденсации тетрасебацината пентаэритрита с бис-(оксиэтоксиглицерил)-тетраметилдисилоксаном. При сравнении участков цепей молекул между узлами трехмерной сетки для этих случаев:



можно видеть, что расстояния в атомах между двумя разветвлениями практически одинаковы, основное отличие — это диметилсиликановые звенья во втором случае вместо оксиалкиленовых в первой полимерной цепи. Это различие в химической природе полимерной цепи приводит к тому, что в первом случае гелеобразование полимеров происходит при завершенности реакции, равной 35 %, а во втором — 46 %.

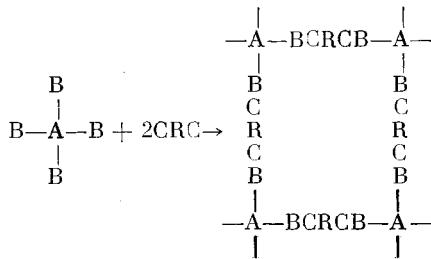
Такое же влияние химической природы исходных компонентов на завершенность реакции в точке гелеобразования четко сказывается при сопоставлении конденсаций тетраадипината пентаэритрита с диэтиленгликолем (таблица, № 3) и с бис-(фениламинометил)-тетраметилдисилоксаном (таблица, № 11). Длина полимерной цепи в атомах между узлами сетки для этих полимеров



одинакова, однако, различие в химическом составе полимеров приводит к тому, что полиэфироамидсилоксановые полимеры приходят к точке гелеобразования при $P_{kp} = 40\%$, а полиэфиры при $P_{kp} = 27\%$.

Найденные закономерности изменения в завершенности реакций в точке гелеобразования мы связываем с особенностями строения структурирующих полимеров. Известно, что процесс гелеобразования в полимерных системах развивается постепенно — от первых незначительных количеств неплавкого и нерастворимого полимера в точке гелеобразования до высокой степени превращения полимерной системы в гель. Визуально определить точку гелеобразования часто бывает довольно затруднительно: полимерная система в ходе реакции еще обладает текучестью, но уже содержит первые количества гель-фракции, которые можно идентифицировать в виде микрогелей, например, при исследовании свойств таких полимеров в растворах. Естественно ожидать, что образование первых количеств микрогелей в полимерных системах (точка гелеобразования) зависит, во-первых, от характера образующейся трехмерной структуры, и, во-вторых, от ее химической природы. Чем более рыхлы и гибки эти зарождающиеся трехмерные структуры, тем лучше будут они растворяться, тем более глубокая степень конденсации необходима для усложнения такой структуры и перевода ее в нерастворимый и неплавкий гель.

С этой точки зрения, изображая схематически трехмерную конденсацию (типа $A_4 + B_2$) как



полученные результаты могут быть сформулированы следующим образом:

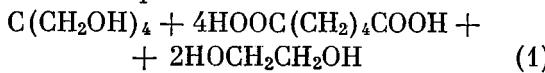
1) увеличение размеров элементарной ячейки полимерной сетки для одного гомологического ряда полимеров или что то же, увеличение длины цепи между узлами сетки AA, приводит к увеличению гибкости такой структуры и отодвигает момент выпадения гель-фракции в сторону более сложных трехмерных структур, т. е. в сторону увеличения завершенности реакции; 2) в зависимости от химической природы полимерная цепь AA между узлами сетки будет характеризоваться большей или меньшей гибкостью и подвижностью. Чем более гибка такая цепь, тем меньшая величина полимерного сегмента будет ей соответствовать, тем более сложной должна быть такая структура, чтобы осуществился переход этого полимера в гель, и тем большей завершенности реакции необходимо достигнуть к точке гелеобразования.

Глубина завершенности реакции в точке гелеобразования зависит также от числа дополнительных узлов, образующихся вследствие переплетения цепей (см. рисунок). Когда полимерная цепь AA между узлами разветвлений невелика, в одном и том же объеме полимера может возникнуть больше эффективных связей за счет переплетения цепей, что может привести к гелеобразованию при меньшей завершенности реакции. С увеличением элементарной ячейки сетки, т. е. с увеличением цепи AA (см. рисунок) переплетающиеся цепи могут перемещаться на большие расстояния, поэтому вероятность образования дополнительных узлов в одном и том же полимерном объеме уменьшается, и для достижения точки гелеобразования необходима более глубокая степень завершенности реакции.

Таким образом, найденное увеличение завершенности конденсации к моменту гелеобразования и рост критического коэффициента разветвления

с увеличением длины цепей гликолов или ответвления в эфирокислотах можно отнести также и за счет различного количества дополнительных узлов, образующихся вследствие переплетения цепей.

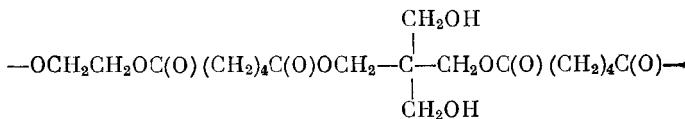
При сопоставлении литературных данных о степени завершенности трехмерных конденсаций и коэффициентов разветвления мономерных систем с полученными данными для олигомеров, можно видеть, что в подавляющем большинстве случаев олигомерные системы приходят к точке гелеобразования при значительно меньшей степени превращения функциональных групп. Так, например, согласно полученным нами данным, система мономеров



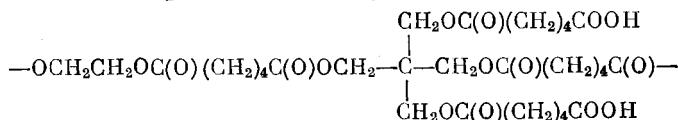
приходит к точке гелеобразования при $P_{kp} = 63-64\%$ и $\alpha_{kp} = 0,39$, что незначительно отличается от экспериментальных данных Флори для аналогичных систем. Олигомерная система того же химического состава



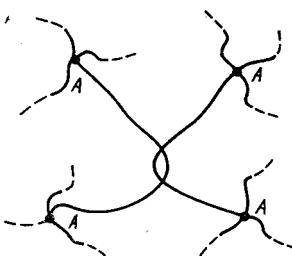
приходит к точке гелеобразования при $P_{kp} = 20\%$ и $\alpha_{kp} = 0,04$. На первый взгляд это противоречит выводам, приведенным выше, так как в случае конденсации мономеров элементарная ячейка сетки должна быть наименьшей. При высокой степени превращения полимеров в гель расстояние между узлами трехмерной сетки для мономерных систем, по-видимому, действительно меньше, чем для олигомерных. Однако в точке гелеобразования, вследствие различного строения мономерных и олигомерных разветвляющих единиц, зарождающиеся трехмерные структуры должны значительно различаться, о чем свидетельствует различная глубина конденсаций. Олигомерные системы в точке гелеобразования при меньшей степени полимеризации, очевидно, больше развиты в трехмерном направлении, а мономерные системы при большей степени полимеризации отличаются меньшей степенью разветвления. Так, в полимерной цепи рассмотренной выше мономерной системы (1)



гидроксил разветвляющей единицы находится на расстоянии всего одного атома от центра разветвления. Подвижность этого гидроксила ограничена и находится в зависимости от гибкости и подвижности основной полимерной цепи. В олигомерной системе (2) в такой же полимерной цепи



функциональный карбоксил разветвляющей единицы находится на конце гибкого и подвижного ответвления. Подвижность этого карбоксила зависит в значительно меньшей степени от основной цепи. Поэтому в случае конденсации олигомерных соединений межцепная сшивка и развитие структуры в трех направлениях должны проходить намного легче. Следовательно, олигомерные системы легче и при меньшей степени превращения функциональных групп достигают трехмерных структурных форм, которые выпадают в гель.



Образование узла в полимерной сетке за счет переплетения цепей

Этим, по-видимому, объясняется то скачкообразное изменение параметров гелеобразования, которое наблюдается при переходе от мономерных разветвляющих единиц к олигомерным.

Сопоставление найденных параметров гелеобразования олигомеров с такими же параметрами, рассчитанными по теории Флори (см. таблицу), приводит к выводу, что для конденсационных олигомерных систем теория трехмерных полимерных процессов Флори неприемлема. Согласно литературным данным, теория Флори противоречит также экспериментальным данным для мономерных полимеризующихся систем [14]; в ряде работ, посвященных изучению конденсационных мономерных систем, отмечены такие же несоответствия [15, 16]. Эти разногласия обусловливаются, очевидно, чисто статистическим характером анализа трехмерных процессов в теории Флори, которая не учитывала влияния таких важных факторов, как структура и химическая природа исходных компонентов, а также структурных форм полимеров в точке гелеобразования.

Экспериментальная часть

Трехмерные поликонденсации олигомерных эфириковых с гликолями, кремний-органическими спиртами и диаминами проводили и контролировали по методикам, описанным в предыдущих работах [11—13]. Исходные количества реагентов соответствовали во всех случаях эквивалентному соотношению реакционных групп. Все конденсации проводили в одних и тех же условиях: при 160° в токе сухого азота, в расплаве компонентов. Для контроля реакций по кислотному и щелочному числу использовали 0,05 н. спиртовые растворы KOH и HCl.

Выводы

1. При исследовании трех типов трехмерной конденсации олигомерных эфириковых с различными ди-, три- и тетрафункциональными соединениями найдено, что в точке гелеобразования полимеров завершенность реакции и коэффициент разветвления зависят от структуры и химической природы исходных компонентов.

2. Увеличение размеров элементарной ячейки трехмерной полимерной сетки, которое может происходить за счет любого компонента конденсации, приводит к увеличению степени завершенности реакции в точке гелеобразования полимеров. Такие изменения можно объяснить увеличивающейся гибкостью полимерных цепей и меньшей вероятностью образования дополнительных узлов вследствие переплетения цепей.

3. В отличие от мономерных конденсационных систем, исследованные олигомерные системы приходят к точке гелеобразования при значительно меньшей степени превращения функциональных групп и меньшем значении коэффициента разветвления, что может быть отнесено за счет более легкого достижения тех трехмерных полимерных форм, которые выпадают в гель, в реакциях разветвленных олигомеров.

4. Найденные значения параметров, характеризующих гелеобразование в трехмерных системах олигомеров, не соответствуют рассчитанным по теории трехмерных процессов Флори. Эти противоречия обусловливаются, очевидно, чисто статистическим характером анализа в теории Флори, которая не учитывает таких факторов, как структура и химическая природа исходных компонентов реакции и структурных форм полимера в точке гелеобразования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Апдрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1964.
2. К. А. Апдрианов, Авт. свид. 148236, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 12, стр. 56.

3. К. А. А н д р и а н о в, Сб. производство и применение кремнийорганических соединений, Изд. Дома науч.-техн. пропаганды, М., 1964, стр. 3.
 4. К. А. А н д р и а н о в, Н. А. К у р а ш е в а, Н. В. Д е л а з а р и, Авт. свид. 159989, 1962; Бюлл. изобретений, 1964, № 2, 55.
 5. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 837.
 6. H. K ö r p i c k, D. D e l f s, Канад. пат. 675943, 1963.
 7. A. D a m u s i s, K. F u i s h, Пат. США 3049513, РЖХим., 15C568П, 1964.
 8. D. A. W e y e n h e r g, Пат. США 3175993, 1963.
 9. P. F l o r y, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
 10. A. G i a c o m o, J. Polymer Sci., 47, 435, 1960.
 11. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л ь я н о в, Пласт. массы, 1965, № 2, 23.
 12. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л ь я н о в. Высокомолек. соед., 8, 545, 1966.
 13. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л ь я н о в, Пласт. массы, 1965, № 7, 23.
 14. W. S i m p s o n, T. H o l t, J. Polymer Sci., 18, 335, 1955.
 15. R. H. K i e n l e, P. A. M e u l e n, F. E. P e t k e, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2258, 1939.
 16. J. K. A i k e n, H. J. J o n e s, J. Oil. and Colour Chemists Assoc., 32, 150, 1949.
-

ABOUT SOME FEATURES OF TRIDIMENTIONAL POLYCONDENSATION OF OLIGOMERES

K. A. Andrianov, V. N. Emelyanov

S u m m a r y

Some features of tridimentional polycondensation of oligoesteroacids of general formula $C[CH_2OC(O)(CH_2)_nCOOH]_4$ where $n = 2, 4, 8$ with three and four atomic organosilicon alcohols, different glycols and diamines have been studied. General problems of gel-formation in systems being oligomeric and monomeric branching units have been considered. The found parameters of gelation in oligomeric systems have been compared with ones calculated after Flory.