

УДК 541.64:542,952/954

О ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов

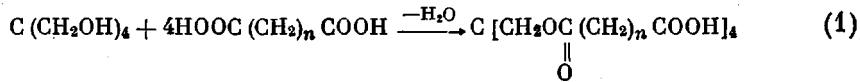
Одной из важнейших проблем в области химии высокомолекулярных соединений является синтез макромолекул с заданной структурой. В этой области имеются некоторые успехи, главным образом в получении высокомолекулярных соединений с линейными цепями молекул. С этой точки зрения весьма трудна для изучения область полимеров с пространственной структурой молекул.

В течение последних лет в химии высокомолекулярных соединений отмечается развитие олигомерного направления. Основная идея этого направления заключается в «сборке» полимеров из олигомерных блоков с заранее заданной структурой молекул. Меняя структуру олигомера и его химическую природу, можно в широких пределах направленно изменять структуру макромолекул. Такой подход к синтезу макромолекул при использовании разветвленных олигомеров с функциональными группами на концах ответвлений может облегчить синтез трехмерных полимеров с упорядоченной или регулярной структурой молекул. Исследования в этой интересной, но сложной для изучения области пока еще немногочисленны, и по выражению американского исследователя Брауна, «в настоящее время наши знания о сетчатых полимерах с упорядоченным строением находятся приблизительно на таком же уровне, как знания о линейных полимерах 30—40 лет назад» [1].

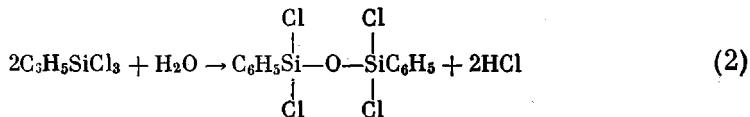
Определенные успехи достигнуты в области синтеза полимеров из непредельных олигомеров, когда использование олигомеров с концевыми винильными группами позволило получить полимеры с пространственной сеткой из легко формирующихся материалов. Большая заслуга в освоении методов получения полимерных материалов из полимеризующихся олигомеров принадлежит советским ученым.

В этой статье будут рассмотрены некоторые экспериментальные данные по синтезу полимеров с пространственной структурой молекул поликонденсацией разветвленных олигомерных соединений.

Для получения разветвленных органических и элементоорганических олигомеров с функциональными группами на концах ответвлений предложены различные методы: гетерофункциональная конденсация [2], переэтерификация [3], ступенчатая полимеризация [4], гидридное перемещение [5] и др. Некоторые методы, использованные в настоящей работе, приведены ниже [6]



$n = 2, 4, 8$



Удобным объектом для изучения трехмерной поликонденсации олигомеров явились реакции тетрафункциональных эфирокислот, синтезиро-

ванных по уравнению (1), с органическими и кремнийорганическими спиртами. Контроль за ходом конденсации в этом случае легко осуществлять по изменению кислотных и эфирных чисел, по нарастанию вязкости, по моменту начала гелеобразования (точке гелеобразования), по выходу гель-фракции. Кроме того, на этих объектах изучали влияние строения и химической природы исходных олигомеров на степень завершенности реакции и величину коэффициентов разветвления в момент гелеобразования полимеров.

Изучение кинетических закономерностей трехмерной конденсации олигомерных эфирокислот до точки гелеобразования проводили путем

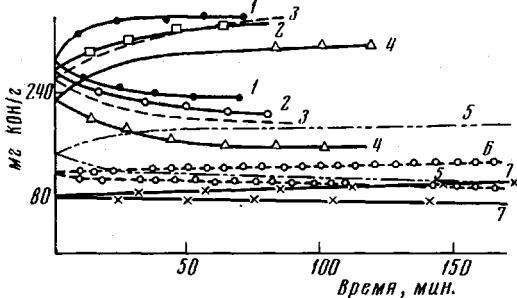


Рис. 1. Изменение кислотного и эфирного чисел в процессе конденсации тетраадипината пентаэритрита с этилен-(1), бутилен-(2), диэтилен-(3), триэтилен-(4), гептаизопропилен-(5) и полиэтиленгликолями с мол. весом 600 (6) и 1000 (7)

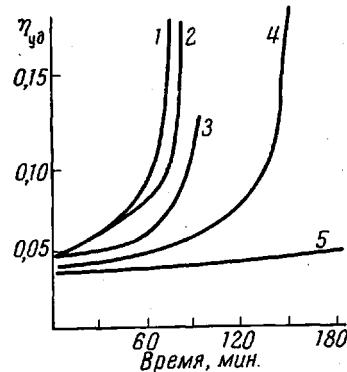


Рис. 2. Изменение удельной вязкости продуктов в ходе конденсации тетраадипината пентаэритрита с гликолями. Пояснение кривых см. рис. 1.

функционального анализа полимеров и с помощью вискозиметрических исследований. После точки гелеобразования контроль за ходом реакции осуществляли по выходу гель-фракции, по функциональному анализу полимеров с помощью ИК-спектроскопии, по анализу растворимой фракции и по изменению термомеханических свойств полимеров.

На рис. 1 показано изменение кислотного и эфирного чисел полимеров до точки гелеобразования в гомологическом ряду реакций конденсации тетраадипината пентаэритрита с гликолями. Как видно из рисунка, с увеличением длины цепей гликолей скорость реакции понижается.

Данные по эфирным и кислотным числам, а также по выходу гель-фракции показали, что эти процессы представляют собой реакции второго порядка. Рассчитанные значения констант скоростей конденсации олигомеров до точки гелеобразования, а также констант скоростей образования гель-фракции приведены в табл. 1-4.

На рис. 2 представлено изменение удельной вязкости продуктов конденсации в том же гомологическом ряду реакций. Во всех случаях увеличение вязкости в начале конденсации происходит очень медленно, а по мере приближения к точке гелеобразования резко возрастает, что типично для трехмерной поликонденсации.

Кинетика конденсации тетраадипината пентаэритрита с гликолями, рассчитанная по выходу гель-фракции, показана на рис. 3. Изменение скорости образования гель-фракции в различных реакциях одного и того же гомологического ряда олигомеров происходит так же закономерно, как изменения в скоростях этерификации до точки гелеобразования.

Результаты исследования термомеханических свойств полимеров на разных стадиях реакции представлены на рис. 4 на примере конденсации тетраадипината пентаэритрита с тетракис-(оксиэтоксиметилдиметилси-

Таблица 1

Степень завершенности реакции P_{kp} и коэффициент разветвления α_{kp} в точке гелеобразования полимеров и константы скоростей этерификации k_{et} и скоростей образования гель-фракции $k_{g,f}$ при поликонденсации тетрафункциональных олигомеров с различными гликолями

(Реакции типа $A_4 + B_2$)

Компоненты конденсации	P_{kp} , %		α_{kp}		k_{et} , $\text{мин}^{-1}/\text{экв}/\text{г}$	$k_{g,f} \cdot 10^4$, $\text{мин}^{-1}/\text{отн. доли}$
	найдено	вычислено по Флори	найдено	вычислено по Флори		
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HOCH_2CH_2OH]$	20	57,5	0,04	0,33	1,55	4,87
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HO(CH_2)_4OH]$	25	57,5	0,06	0,33	1,49	3,64
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HO(CH_2CH_2O)_2H]$	27	57,5	0,07	0,33	1,42	2,23
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HO(CH_2CH_2O)_3H]$	33	57,5	0,10	0,33	0,64	1,87
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HO(CH_2CHO)_2H]$	35	57,5	0,12	0,33	0,44	0,35
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 2HO(CH_2CH_2O)_xH^*]$	44	57,5	0,19	0,33	0,37	0,25
$[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_xH^{**}$	54	57,5	0,29	0,33	0,31	0,20

* Молекулярный вес 600.

** Молекулярный вес 1000.

Таблица 2

P_{kp} и α_{kp} в точке гелеобразования полимеров и k_{et} и $k_{g,f}$ при конденсации эфирокислот с бис-(оксизотоксигидрофторалюксаном и бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксаном

(Реакция типа $A_4 + B_2$)

Компоненты конденсации	P_{kp} , %		α_{kp}		k_{et} , $\text{мин}^{-1}/\text{экв}/\text{г}$	$k_{g,f} \cdot 10^4$, $\text{мин}^{-1}/\text{отн. доли}$
	найдено	вычислено по Флори	найдено	вычислено по Флори		
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 20[Si(CH_3)_2OCH_2CH_2OH]_2]$	21	57,5	0,04	0,33	1,65	1,36
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 20[Si(CH_3)_2OCH_2CH_2OH]_2]$	40	57,5	0,16	0,33	1,59	0,73
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 20[Si(CH_3)_2OCH_2CH_2OH]_2]$	46	57,5	0,21	0,33	1,50	0,65
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 20[Si(CH_3)_2CH_2NH]_2]$	40	57,5	0,16	0,33	—	—
$C[(CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH)_4 + 20[Si(CH_3)_2CH_2NH]_2]$	45	57,5	0,20	0,33	—	—

Таблица 3

$P_{\text{кр}}$ и $\alpha_{\text{кр}}$ в точке гелеобразования полимеров и $k_{\text{ср}}$ и $k_{\text{г. ф}}$ при конденсации эфирокислот с трех- и четырехатомными кремнийорганическими спиртами

Тип конденсации	Компоненты конденсации	$P_{\text{кр}}, \%$		$\alpha_{\text{кр}}$		$k_{\text{ср}}, \text{мин}^{-1}/\text{экв/2}$	$k_{\text{г. ф}} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}/\text{отн. до мол.}$
		найдено	вычислено по Флори	найдено	вычислено по Флори		
$A_4 + B_3$	$3C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + 4C_6H_5Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_3$	35	41	0,35	0,41	3,02	2,3
	$3C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + 4C_6H_5Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_3$	36	41	0,36	0,41	1,96	1,9
	$3C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + 4C_6H_5Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_3$	40	41	0,40	0,41	1,64	1,1
	$3C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + 4C_6H_5Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_3$	21	41	0,21	0,41	—	2,0
	$3C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + 4C_6H_5Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_3$	39	41	0,39	0,41	1,67	1,3
	$C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_4$	20	33	0,20	0,33	3,49	—
$A_4 + B_4$	$C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_4$	23	33	0,23	0,33	2,58	5,4
	$C_6H_5OC(O)(CH_2)_2COOH + Si(OSICH_2OCH_2CH_2OH)_4$	24	33	0,24	0,33	1,69	1,5

локси) силаном. Приведенные данные показывают, что трехмерная поликонденсация проходит через ряд последовательных стадий. На первой стадии при сравнительно небольшой степени завершенности реакции образуются растворимые продукты, зависимость деформации от температуры для которых имеет вид кривой, характерной для низкомолекулярных стеклющихся жидкостей (рис. 4, кривая 1). В ходе дальнейшей конденсации, когда сетчатая структура полимера развита еще в недостаточной степени, в некоторых случаях удается выявить область высокозластической деформации. Как видно из рисунка, развитие сетчатой структуры приводит к постепенному уменьшению относительной деформации полимеров от 50% (кривая 2) до 2–3% (кривая 4). Деформация при температуре выше 350° связана с началом деструкции полимеров.

Исследованные нами различные примеры трехмерной конденсации олигомерных эфирокислот приведены в табл. 1–3. При рассмотрении группы реакций типа $A_4 + B_2$ (табл. 1) можно видеть, что при постоянной разветвляющей единице — тетраадипинате пентаэритрита — завершенность реакции в точке гелеобразования закономерно увеличивается с ростом дели дифункционального компонента — гликоля. От первого члена ряда (этиленгликоля) до последнего (полиэтиленгликоля с мол. весом 1000) завершенность конденсации к точке гелеобразования возрастает более чем в два раза.

Такое же возрастание завершенности конденсации в точке гелеобразования можно наблюдать, если увеличивать длину ответвления в эфирокислоте при одном и том же функциональном компоненте. Так в ряду реакций *бис*-(окситоксигидрофенил)тетраметилдисилоксана с эфирокислотами (табл. 2) наименьшая завершенность реакции наблюдается при кон-

Таблица 4

P_{kp} , определенная по содержанию гидроксильных групп в полифенилдиметилдисилоксанах и α_{kp} в точке гелеобразования полимеров

Соотношение 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана к диметилдихлорсилану, взятых в реакцию	ρ	P_{kp} , %		α_{kp}	
		найдено	вычислено по Флори *	найдено	вычислено по Флори
1 : 0	1	При $P = 98\%$ не гелеобразует	33,3	—	0,33
1 : 0,06	32/33	76,1	34,0	0,75	0,33
1 : 0,25	8/9	77,0	36,0	0,74	0,33
1 : 0,5	4/5	78,2	38,4	0,74	0,33
1 : 1	2/3	78,0	42,8	0,70	0,33
1 : 1,5	4/7	86,0	46,6	0,77	0,33
1 : 2	1/2	89,6	50,0	0,81	0,33

* $P_{kp} = 1/(1 + 2\rho)$, где ρ — отношение количества функциональных групп в разветвляющей единице к общему числу функциональных групп в системе.

денсации с тетрасукцинатом пентаэритрита, и наибольшая — с тетрасебацинатом, имеющим наиболее длинные ответвления.

Исследование реакций типа $A_4 + B_3$ и $A_4 + B_4$ (табл. 3) подтверждает найденные закономерности: при одном постоянном компоненте конденсации (трехатомном или четырехатомном кремнийорганическом спирте) степень завершенности реакции в точке гелеобразования полимеров увеличивается с ростом длины ответвления в эфирокислотах.

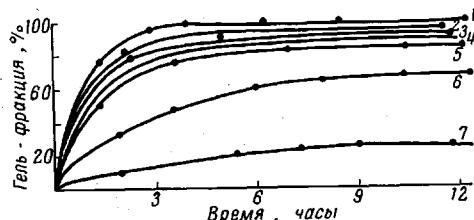


Рис. 3

Рис. 3. Выход гель-фракции в процессе конденсации тетраадипината пентаэритрита с гликолями. Пояснение кривых см. рис. 1.

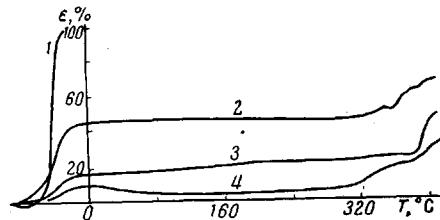
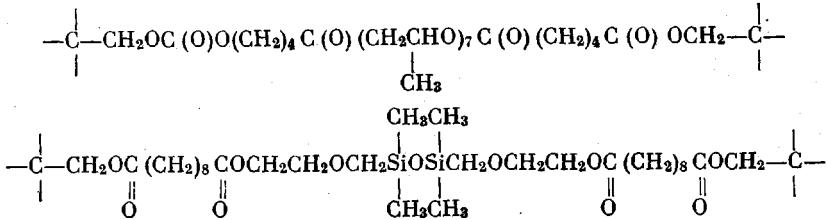


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые продуктов конденсации тетракис-(окситоксигидрофенил)тетраметилдиметилдисилоксана с тетраадипинатом пентаэритрита на разных стадиях: 1 — полимеры при завершенности реакции (по СООН) на 20%, 2—4 — полимеры, содержащие 20, 75, 90% гель-фракций соответственно

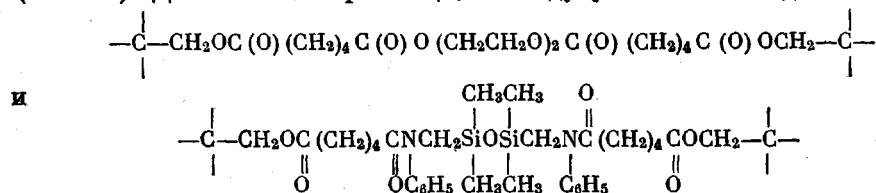
Влияние химической природы исходных компонентов на завершенность реакции в точке гелеобразования можно проследить при сравнении реакций конденсации тетраадипината пентаэритрита с гептаизопропиленгликолем и конденсации тетрасебацината пентаэритрита с *бис*-(окситоксигидрофенил)тетраметилдисилоксаном (табл. 2). При сравнении

участков цепей молекул между узлами трехмерной сетки для этих случаев



можно видеть, что расстояния между двумя разветвлениями практически одинаковы, основное отличие — это диметилсиликсановые 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 %.

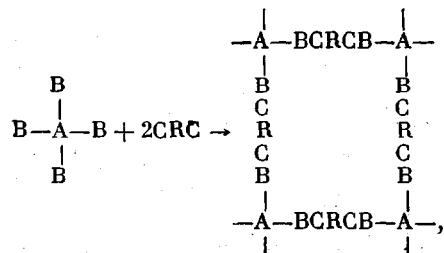
Такое же влияние химической природы исходных компонентов на завершенность реакции в точке гелеобразования четко сказывается при сопоставлении реакции тетраадипината пентаэритрита с диэтиленгликолем (табл. 1) и с бис-(фениламинометил)тетраметилдисилоксаном (табл. 2). Длина полимерной цепи между узлами сетки для полимеров



одинакова, однако различие в химическом составе полимеров приводит к тому, что полиэфирдисилоксановые полимеры приходят к точке гелеобразования при критической завершенности реакции (P_{kp}), равной 40 %, а полиэфиры при $P_{kp} = 27\%$.

Найденные закономерности изменения в завершенности реакций в точке гелеобразования можно связать с особенностями строения структурирующихся полимеров. Известно, что процесс гелеобразования в полимерных системах развивается постепенно. 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 при исследовании, например, 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

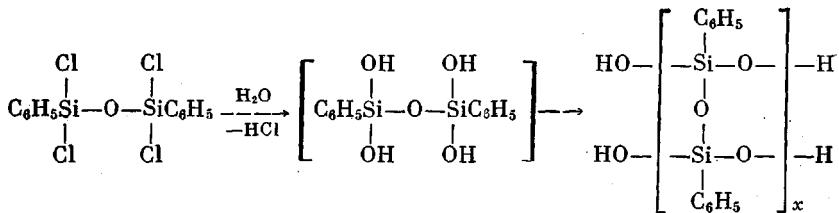


полученные результаты могут быть обобщены следующим образом: 1) увеличение размеров элементарной ячейки полимерной сетки для одного гомологического ряда полимеров или, что то же, увеличение длины цепи между узлами сетки АА, приводит к увеличению гибкости такой структуры и смещает момент образования гель-фракции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

Важное значение при изучении процессов трехмерной поликонденсации имеют также реакции внутримолекулярной циклизации, которые, естественно, будут оказывать воздействие на степень завершенности реакции в точке гелеобразования.

Для изучения этого вопроса представляло интерес исследовать гидролитическую поликонденсацию кремнийорганических олигомеров. Известно, что гидролитическая конденсация полифункциональных мономеров всегда сопровождается внутримолекулярной циклизацией. Нами было проведено изучение процессов образования полиорганосилоксанов пространственного строения из олигомерного 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана и диметилдихлорсилана и исследовано влияние состава и функциональности исходной смеси компонентов на способность системы к гелеобразованию.

Изучение гидролитической конденсации 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана, т. е. тетрафункционального олигомера, показало, что на первой стадии процесса образуются твердые продукты с удельной вязкостью около 0,02 г/дл и содержанием гидроксильных групп до 12%. Это соответствует 51% завершенности реакции. Однако продукт хорошо растворим и его состав соответствует полимеру, образующемуся по следующей схеме:

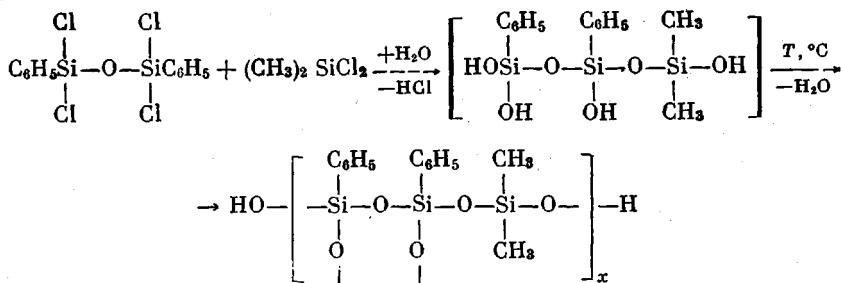


Конденсация продукта, полученного по указанной схеме, при 200° в течение 5 час. или в вакууме 3 мм при 145° в течение 15 час. не приводит к структурированию. При этом содержание гидроксильных групп падает до 0,5%, что соответствует степени завершенности реакции 98%, а полученный полимер сохраняет полную растворимость и не достигает точки гелеобразования. Удельная вязкость полимера близка к 0,05.

Введение в гидролитическую поликонденсацию дифункционального мономера понижает общую функциональность системы, но оказывает отрицательное влияние на реакцию внутримолекулярной циклизации. При этом можно резко изменить способность системы к гелеобразованию.

При исследовании реакции согидролитической конденсации 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с диметилдихлорсиланом найдено, что продукты согидролитической конденсации легко образуют спиртовые нерастворимые полимеры. Так, в результате согидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с диметилдихлорсиланом в мольном соотношении 1 : 1 и последующей конденсации продуктов согидролиза образуется полифенилдиметил-

силоxан, который переходит в нерастворимое состояние при завершенности реакции конденсации на 78% при 145°/3 мм. Реакция может быть представлена схемой



Отсутствие реакций раздельного гидролиза компонентов было доказано путем анализа конечных проэкстрагированных полифенилдиметилсилоxанов.

Исследование гидролитической сконденсации при различных мольных соотношениях 1,3-дифенилтетрахлордисилоxана и диметилдихлорсилана (от 1 : 0,03 до 1 : 2) показало, что существует определенная зависимость между количеством диметилдихлорсилана и скоростями конденсации, структурирования полимеров и физико-механическими свойствами полифенилдиметилсилоxанов.

На рис. 5 приведено изменение удельной вязкости продуктов согидролиза в ходе конденсации, откуда следует, что здесь также наблюдается зависимость скорости нарастания вязкости от соотношения компонентов в продуктах согидролиза. Быстрее всего вязкость полимеров увеличивается в реакциях, где содержание диметилдихлорсилана составляет 0,25 моля (кривая 5). Увеличение или уменьшение содержания диметилдихлорсилана в согидролизате по сравнению с этой величиной приводит к понижению скорости нарастания вязкости полимеров (кривые 6, 7 и 1—4).

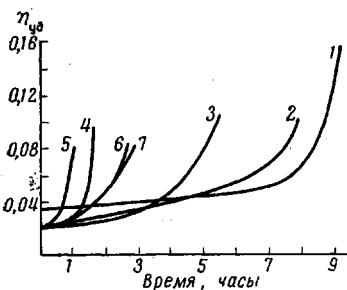


Рис. 5

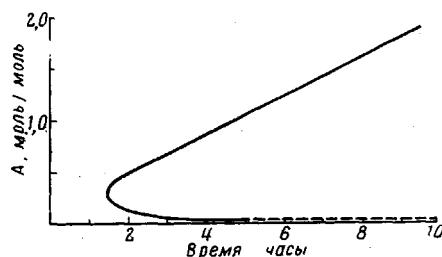


Рис. 6

Рис. 5. Изменение удельной вязкости в ходе конденсации продуктов согидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоxана с диметилдихлорсиланом, взятых в мольных соотношениях 1 : 2 (1), 1 : 1,5 (2), 1 : 1 (3), 1 : 0,5 (4), 1 : 0,25 (5), 1 : 0,06 (6), 1 : 0,03 (7)

Рис. 6 Начало структурирования полимеров (точка гелеобразования) в зависимости от состава продуктов согидролиза. A — количество молей диметилдихлорсилана на 1 моль 1,3-дифенилтетрахлордисилоxана

Во всех случаях характер нарастания вязкости типичен для трехмерной поликонденсации — небольшие скорости в начале реакции и резкое ее возрастание перед точкой гелеобразования.

Характерная особенность этих реакций заключается в том, что введение даже очень небольшого количества дифункционального компонента в согидролиз с тетрафункциональным соединением приводит к резкому изменению способности продуктов согидролиза к межмолекулярным реак-

циям. Как видно из приведенных в табл. 4 данных, конденсация продуктов гидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана проходит на 98% (по содержанию гидроксильных групп), однако конечные продукты конденсации хорошо растворимы. В противоположность этому все полученные продукты согидролиза достигают точки гелеобразования уже при меньшей завершенности конденсации. Согласно полученным результатам (табл. 4), завершенность конденсации продуктов согидролиза по гидроксильным числам в точке гелеобразования не является величиной постоянной, а закономерно возрастает от 76,1 до 89,6% с повышением в согидролизате количества диметилдихлорсилана. Такое изменение критической завер-

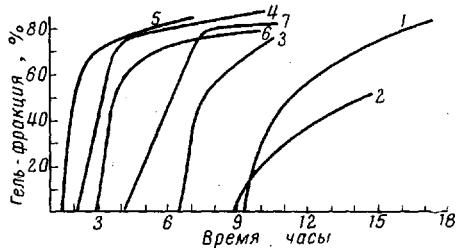


Рис. 7

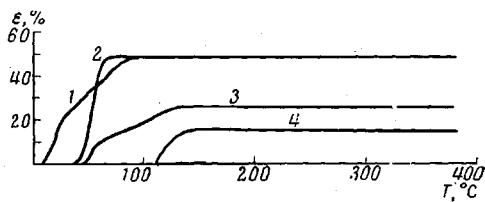


Рис. 8

Рис. 7. Выход гель-фракции в процессе конденсации продуктов согидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с диметилдихлорсиланом, взятых в мольных соотношениях 1:2 (1), 1:1,5 (2), 1:1 (3), 1:0,5 (4), 1:0,25 (5), 1:0,06 (6), 1:0,03 (7)

Рис. 8. Термомеханические кривые полифенилдиметилсилоксанов пространственного строения, полученных гидролитической соконденсацией 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с диметилдихлорсиланом, в мольных соотношениях: 1:2 (1), 1:1,5 (2), 1:1 (3), 1:0,25 (4)

шенностии конденсации является закономерным и согласуется только по общему характеру изменения со среднестатистическими расчетами трехмерной конденсации по Флори [7]. Согласно Флори, критическая завершенность реакции для подобных систем компонентов также должна увеличиваться, но от 34 до 50%. Таким образом, несмотря на одинаковый общий характер изменения критической завершенности реакции, наблюдается значительное расхождение: все найденные значения в 1,5–2 раза больше рассчитанных. Это расхождение можно отнести, в первую очередь, за счет того, что конденсация продуктов согидролиза проходит с понижением функциональности системы в процессе образования полифенилдиметилсилоксанов с циклической структурой в полимерных звеньях. В результате этого для достижения точки гелеобразования конденсация продуктов согидролиза должна протекать глубже.

Согласно Флори, критический коэффициент разветвления для систем, содержащих тетрафункциональную разветвляющую единицу ($f = 4$), равен 0,33. Экспериментальные значения критического коэффициента разветвления в два с лишним раза превосходят теоретически рассчитанные величины. Эти расхождения показывают также, что в исследованных системах значительная доля функциональных групп разветвляющей единицы расходуется не на межмолекулярные связи, приводящие к разветвлению, а на образование циклических структур в полимерных звеньях полифенилдиметилсилоксанов.

На рис. 6 приведена зависимость времени достижения продуктами согидролиза точки гелеобразования от количества диметилдихлорсилана, взятого в согидролиз. Как следует из этих данных, введение в согидролиз 0,03 моля диметилдихлорсилана вызывает гелеобразование полимеров через 4 часа при $145^{\circ}/3$ мм. Увеличение количества диметилдихлорсилана в согидролизате до 0,25 моля повышает способность системы к гелеобразованию — точка гелеобразования отмечена через 1,5 часа. Однако даль-

нейшее увеличение содержания дифункционального компонента до 2 молей понижает способность системы к гелеобразованию, что подтверждается увеличением времени конденсации до точки гелеобразования до 9 час. и большей завершенностью реакции к этому моменту (табл. 4). Это означает, что гидролизаты, содержащие больше 0,25 моля диметилдихлорсилана, начинают вести себя в трехмерной конденсации аналогично известным системам, в которых увеличение содержания дифункционального компонента по отношению к полифункциональному вызывает понижение скорости гелеобразования полимеров и возрастание степени завершенности реакции в этой точке.

Процесс структурирования полифенилдиметилсилоксанов после точки гелеобразования контролировали по выходу гель-фракции. Как видно из рис. 7, скорость структурирования до завершенности реакции на 80—90% по выходу гель-фракции также зависит от состава гидролизата. Наибольшая скорость гелеобразования наблюдается у продуктов согидролиза 0,25 моля диметилдихлорсилана с 1 молем 1,3-дифенилтетрахлорсилоксана (кривая 5). Увеличение количества диметилдихлорсилана от 0,25 до 2 молей понижает скорость гелеобразования полимеров.

На рис. 8 представлены термомеханические свойства конечных полифенилдиметилсилоксанов пространственного строения после удаления из них экстракцией в аппарате Сокслета растворимой фракции. Как следует из этих данных, с изменением состава продуктов согидролиза и понижением содержания диметилсилоксановых звеньев наблюдается сдвиг температуры стеклования T_c полимеров в область более высоких температур и одновременное уменьшение деформации полифенилдиметилсилоксанов. Так, полимеры, согидролизаты которых содержали 2 моля диметилдихлорсилана на моль 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана, имеют $T_c \sim 10^\circ$ и деформацию 50% (кривая 1). Уменьшение содержания диметилдихлорсилана до 1 моля приводит к уменьшению деформации полимеров до 28% и повышению T_c до 45° (кривая 3) и, наконец, полимеры с наименьшим содержанием диметилсилоксановых звеньев характеризуются наименьшей деформацией — 15% и наивысшей T_c — 110° (кривая 4). Эти изменения термомеханических свойств полифенилдиметилсилоксанов соответствуют изменению величины полимерного сегмента, которая уменьшается с повышением содержания в полимере диметилсилоксановых звеньев, что влечет за собой понижение точки стеклования полимеров и увеличение их эластичности.

Согласно точке зрения американских исследователей [8], трехмерная поликонденсация включает в себя следующие стадии: 1) смесь полифункциональных компонентов реагирует, постепенно увеличивая свой молекулярный вес; 2) в определенной точке реакции в смеси компонентов происходит зарождение и первичное образование нерастворимых и не-плавких частиц — микрогелей; 3) количество микрогелей растет, но система сохраняет свойства текучей жидкости; 4) частицы микрогелей, реагируя друг с другом, переводят систему из текучего в твердое состояние.

По мере накопления экспериментального материала по трехмерной поликонденсации становится, однако, очевидным, что предложенная Флори и развитая в работах других авторов теория трехмерной поликонденсации не соответствует получаемым экспериментальным данным. При качественной оценке степени завершенности реакции трехмерной поликонденсации олигомерных соединений в точке гелеобразования, найдено, что экспериментальные данные расходятся с рассчитанными по теории Флори в 2—2,5 раза. Такое расхождение, вероятно, связано с тем, что при статистическом анализе трехмерной поликонденсации в период появления теории не учитывался и, по-видимому, трудно было учесть из-за отсутствия в то время экспериментальных данных ряд факторов, влияющих на процесс гелеобразования.

По нашему мнению, процесс гелеобразования полимеров в трехмерной поликонденсации определяется следующими факторами.

1. Полифункциональность мономеров или олигомеров должна обязательно характеризоваться значениями больше двух; хотя это известное условие является необходимым, оно недостаточно, так как в ряде случаев при глубокой завершенности реакции не образуются спицые макромолекулы из-за внутримолекулярной циклизации.

2. Система полифункциональных компонентов достигает точки гелеобразования после образования определенного количества межмолекулярных связей. По Флори это количество связей легко рассчитать, зная только исходную функциональность системы. Но этого недостаточно. Типичными примерами в этом случае могут служить системы мономеров или олигомеров, не образующих трехмерных неплавких и нерастворимых полимеров: гидролитическая конденсация 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана; гидролитическая поликонденсация фенилтрихлорсилана, где при функциональности, равной трем, и полной завершенности реакции не образуются спицые полимеры, и поликонденсация пиромеллитового диангидрида с диаминами.

Количество межмолекулярных связей, необходимых для начала гелеобразования, зависит от: а) величины функциональности исходной системы компонентов — чем больше функциональность, тем меньше значения критических параметров (при условии отсутствия внутримолекулярной циклизации); б) структуры исходных компонентов, определяющей вероятность межцепной реакции, гибкость и подвижность образующейся трехмерной сетки, а следовательно и глубину конденсации, которую необходимо достичь для перевода системы в гель; в) химической природы полифункциональных соединений, влияющей на критические параметры аналогично; г) условий проведения реакции. Например, разбавление приводит, как правило, к увеличению внутримолекулярной конденсации и к увеличению степени завершенности реакции к моменту гелеобразования.

3. Способность полифункциональных соединений к внутримолекулярным и межмолекулярным реакциям определяет возможность или отсутствие гелеобразования в трехмерной поликонденсации. В ряде случаев, понижая общую полифункциональность системы (например, введением в согидролиз с фенилтрихлорсиланом диметилдихлорсилана), можно препятствовать внутримолекулярной циклизации и направлять процесс в сторону межмолекулярных реакций.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
2. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1964; Авт. свид. № 159989, 1962; Бюлл. изобретений, 1964, № 2, 55.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 837; H. Körnick, D. Delfs, Канад. пат. № 675943, 1963.
4. A. Damusis, Пат. США № 3049513, РЖХим, 15C568П, 1964.
5. D. A. Weyenberg, Пат. США, № 3175993, 1963.
6. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1267; К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, В. И. Троенко, Докл. АН СССР, 185, 327, 1969.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, 1953, p. 351.
8. E. G. Bobalek, E. R. Moore, S. S. Levi, C. C. Lee, J. Appl. Polymer Sci., 8, 625, 1964.

THE THREE DIMENSIONAL POLYCONDENSATION OF SEVERAL OLIGOMERS

K. A. Andrianov, V. N. Emelyanov

Summary

The regularities of three dimensional polycondensation of oligomer ester acids having the general formula $C[CH_2OC(O)(CH_2)_nCOOH]_4$ where $n = 2, 4, 8$ with tertiary or tetrafunctional organosilicon alcohols, glycols and diamines were studied. The formation of polyorganosiloxanes having three dimensional structures from 1,3-diphenyltetra-chlorodisiloxane and dimethyldichlorosilane was investigated. The influence of composition and functionality of components on their capacity to form threedimensional polymer structures and on the physical and mechanical properties of the polymers were studied. The kinetic regularities of polycondensation of polyfunctional compounds during the first stage of the reaction and during the formation of threedimensional macromolecule structures were studied and the rate constants of these reactions were calculated. Some aspects of the theory of gel formation during the threedimensional polycondensation of organic and organosilicon compounds were investigated. Intramolecular cycle formation has a definite influence on threedimensional polycondensation and on the extent of the reaction preceding the beginning of the formation of the threedimensional polymer.
